

**Verfahren zur Bestimmung eines makrokinetischen
Modells für flüssig/flüssig-Reaktionen
aus kalorimetrischen Messungen**

vorgelegt von
Diplomingenieurin
Ursula Friedel Körner
aus Berlin

Von der Fakultät III - Prozesswissenschaften
der Technischen Universität Berlin
zur Erlangung des akademischen Grades
Doktorin der Ingenieurwissenschaften
- Dr.-Ing. -

genehmigte Dissertation

Promotionsausschuss:

Vorsitzender: Prof. Dr. sc. techn. L.-G. Fleischer
Berichter: Prof. Dr.-Ing. J. Steinbach
Berichter: Prof. Dr.-Ing. R. Heinisch

Tag der wissenschaftlichen Aussprache: 23. Juni 2003

Berlin 2004
D83

Meiner Familie

Abstract

In der chemischen Industrie können Betriebsstörungen nur dann sicher beherrscht und das Durchgehen einer Reaktion (Runaway) verhindert werden, wenn für die thermische Auslegung des Reaktors die thermodynamischen und -kinetischen Parameter der ablaufenden chemischen Reaktion bekannt sind und die Verfahrenssicherheit durch Anwendung von allgemeingültigen Sicherheitskriterien sichergestellt wird. Zur Berechnung der Sicherheitskriterien werden bei homogenen (einphasigen) Reaktionen thermodynamische und -kinetische Parameter benötigt, welche üblicherweise durch Auswertung kalorimetrischer Messungen im Batchreaktor unter Einführung des thermischen Umsatzes bestimmt werden. Auf gleiche Weise können auch heterogene (mehrphasige) Reaktionen kalorimetrisch ausgewertet werden, wobei neben den thermodynamischen in diesem Fall die makrokinetischen Parameter erhalten werden. Weil sich die makrokinetische Reaktionsgeschwindigkeit je nach vorliegendem Reaktionsregime in unterschiedlicher Weise aus Mikrokinetik und Stofftransport zusammensetzt, ist die Kenntnis dieser Parameter allein nicht ausreichend, um die Sicherheitskriterien einer heterogenen Reaktion zufrieden stellend zu berechnen. Für ihre Berechnung müssen zum einen die mikrokinetischen Parameter und die den Stofftransport charakterisierenden Einflussparameter bekannt sein; zum anderen muss hierfür sowohl das im Laborreaktor vorhandene Reaktionsregime identifiziert als auch das im Betrieb zu erwartende Regime bestimmt werden.

Als ein erster Schritt auf dem breiten Gebiet der heterogenen Reaktionen wurde im Rahmen der hier vorgestellten Dissertation eine wissenschaftlich begründete Vorgehensweise zur Parameterapproximierung in den verschiedenen Reaktionsregimen für flüssig/flüssig-Reaktionen entwickelt. Auf der Grundlage des für den isothermen flüssig/flüssig-Batchreaktor in gPROMSTM erstellten Simulationsmodells wurde ein Auswertungsverfahren zur Bestimmung der makrokinetischen Einflussparameter entwickelt mit dem die unbekanntene Einflussparameter einfacher irreversibler flüssig/flüssig-Reaktionen 2. Ordnung durch Auswertung systematisch durchgeführter isothermer Batchversuche ermittelt werden können, nachdem das Reaktionsregime als kinetik-, transportkontrolliert oder spontan identifiziert wurde. Anhand der ermittelten makrokinetischen Einflussparameter unter Anwendung der auf flüssig/flüssig-Reaktionen übertragenen Äquivalenten-Isothermen-Zeit-Methode, kann der entsprechende kinetische Ansatz für das kinetik-, das transportkontrollierte oder das spontane Reaktionsregime berechnet werden. Wie anhand der vorliegenden Ergebnisse bezüglich der Rücksimulationen erkennbar ist, stellt die Äquivalente-Isotherme-Zeit-Methode eine gut gebräuchliche Methode zur Ermittlung der makrokinetischen Parameter bei flüssig/flüssig-Reaktionen dar. Bei der Auswertung von Simulations- und Rücksimulationskurven im kinetik- und transportkontrollierten Regime mit dieser Methode wurden Ergebnisse für die makrokinetischen Ansätze und die makrokinetischen Modelle erzielt, die um weniger als 1 % von den Ausgangswerten der Simulationen abweichen. Zudem kann anhand dieser Arbeit der Parameter P^* der das Verhältnis aus Reaktionsgeschwindigkeit und Transportgeschwindigkeit wiedergibt, durch Anwendung der makrokinetischen Modelle ermittelt werden. Nach der Ermittlung weiterer Abhängigkeiten des Parameters von der Rührerdrehzahl bzw. der Phasengrenzfläche und der Temperatur kann der Parameter P^* und zur sicherheitstechnischen Beurteilung von einfachen irreversiblen flüssig/flüssig-Reaktionen zweiter Ordnung herangezogen werden.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Theoretische Grundlagen zum Stofftransport zwischen zwei fluiden Phasen mit chemischer Reaktion	5
2.1	Makrokinetisches Modell des Batchreaktors und Bilanzgleichungen	5
2.1.1	Die dimensionslose Stoffbilanz	6
2.1.2	Makrokinetische Größen	9
2.2	Charakteristische Kenngrößen beim Stofftransport mit chemischer Reaktion	14
2.3	Charakteristische Größen beim Stofftransport	17
2.4	Die verschiedenen Reaktionsregime	19
2.4.1	Kinetikkontrollierte Reaktion	19
2.4.2	Übergangsbereich I	21
2.4.3	Transportkontrollierte Reaktion	21
2.4.4	Übergangsbereich II	22
2.4.5	Spontanreaktion	23
2.5	Stofftransporthypothesen	24
3	Simulationsrechnungen	31
3.1	Modellieren des isothermen flüssig/flüssig-Batchreaktors	31
3.2	Variation von Startwerten	35

4	Vorgehensweise zur Identifikation der Reaktionsregime	43
4.1	Voraussetzungen für die Reaktionen	46
4.2	Erster Schritt: Spontanreaktion?	47
4.3	Zweiter Schritt: Kinetikkontrolliertes Regime?	48
4.4	Dritter Schritt: Übergangsbereiche oder transportkontrollierte Reaktion?	52
4.5	Übergangsbereich I oder II	58
5	Die modifizierte Äquivalente-Isotherme-Zeit-Methode zur Ermittlung makrokinetischer Parameter	59
5.1	Methoden zur thermokinetischen Auswertung	59
5.2	Bestimmung der makrokinetischen Parameter im kinetikkontrollierten Regime	60
5.2.1	Bestimmung der Aktivierungstemperatur	60
5.2.2	Bestimmung weiterer makrokinetischer Parameter	68
5.3	Bestimmung der makrokinetischen Parameter im transportkontrollierten Regime	73
5.3.1	Bestimmung der Aktivierungstemperatur	74
5.3.2	Bestimmung weiterer makrokinetischer Parameter	77
5.4	Rücksimulationen	83
5.4.1	Auswertung im kinetikkontrollierten Regime	83
5.4.2	Auswertung im transportkontrollierten Regime	85
5.4.3	Bewertung	88

6	Ansätze und Modelle	91
6.1	Makrokinetischer Ansatz zur Bestimmung von P (Φ -Verhältnis).....	91
6.2	Makrokinetische Modelle bei Reaktion in kontinuierlicher und in dispenser Phase	96
6.3	Spezieller Ansatz im kinetikkontrollierten Regime.....	104
6.4	Spezieller Ansatz im transportkontrollierten Regime.....	106
6.5	Spezieller Ansatz im spontanen Regime.....	110
7	Zusammenfassung	111
8	Ausblick	115
9	Anhang A: gPROMS-Programm für den isothermen flüssig/flüssig- Batchreaktor	116
10	Anhang B: Wirkung erhöhter Startvariablen im Simulationsmodell	122
11	Symbolverzeichnis	125
12	Literaturverzeichnis	129

Abbildungsverzeichnis

Abb. 1-1:	Makrokinetik, Mikrokinetik und Stofftransport im flüssig/flüssig-Batchreaktor bei einer Reaktion in der dispersen Phase.....	1
Abb. 1-2:	Schematisches Ablaufdiagramm des entwickelten Auswertungsverfahrens.....	3
Abb. 2-1:	Makrokinetisches Modell eines flüssig/flüssig- Batchreaktors	5
Abb. 2-2:	Konzentrationsprofile der Komponenten A und B bei quasi-homogener Reaktion	9
Abb. 2-3:	Hinterlandverhältnis bei Reaktion in kontinuierlicher Phase, $Al_K=1.24$ und $\varepsilon=0.5$	15
Abb. 2-4:	Hinterlandverhältnis bei Reaktion in disperser Phase, $Al_D=1.32$ und $\varepsilon=0.5$	16
Abb. 2-5:	Konzentrationsprofile bei kinetikkontrollierter Reaktion in kontinuierlicher Phase	20
Abb. 2-6:	Konzentrationsprofile bei transportkontrollierter Reaktion in kontinuierlicher Phase.....	21
Abb. 2-7:	Konzentrationsprofile bei Spontanreaktion in kontinuierlicher Phase .	24
Abb. 2-8:	Reaktionsgeschwindigkeit 2. Ordnung in kontinuierlicher Phase für den transportkontrollierten Bereich gemäß verschiedener Stofftransporthypothesen für große Hattazahlen	26
Abb. 2-9:	Reaktionsgeschwindigkeiten 2. Ordnung in kontinuierlicher Phase für das kinetikkontrollierte Regime gemäß verschiedener Stofftransporthypothesen für kleine Hattazahlen.....	28
Abb. 2-10:	Reaktionsgeschwindigkeit 2. Ordnung in kontinuierlicher Phase gemäß verschiedener Stofftransporthypothesen über der Hattazahl bei einem kleinen Hinterlandverhältnis von 5.....	28
Abb. 2-11:	Reaktionsgeschwindigkeit 2. Ordnung in kontinuierlicher Phase gemäß verschiedener Stofftransporthypothesen über der Hattazahl bei einem Hinterlandverhältnis von 100	29
Abb. 3-1:	Fließbild des gPROMS-Programms bei Reaktion in der kontinuierlichen Phase.....	33
Abb. 3-2:	Quasi-homogener Umsatz über der dimensionslosen Zeit bei verschiedenen Temperaturen	35
Abb. 3-3:	Quasi-homogener Umsatz über der dimensionslosen Zeit bei verschiedenen Drehzahlen bei kleinen Hattazahlen.....	36
Abb. 3-4:	Quasi-homogener Umsatz über der dimensionslosen Zeit bei verschiedenen Drehzahlen bei großen Hattazahlen	38

Abb. 3-5:	Quasi-homogene Umsätze über der dimensionslosen Zeit bei steigendem Volumen der kontinuierlichen Phase und konstantem stöchiometrischem Einsatzverhältnis in verschiedenen Reaktionsregimen, $Sh_K=10$	39
Abb. 3-6:	Quasi-homogene Umsätze über der dimensionslosen Zeit bei steigendem Volumen der dispersen Phase und konstantem stöchiometrischem Einsatzverhältnis in verschiedenen Reaktionsregimen, $Sh_K=10$	40
Abb. 3-7:	Auswirkungen bei Erhöhung der in der ersten Spalte stehenden Größen im Simulationsmodell	42
Abb. 4-1:	Ablaufdiagramm zur Identifikation der Reaktionsregime	44
Abb. 4-2:	$X(\theta)$ - und $\Phi_M(X)$ -Kurve für eine spontane Reaktion	47
Abb. 4-3:	Effektive Reaktionsordnung über der Hattazahl bei einer Reaktion 2. Ordnung	48
Abb. 4-4:	$X(\theta)$ -Kurven für eine Reaktion bei verschiedenen Drehzahlen	49
Abb. 4-5:	Faktor $F_{\theta, X=50\%}$ bei verschiedenen Temperaturen für verschiedene Drehzahlpaare über der gemittelten Anfangshattazahl bei niedrigen Sherwoodzahlen	50
Abb. 4-6:	Faktor $F_{\theta, \Xi=50\%}$ bei verschiedenen Temperaturen für verschiedene Drehzahlenpaare über der gemittelten Anfangshattazahl bei hohen Sherwoodzahlen	51
Abb. 4-7:	Abhängigkeit der effektiven Reaktionsgeschwindigkeit von der Temperatur in den vier verschiedenen Reaktionsregimen bei $Sh_K=10$, $Al_K=1.4$, $E_{A\infty K}=11$, $m_A=0.1$	53
Abb. 4-8:	Abhängigkeit der effektiven Reaktionsgeschwindigkeit von der Temperatur in den vier verschiedenen Reaktionsregimen bei $Sh_K=100$, $Al=16$, $E_{A\infty K}=11$, $m_A=0.1$	54
Abb. 4-9:	Effektive Reaktionsgeschwindigkeit bei verschiedenen Rührerdrehzahlen, $E_{A\infty K}=51$, $m_A=0.02$, $\eta=3 \cdot 10^{-4} \text{Ns/m}^2$	55
Abb. 4-10:	Hattafaktor für verschiedene Aktivierungstemperaturen und Prozess-temperaturpaare mit einer Temperaturdifferenz von 20 K	57
Abb. 5-1:	Quasi-homogene Umsätze über der dimensionslosen äquivalenten isothermen Zeit bei verschiedenen Drehzahlen: stark kinetikkontrolliertes Regime (Fall a), kinetikkontrolliertes Regime (Fall b), teilweise im Übergangsbereich I (Fall c), Übergangsbereich I (Fall d), $E/R=12,000K$	63
Abb. 5-2:	Effektive Reaktionsgeschwindigkeit in Abhängigkeit von der Temperatur bei quasi-homogenen Umsätzen von 0, 0.5 und 0.88. Die Pfeile geben den Verlauf der Versuche im ausgewerteten Umsatzauswertebereich von Fall d an	64

Abb. 5-3:	Ergebnisse der Aktivierungstemperatur an den elf Stützstellen für die Fälle a bis d bei niedrigen Sherwoodzahlen	64
Abb. 5-4:	Ergebnisse der Aktivierungstemperatur an den elf Stützstellen für die Fälle e bis h bei hohen Sherwoodzahlen.....	66
Abb. 5-5:	Ermittelte Aktivierungstemperaturen verschiedener Drehzahlen über der Hattazahl bei niedrigen Sherwoodzahlen, im gesamten Umsatzauswertebereich (links), in den letzten 20% des Umsatzauswertebereichs ausgewertet (rechts)	67
Abb. 5-6:	Ermittelte Aktivierungstemperaturen und verschiedenen Drehzahlen über der Hattazahl, die mit dem gesamten Umsatzauswertebereich ermittelt werden (links) und die mit den letzten 20% Umsatz ermittelt werden (rechts)	68
Abb. 5-7:	Effektive dimensionslose Reaktionsgeschwindigkeit über dem quasi-homogenen Umsatz bei verschiedenen Regimen: stark kinetikkontrolliertes Regime (Fall a), kinetikkontrolliertes R. (Fall b), teilweise im Übergangsbereich I (Fall c), Übergangsbereich I (Fall d), $E/R=12000K$, $k_{\infty}=1*10^{12}$ l/mol s, $m_A=0.1$	69
Abb. 5-8:	Ermittelter makrokinetischer Parameter bei verschiedenen Drehzahlen und niedrigen Sherwoodzahlen über der Hattazahl, mit dem gesamten Umsatzauswertebereich ermittelt (links), mit den letzten 20% Umsatz ermittelt (rechts).....	70
Abb. 5-9:	Ermittelter makrokinetischer Parameter bei verschiedenen Drehzahlen und hohen Sherwoodzahlen über der Hattazahl, mit dem gesamten Umsatzauswertebereich ermittelt(links), mit den letzten 20% Umsatz ermittelt (rechts).....	71
Abb. 5-10:	Umgerechneter makrokinetischer Parameter bei verschiedenen Drehzahlen bei niedrigen Sherwoodzahlen über der Hattazahl, mit dem gesamten Umsatzauswertebereich (links), mit den letzten 20% des Umsatzauswertebereiches ermittelt (rechts).....	72
Abb. 5-11:	Umgerechneter makrokinetischer Parameter bei verschiedenen Drehzahlen und hohen Sherwoodzahlen über der Hattazahl, mit dem gesamten Umsatzauswertebereich (links), mit den letzten 20% des Umsatzauswertebereichs ermittelt (rechts).....	72
Abb. 5-12:	Ermittelte effektive Reaktionsordnung bei verschiedenen Drehzahlen, niedrige Sherwoodzahlen (links), hohe Sherwoodzahlen (rechts), über der mittleren Anfangshattazahl.....	73
Abb. 5-13:	Quasi-homogene Umsätze über der dimensionslosen äquivalenten isothermen Zeit bei verschiedenen Drehzahlen: im Übergangsbereich I (Fall i), im transportkontrollierten (Fall j) und im Übergangsbereich II (Fall l) und (Fall l), $E/R=12000K$, $k_{\infty}=1*10^{12}$ l/mol s, $m_A=0.1$	75

Abb. 5-14:	Ermittelte Aktivierungstemperaturen, links bei niedrigen, rechts bei hohen Sherwoodzahlen über der gemittelten Anfangshattazahl, $E/R=6000K$	76
Abb. 5-15:	Ermittelte Aktivierungstemperaturen bei $Sh_K=100$ über der Hattazahl, $E/R=10000K$	77
Abb. 5-16:	Effektive dimensionslose Reaktionsgeschwindigkeit über dem Umsatz bei verschiedenen Regimen: im Übergangsbereich I (Fall a), im transportkontrollierten (Fall b) und im Übergangsbereich II (Fall c) und (Fall d).....	78
Abb. 5-17:	Abweichung der effektiven dimensionslosen Reaktionsgeschwindigkeit über den ermittelten Aktivierungstemperaturen bei $E/R=10,000K$	79
Abb. 5-18:	Ermittelter makrokinetischer Parameter bei verschiedenen Drehzahlen und niedrigen Sherwoodzahlen über der gemittelten Anfangshattazahl	80
Abb. 5-19:	Ermittelter makrokinetischer Parameter bei $Sh_K=100$ und verschiedenen Drehzahlen über der Hattazahl	80
Abb. 5-20:	Ermittelte effektive Reaktionsordnung bei niedrigen Sherwoodzahlen über der Anfangshattazahl	81
Abb. 5-21:	Ermittelte effektive Reaktionsordnung bei hohen Sherwoodzahlen über der gemittelten Anfangshattazahl	82
Abb. 5-22:	Ermittelter makrokinetischer Faktor und ermittelte effektive Reaktionsordnung bei $Sh=100$ über der gemittelten Anfangshattazahl, $m_A=0.01$, $E_{A\infty K}=101$	82
Abb. 5-23:	Quasi-homogene Umsatzkurven über der dimensionslosen Zeit bei niedrigen Hattazahlen, $Sh_K=4.7$. Makrokinetische Parameter: $(E/R)^*=11967K$, $(m_A k_\infty)^*=6.5 \cdot 10^{10} \text{ l/mol s}$, $n_{\text{eff}}=1.99$	83
Abb. 5-24:	Quasi-homogene Umsatzkurven über der dimensionslosen Zeit bei niedrigen Hattazahlen, $Sh_K=5.2$. Makrokinetische Parameter: $(E/R)^*=11711K$, $(m_A k_\infty)^*=3.1 \cdot 10^{10} \text{ l/mol s}$, $n_{\text{eff}}=1.97$	84
Abb. 5-25:	Quasi-homogene Umsatzkurven über der dimensionslosen Zeit bei Anfangshattazahlen zwischen 0.2 und 0.6, $Sh_K=5.9$. Makrokinetische Parameter: $(E/R)^*=10896K$, $(m_A k_\infty)^*=3.1 \cdot 10^9 \text{ l/mol s}$, $n_{\text{eff}}=1.90$	84
Abb. 5-26:	Quasi-homogene Umsatzkurven über der dimensionslosen Zeit im Übergangsbereich I, $Sh_K=7.1$. Makrokinetische Parameter: $(E/R)^*=8485K$, $(m_A k_\infty)^*=3.6 \cdot 10^6 \text{ l/mol s}$, $n_{\text{eff}}=1.67$	85
Abb. 5-27:	Quasi-homogene Umsatzkurven über der dimensionslosen Zeit im Übergangsbereich I, $Sh_K=7.1$. Makrokinetische Parameter: $(E/R)^*=8485K$, $(a m_A \{k_\infty D_A\}^{0.5})^*=5.1 \cdot 10^6$, $n_{\text{eff}}=1.67$	86
Abb. 5-28:	Quasi-homogene Umsatzkurven über der dimensionslosen Zeit überwiegend im transportkontrollierten Regime, $Sh_K=8.1$. Makrokinetische Parameter: $(E/R)^*=5735K$, $(a m_A \{k_\infty D_A\}^{0.5})^*=260$, $n_{\text{eff}}=1.49$	86

Abb. 5-29:	Quasi-homogene Umsatzkurven über der dimensionslosen Zeit im Übergangsbereich II und transportkontrollierten Regime, $Sh_K=9.7$. Makrokinetische Parameter: $(E/R)^*=5135K$, $(a m_A \{k_\infty D_A\}^{0.5})^*=320$, $n_{eff}=1.43$	87
Abb. 5-30:	Quasi-homogene Umsatzkurven über der dimensionslosen Zeit, vollständig im Übergangsbereich II, $Sh_K=10.7$. Makrokinetische Parameter: $(E/R)^*=4645K$, $(a m_A \{k_\infty D_A\}^{0.5})^*=68$, $n_{eff}=1.40$	87
Abb. 5-31:	Quasi-homogene Umsatzkurven über der dimensionslosen Zeit im spontanen Regime und Übergangsbereich II, $Sh_K=12.2$. Makrokinetische Parameter: $(E/R)^*=1567K$, $(a m_A \{k_\infty D_A\}^{0.5})^*=0.022$, $n_{eff}=1.14$	88
Abb. 6-1:	Φ -Verhältnis bei P-Werten zwischen 1000 und 0.001	93
Abb. 6-2:	Φ -Verhältnis einer spontanen Reaktion und von einer anfangs im transportkontrollierten und anschließend im Übergangsbereich I verlaufenden Reaktion bei zwei Reaktionstemperaturen (nach der Auswertung mit der Äquivalenten-Isothermen-Zeit-Methode)	94
Abb. 6-3:	Φ -Verhältnisse einer Reaktion bei verschiedenen Rührerdrehzahlen bei Hattazahlen zwischen 0.5 und 3	95
Abb. 6-4:	Parameter P bei verschiedenen Rührerdrehzahlen und Reaktionstemperaturen bei Reaktion in kontinuierlicher Phase: $E/R=10,000K$, $k_{\infty,K}=1*10^{13}$ l/mol s, $\varepsilon=0.5$, $m_A=0.1$, $\eta=0.02Ns/m^2$, $6<Sh<24$, $D_A=10^{-9}$ m ² /s und $E_{A\infty K}=11$	98
Abb. 6-5:	Parameter P* über der effektiven Damköhlerzahl bei verschiedenen Rührerdrehzahlen bei Reaktion in kontinuierlicher Phase: $E/R=12,000K$, $k_{\infty,K}=1*10^{12}$ l/mol s, $\varepsilon=0.5$, $35<Sh<100$, $E_{A\infty K}=51$	99
Abb. 6-6:	Parameter P* und $m_A Da_K^*$ über der effektiven Damköhlerzahl bei verschiedenen Rührerdrehzahlen bei Reaktion in kontinuierlicher Phase: $E/R=12,000K$, $k_{\infty,K}=1*10^{12}$ l/mol s, $\varepsilon=0.5$, $35<Sh<100$, $E_{A\infty K}=51$	100
Abb. 6-7:	Parameter P* bei verschiedenen Viskositäten mit Reaktion in kontinuierlicher Phase: $\varepsilon=0.5$, $5<Sh<100$, $E_{A\infty K}=11$	101
Abb. 6-8:	Parameter P* bei verschiedenen Diffusionskoeffizienten mit Reaktion in kontinuierlicher Phase: $\varepsilon=0.5$, $Sh=100$, $E_{A\infty K}=21$	102
Abb. 6-9:	Parameter P* bei verschiedenen Nernst'schen Verteilungskoeffizienten mit Reaktion in kontinuierlicher Phase: $\varepsilon=0.5$, $Sh=100$, $11<E_{A\infty K}<1001$	103
Abb. 6-10:	Auswertungsergebnisse bei verschiedenen Rührerdrehzahlen, $Sh_{K,D}=12, 14, 16, 22$, Reaktion in kontinuierlicher Phase (links), Reaktion in disperser Phase (rechts), $\varepsilon=0.5$	104

Abb. 6-11:	Damköhlerfaktoren in Abhängigkeit der mittleren Anfangshattazahl bei verschiedenen Rührerdrehzahlen, niedrige Sherwoodzahlen (links), hohe Sherwoodzahlen (rechts), $\varepsilon=0.5$	105
Abb. 6-12:	Damköhlerfaktoren in Abhängigkeit von der mittleren Anfangshattazahl bei verschiedenen Rührerdrehzahlen bei niedrigen Sherwoodzahlen (links) und bei hohen Sherwoodzahlen (rechts), $\varepsilon=0.5$, $E_{A\infty}=11$	107
Abb. 6-13:	Vorgegebene und ermittelte effektive Damköhlerzahlen	108
Abb. 6-14:	Logarithmische effektive Damköhlerzahlen über der reziproken Temperatur für Simulationen bei $E/R=10000K$, $m_A=0.02$, $E_{A\infty K}=51$, $\varepsilon=0.5$	109

Tabellenverzeichnis

Tab. 2-1:	Verstärkungsfaktoren nach der Film- und der Danckwertschen Penetrationstheorie	12
Tab. 2-2:	Effektive Damköhlerzahl und effektive dimensionslose Reaktionsgeschwindigkeit bei Reaktion 2. Ordnung.....	12
Tab. 2-3:	Hinterlandverhältnisse bei verschiedenen Sherwoodzahlen für Reaktionen	17
Tab. 2-4:	Faktor $f_2(Ha)$ zur Berechnung der Reaktionsgeschwindigkeit in kontinuierlicher Phase bei $c_{AK,Kern}=0$ (transportkontrolliertes R.) gemäß der verschiedenen Stofftransporthypothesen	25
Tab. 2-5:	Faktor $f_2(Ha)$ zur Berechnung der Reaktionsgeschwindigkeit in kontinuierlicher Phase bei $c_{AK,Kern}>0$ (kinetikkontrolliertes R.) gemäß der verschiedenen Stofftransporthypothesen	27
Tab. 2-6:	Übersicht über den Verstärkungsfaktor in den verschiedenen Reaktionsregimen nach der Film- und der Danckwertschen Penetrationstheorie	30
Tab. 3-1:	Grenzwerte der Startvariablen	34
Tab. 3-2:	Grenzwerte von berechneten Variablen.....	34
Tab. 3-3:	Reaktortemperatur, Damköhlerzahl, Hattazahl und	35
Tab. 3-4:	Einige Variablen bei der Drehzahlvariation im Bereich kleiner Hattazahlen	37
Tab. 3-5:	Variation der Drehzahl im spontanen und transportkontrollierten Regime	38
Tab. 3-6:	Variation des Volumens der kontinuierlichen Phase bei konstantem ..	39
Tab. 3-7:	Variation des Volumens der dispersen Phase bei konstantem.....	40
Tab. 5-1:	Startvariablen der vier Fälle a bis d	62
Tab. 5-2:	Startvariablen der vier Fälle e bis h	65
Tab. 5-3:	Startvariablen der vier Fälle i bis j.....	74

1 Einleitung

In der chemischen Industrie können Betriebsstörungen nur dann sicher beherrscht und das Durchgehen einer Reaktion (Runaway) verhindert werden, wenn für die thermische Auslegung des Reaktors die thermodynamischen und -kinetischen Parameter der ablaufenden chemischen Reaktion bekannt sind und die Verfahrenssicherheit durch Anwendung von allgemeingültigen Sicherheitskriterien sichergestellt wird.

Zur Berechnung der Sicherheitskriterien werden bei homogenen (einphasigen) Reaktionen thermodynamische und -kinetische Parameter benötigt, welche üblicherweise durch Auswertung kalorimetrischer Messungen im Batchreaktor unter Einführung des thermischen Umsatzes bestimmt werden¹. Auf gleiche Weise können auch heterogene (mehrphasige) Reaktionen kalorimetrisch ausgewertet werden, wobei neben den thermodynamischen in diesem Fall makrokinetische Parameter erhalten werden. Wie in Abbildung 1-1 am Beispiel einer flüssig/flüssig-Reaktion in der tröpfchenförmigen (dispersen) Phase dargestellt ist, setzt sich die Makrokinetik aus der Kombination von Stofftransport durch die Phasengrenzfläche und der Mikrokinetik zusammen.

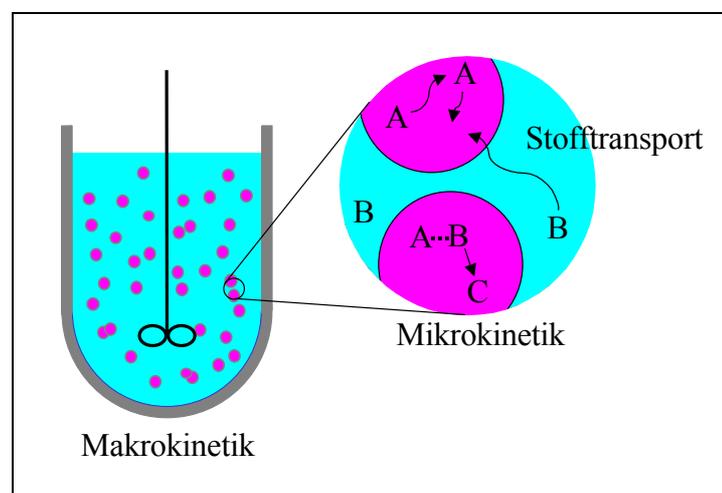


Abb. 1-1: Makrokinetik, Mikrokinetik und Stofftransport im flüssig/flüssig-Batchreaktor bei einer Reaktion in der dispersen Phase

Weil sich die makrokinetische Reaktionsgeschwindigkeit je nach vorliegendem Reaktionsregime in unterschiedlicher Weise aus Mikrokinetik und Stofftransport zusammensetzt, ist die Kenntnis dieser Parameter allein nicht ausreichend, um die Sicherheitskriterien einer heterogenen Reaktion zufrieden stellend zu berechnen. Für ihre Berechnung müssen zum einen die mikrokinetischen Parameter und die den Stofftransport charakte-

risierenden Einflussparameter bekannt sein; zum anderen muss hierfür sowohl das im Laborreaktor vorhandene Reaktionsregime identifiziert als auch das im Betrieb zu erwartende Regime bestimmt werden. Weil die Bestimmung der einzelnen Einflussparameter bei heterogenen Reaktionen sehr zeit- bzw. kostenintensiv ist, bleiben diese meist unbekannt. Bei mehrphasigen Verfahren müssen daher zusätzliche Sicherheitsmaßnahmen eingehalten werden, um die thermische Sicherheit des Verfahrens zu gewährleisten. Bei Kenntnis dieser unbekannt Parameter könnten in einigen Fällen unnötige Sicherheitsmaßnahmen eingespart werden, um das Verfahren thermisch sicher und zugleich wirtschaftlich zu realisieren. Die sicherheitstechnische Analyse von flüssig/flüssig-Semibatchverfahren wurde bereits von Steensma² untersucht, über eine Parameteridentifikation wurde in der Arbeit jedoch keine Angabe gemacht. Die einzelnen Einflussparameter einiger Reaktionen wurden von Zaldivar³, van Woezik und Westertp^{4,5} in mehreren Versuchsreihen bestimmt. Die dabei aufgestellten Simulationsmodelle konnten anhand der ermittelten Parameter verifiziert werden.

Als ein erster Schritt auf dem breiten Gebiet der heterogenen Reaktionen ist die Zielsetzung dieser Arbeit, eine wissenschaftlich begründete Vorgehensweise zur Parameterapproximierung in den verschiedenen Reaktionsregimen für flüssig/flüssig-Reaktionen zu entwickeln. Außerdem sollen auf den ermittelten Einflussparametern basierende makrokinetische Modelle zur sicherheitstechnischen Beurteilung der Reaktionen ausgearbeitet werden. Üblicherweise werden bei der Bestimmung von thermokinischen Parametern zur Gewinnung von Informationen über einen breiten Temperaturbereich isoperibole oder adiabatische Experimente ausgewertet. Bei der Auswertung von heterogenen Reaktionen ist dagegen die Auswertung von isothermen Experimenten sinnvoll, weil hierbei die Temperaturabhängigkeit der den Stofftransport beeinflussenden Parameter - u. a. des Nernstschen Verteilungskoeffizienten und der Diffusionskoeffizienten der Reaktionspartner - vernachlässigt werden kann.

Nach einer Einführung der theoretischen Grundlagen zum Stofftransport zwischen zwei fluiden Phasen, die in Kapitel 2 beschrieben wird, werden die in gPROMSTM erstellten Simulationsmodelle für den isothermen flüssig/flüssig-Batchreaktor in Kapitel 3 vorgestellt. Die ausgearbeiteten Modelle weisen die Besonderheit auf, dass je nach vorliegendem Reaktionsregime die entsprechende Reaktionsgeschwindigkeit der flüssig/flüssig-Reaktion berechnet wird und auf diese Weise auch ein Wechsel des Reaktionsregimes während der Reaktionszeit simuliert werden kann. Anschließend wird das in dieser Arbeit entwickelte Auswertungsverfahren zur Bestimmung der makrokinetischen Einflussparameter beschrieben, dessen schematischer Ablauf in Abbildung 1-2 dargestellt ist. Durch Anwendung des entwickelten Verfahrens können die unbekannt Parameter einfacher irreversibler flüssig/flüssig-Reaktionen 2. Ordnung durch Auswertung systematisch durchgeführter isothermer Batchversuche ermittelt werden, nachdem

das Reaktionsregime unter Anwendung der in Kapitel 4 beschriebenen Unterscheidungsmerkmale als kinetik-, transportkontrolliert oder spontan identifiziert wurde. Liegt die untersuchte Reaktion nicht im Bereich der aufgeführten Reaktionsregime, sondern in den dazwischenliegenden zwei Übergangsbereichen, müssen zur Auswertung der Reaktion die Betriebsparameter entsprechend modifiziert werden, so dass sie in einem der Reaktionsregime stattfindet. Bei kinetik- und transportkontrollierten Reaktionsregimen kann die auf flüssig/flüssig-Reaktionen übertragene Äquivalente-Isotherme-Zeit-Methode, wie in Kapitel 5 beschrieben, angewendet werden. Die auf diese Weise erhaltenen makrokinetischen Parameter werden zur Unterscheidung von den mikrokinetischen Parametern in dieser Arbeit mit einem Stern (*) gekennzeichnet.

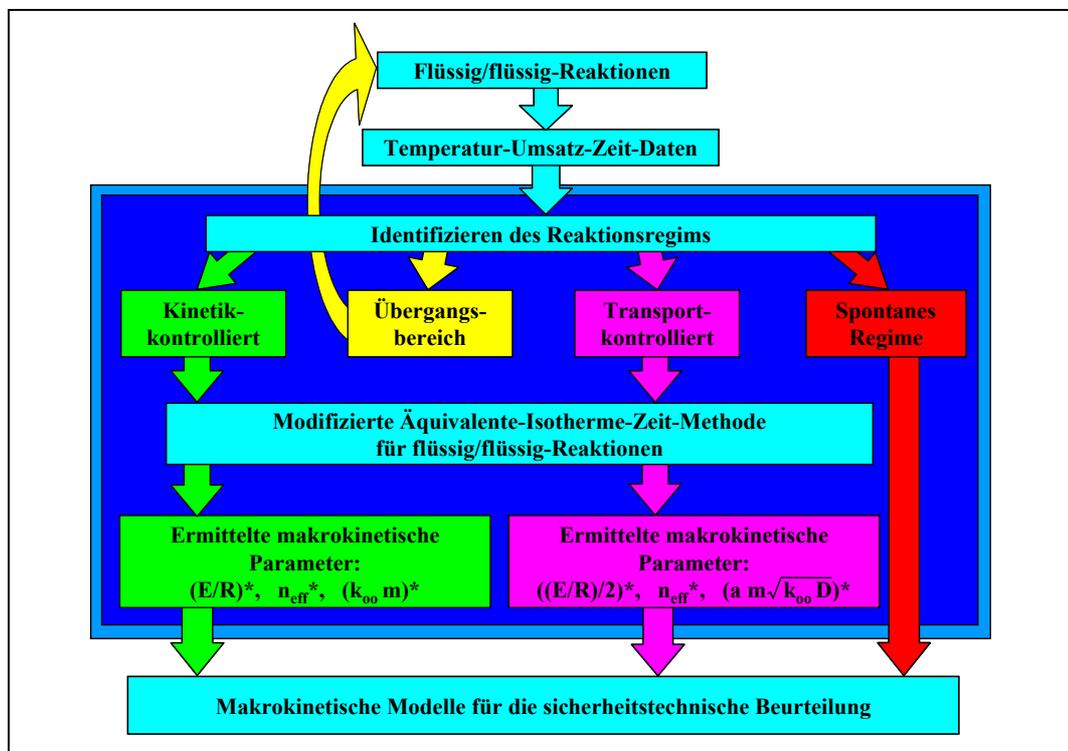


Abb. 1-2: Schematisches Ablaufdiagramm des entwickelten Auswertungsverfahrens

Die mittels der Äquivalenten-Isothermen-Zeit-Methode ermittelten makrokinetischen Parameter entsprechen teilweise den mikrokinetischen Parametern. Im kinetikkontrollierten Regime wird die Aktivierungstemperatur $(E/R)^*$, die effektive Reaktionsordnung n_{eff}^* sowie das Produkt aus Häufigkeitsfaktor und Nernst'schem Verteilungskoeffizienten $(k_{\infty} m)^*$ bestimmt. Liegt ein transportkontrolliertes Regime vor, wird die halbe Aktivierungstemperatur als $(E/R)^*$ und die effektive Reaktionsordnung n_{eff}^* sowie das Produkt aus Häufigkeitsfaktor und mehreren physikalischen Parametern $(a m (k_{\infty} D)^{0.5})^*$ ermittelt.

Anhand der ermittelten makrokinetischen Einflussparameter kann der entsprechende makrokinetische Ansatz für das kinetik-, das transportkontrollierte oder das spontane Reaktionsregime berechnet werden. Die makrokinetischen Ansätze und die Herleitung der makrokinetischen Modelle für Reaktionen in kontinuierlicher und disperser Phase sind in Kapitel 6 beschrieben. Bei Kenntnis der makrokinetischen Parameter im kinetikkontrollierten Regime kann der Parameter P^* zur sicherheitstechnischen Beurteilung gewonnen werden.

2 Theoretische Grundlagen zum Stofftransport zwischen zwei fluiden Phasen mit chemischer Reaktion

In diesem Kapitel werden das in dieser Arbeit verwendete Batchreaktormodell und die zur Charakterisierung der Reaktion und des Stofftransports notwendigen Kenngrößen vorgestellt. Außerdem werden die Grundlagen des Stofftransports für flüssig/flüssig-Reaktionen in den verschiedenen Reaktionsregimen sowie die verwendete Stofftransporthypothese beschrieben. Das hier beschriebene Batchreaktormodell soll dazu dienen ein makrokinetisches Modell für flüssig/flüssig-Reaktionen zu erhalten. Der im Unterkapitel 2.1 diskutierte Parameter P ist hierbei ein wesentlicher Einflussparameter.

2.1 Makrokinetisches Modell des Batchreaktors und Bilanzgleichungen

In dieser Arbeit wird vom Modell des gut durchmischten isothermen flüssig/flüssig-Batchreaktors ausgegangen, in dem folgende einfache irreversible Modellreaktion 2. Ordnung in einer der beiden Phasen abläuft^{*1}:



Es wird angenommen, dass, wie in Abbildung 2-1 gezeigt, die Komponente A sowie das Produkt C in der dispersen Phase (Tröpfchen) und die Komponente B sowie das Produkt D in der kontinuierlichen Phase (umgebende Phase) löslich sind.

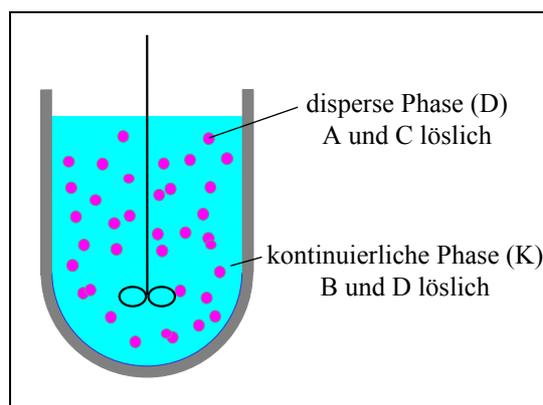


Abb. 2-1: Makrokinetisches Modell eines flüssig/flüssig-Batchreaktors

^{*1} Die verwendeten Abkürzungen sind dem Symbolverzeichnis (Kapitel 11) zu entnehmen.

Weiterhin werden in diesem Modell eine Volumenzunahme sowie eine Phasenumkehr während der Reaktion ausgeschlossen. Das Verhältnis aus dem Volumen der dispersen Phase zum gesamten Reaktorvolumen wird wie folgt definiert:

$$\varepsilon = \frac{V_D}{V_\Sigma} \quad \text{Gl. 2-2}$$

Die spezifische Phasengrenzfläche ist die wichtigste Einflussgröße beim Stofftransport. Sie lässt sich anhand des mittleren Tropfendurchmessers in erster Näherung approximieren:

$$a = \frac{\text{Oberfläche der Tropfen}}{\text{Gesamtvolumen}} = \frac{N\pi d_{\text{TR}}^2}{V_\Sigma} = \frac{6\varepsilon}{d_{\text{TR}}} \quad \text{Gl. 2-3}$$

Ein weiterer bedeutender Einflussparameter ist das Konzentrationsverhältnis der durch die Phasengrenzfläche transportierten Reaktionskomponenten, das als Verteilungskoeffizient bezeichnet wird. Der Verteilungskoeffizient wird für eine Reaktion in der jeweiligen Reaktionsphase so definiert, dass er immer kleiner als eins ist. Für eine Reaktion in der kontinuierlichen Phase wird die Komponente A durch die Phasengrenzfläche (P) transportiert. Es gilt:

$$m_A = \frac{c_{\text{AK,P}}}{c_{\text{AD,P}}} \cong \frac{c_{\text{AK,P}}}{c_{\text{AD}}} \quad \text{Gl. 2-4}$$

Unter der Annahme einer niedrigen Löslichkeit der Komponente A in der kontinuierlichen Phase kann $c_{\text{AD,P}} \cong c_{\text{AD}}$ gesetzt werden. Für eine Reaktion in der dispersen Phase, bei der die Komponente B durch die Phasengrenzfläche transportiert wird, gilt unter der Annahme einer niedrigen Löslichkeit der Komponente B in der dispersen Phase ($c_{\text{BK,P}} \cong c_{\text{BK}}$) entsprechend:

$$m_B = \frac{c_{\text{BD,P}}}{c_{\text{BK,P}}} \cong \frac{c_{\text{BD,P}}}{c_{\text{BK}}} \quad \text{Gl. 2-5}$$

2.1.1 Die dimensionslose Stoffbilanz

In mehrphasigen Systemen hängt die Reaktionsgeschwindigkeit in der Reaktionsphase von den dort herrschenden Konzentrationen bzw. dem zugehörigen relativen Umsatz X' ab. Der relative Umsatz ist das Verhältnis von tatsächlichem Umsatz zu dem bei einseitiger Reaktion maximal möglichen Umsatz. Sofern nur eine Reaktion abläuft, kann als

Bezugsgröße der Umsatz der Unterschusskomponente A betrachtet werden, da dieser einen maximalen Umsatzwert von 1 annimmt. Die Umsätze der anderen Reaktionskomponenten lassen sich aus dem relativen Umsatz der Unterschusskomponente A berechnen. Die Werte des relativen Umsatzes sind jedoch zunächst nicht bekannt bzw. nur analytisch zugänglich. Ersatzweise wird zu seiner Bestimmung bei thermokinetischen Auswertungen der thermische Umsatz herangezogen:

$$X_{\text{thermisch}} = \frac{\int_0^t \dot{Q}_{\text{chem}} dt}{t(X=1) \int_0^t \dot{Q}_{\text{chem}} dt} \quad \text{Gl. 2-6}$$

Für den Fall, dass Mischungseffekte, Phasenänderungen sowie die eingetragene thermische Energie durch den Rührer u. ä. vernachlässigbar sowie Simultanreaktionen weitgehend ausgeschlossen sind, stimmen thermischer und relativer Umsatz überein. Für diesen Fall kann durch die Einführung des thermischen Umsatzes auch bei mehrphasigen Reaktionen auf aufwendige Konzentrationsmessungen zur Bestimmung des quasi-homogenen Umsatzes verzichtet werden.

Indem eine Modellreduktion vorgenommen wird, können die für einphasige Systeme bestehenden Regeln der Kalorimetrie auf mehrphasige Systeme übertragen werden, so dass der thermische Umsatz auch bei heterogenen Systemen als Basis für die thermokinetische Auswertung herangezogen werden kann. Bei der Modellreduktion wird die in der Reaktionsphase ablaufende Reaktion formal durch eine scheinbar einphasig verlaufende Reaktion im gesamten Reaktorvolumen V_{Σ} ersetzt und auf diese Weise der flüssig/flüssig-Batchreaktor als quasi-einphasiger Batchreaktor angesehen. Im quasi-einphasigen Ersatzsystem ist der makrokinetische Umsatz X zu beobachten. Dieser ist

- vom relativen Umsatz X' verschieden, wenn die Transportgeschwindigkeit im Vergleich zur mikrokinetischen Umsatzgeschwindigkeit langsam ist und
- gleich X' , wenn die Transportgeschwindigkeit vergleichsweise schneller ist.

Für das quasi-einphasige Modell lässt sich die makrokinetische Stoffbilanz in folgende zum einphasigen System analoge Formulierung bringen:

$$\frac{dX}{d\theta} = Da_{\text{eff}} \Phi_M(X) \quad \text{Gl. 2-7}$$

Der quasi-einphasige Umsatz der Unterschuskomponente A lässt sich wie folgt berechnen:

$$X = \frac{n_{A0} - n_A}{n_{A0}} \quad \text{Gl. 2-8}$$

Zur Bestimmung des quasi-homogenen Umsatzes der Komponente B kann folgende Gleichung verwendet werden

$$X_B = \lambda X \quad \text{Gl. 2-9}$$

wobei λ das stöchiometrische Einsatzverhältnis ist, welches wie folgt ermittelt werden kann:

$$\lambda = \frac{v_B n_{A0}}{v_A n_{B0}} \quad \text{Gl. 2-10}$$

Weitere in der dimensionslosen Stoffbilanz verwendete Größen sind die dimensionslose Zeit

$$\theta = \frac{t}{\tau_R} \quad \text{Gl. 2-11}$$

die auf das gesamte Reaktorvolumen bezogene Damköhlerzahl, die im quasi-einphasigen System dem makrokinetischen Effektivwert entspricht und deshalb als effektive Damköhlerzahl bezeichnet wird

$$Da_{\text{eff}} = \frac{(-v_A) r_{M0} \tau_R}{c_{A0\Sigma}} \quad \text{Gl. 2-12}$$

und die effektive dimensionslose Reaktionsgeschwindigkeit im gesamten Reaktorvolumen, welche auch als makrokinetische dimensionslose Reaktionsgeschwindigkeit bezeichnet wird

$$\Phi_M(X) = \frac{r_M}{r_{M0}} \quad \text{Gl. 2-13}$$

Die makrokinetische dimensionslose Reaktionsgeschwindigkeit ist die auf die makrokinetische Anfangsreaktionsgeschwindigkeit zum Zeitpunkt $t=0$ bezogene makrokinetische Reaktionsgeschwindigkeit.

Die Integration der Stoffbilanz (Gl. 2-7) ergibt für den quasi-einphasigen Batchreaktor folgende Lösung:

$$Da_{\text{eff}} = \int_0^{X_e} \frac{dX}{\Phi_M(X)} . \quad \text{Gl. 2-14}$$

2.1.2 Makrokinetische Größen

Zur Bestimmung der makrokinetischen Reaktionsgeschwindigkeit bei der flüssig/flüssig-Reaktion wird der Gleichgewichtszustand zwischen Transport- und Reaktionsstrom an der Phasengrenzfläche mit dem Transportwiderstand in der Reaktionsphase betrachtet. Beispielhaft sind in Abbildung 2-2 die Konzentrationsprofile der Komponenten A und B bei einer Reaktion in der kontinuierlichen Phase mit einem Verteilungskoeffizienten von $m_A = 0.2$ angegeben.

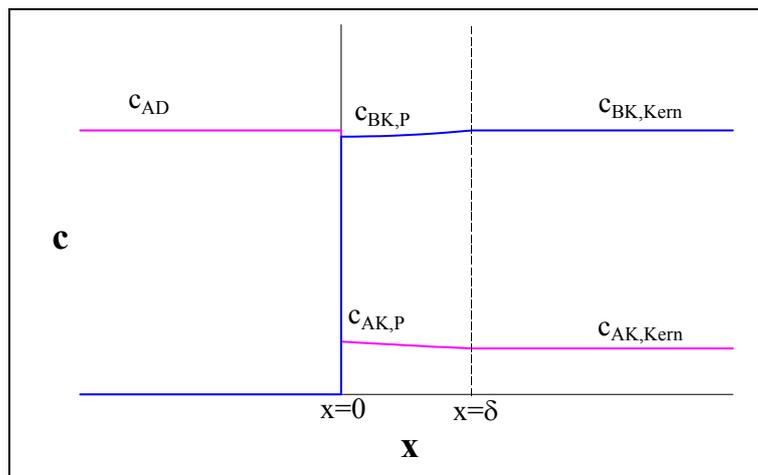


Abb. 2-2: Konzentrationsprofile der Komponenten A und B bei quasi-homogener Reaktion

Für den molaren Stoffstrom der Komponenten A durch die Phasengrenzfläche kann geschrieben werden:

$$\dot{n}_A = a \beta_K (c_{AK,P} - c_{AK}) . \quad \text{Gl. 2-15}$$

Liegt der Gleichgewichtszustand vor, so kann der Transportstrom dem Reaktionsstrom, der sogenannten Reaktionsgeschwindigkeit in der kontinuierlichen Phase

$$r_K = k_K c_{AK} c_{BK} \quad \text{Gl. 2-16}$$

gleichgesetzt werden. Hieraus lässt sich folgende Beziehung für die Konzentration der Komponente A in der Reaktionsphase berechnen:

$$c_{AK} = \frac{a \beta_K}{((-v_A) k_K c_{BK} + a \beta_K)} c_{AK,P} \quad \text{Gl. 2-17}$$

Auf diese Weise kann die unbekannte Konzentration der Komponente A in der Reaktionsphase durch die Konzentration an der Phasengrenzfläche ersetzt werden. Indem $c_{AK,P}$ mittels Gleichung 2-4 ersetzt und der Parameter P eingeführt wird, kann die Gleichung 2-17 in folgende Form überführt werden:

$$c_{AK} = \frac{c_{AD} m_A}{1 + P(1 - \lambda X)} \quad \text{Gl. 2-18}$$

Der Parameter P entspricht dem Verhältnis aus Reaktions- und Transportgeschwindigkeit und ist definiert:

$$P = \frac{(-v_A) k_K c_{B0K}}{a \beta_K} \quad \text{Gl. 2-19}$$

Die Reaktionsgeschwindigkeit in der kontinuierlichen Phase berechnet sich demnach wie folgt:

$$r_K = \frac{k_K m_A c_{AD} c_{BK}}{1 + P(1 - \lambda X)} \quad \text{Gl. 2-20}$$

Durch Betrachtung des Parameters P in obiger Gleichung lassen sich verschiedene Lösungen für die Reaktionsgeschwindigkeit in kontinuierlicher Phase herleiten. Für $P \ll 1$, d. h. bei großer Transportgeschwindigkeit im Vergleich zur mikrokinetischen Umsatzgeschwindigkeit ergibt sich eine Gleichung für die Reaktionsgeschwindigkeit in kontinuierlicher Phase, die oft als Näherungsgleichung bei Reaktionen im langsamen (kinetikkontrollierten) Regime verwendet wird:

$$r_K = k_K m_A c_{AD} c_{BK} \quad \text{Gl. 2-21}$$

Für $P \gg 1$, d. h. bei größerer mikrokinetischer Umsatzgeschwindigkeit im Vergleich zur Transportgeschwindigkeit der Komponente A, ergibt sich wenn $v_A = -1$ gesetzt wird:

$$r_K = a \beta_K m_A c_{AD} \quad \text{Gl. 2-22}$$

An dieser Stelle muss jedoch beachtet werden, dass die hergeleitete Gleichung für die Reaktionsgeschwindigkeit in kontinuierlicher Phase (Gl. 2-20) auf einer Bilanz von Stoff- und Reaktionsstrom basiert, bei der die Konzentration in der Komponente A im Kern der Reaktionsphase ungleich Null ist, was bei schnellen bzw. transportkontrollierten Reaktionen nicht der Fall ist. Hier führt die Konzentrationsverarmung von A in der Grenzschicht zu einem steileren Konzentrationsgradienten an der Phasengrenzfläche. Damit wird der Stoffübergang formal um den Faktor E_{AK} beschleunigt, so dass sich für diesen Fall die Reaktionsgeschwindigkeit in kontinuierlicher Phase berechnet:

$$r_K = a \beta_K m_A c_{AD} E_{AK} \quad \text{Gl. 2-23}$$

Näherungsweise entspricht bei schneller Reaktion der Verstärkungsfaktor E_{AK} der Hatta-Zahl (Einführung siehe Kap. 2.2, Gl.2-33). Die Näherungsgleichung für schnelle bzw. transportkontrollierte Reaktionen lautet daher:

$$r_K = a \beta_K m_A c_{AD} Ha_K \quad \text{Gl. 2-24}$$

Die Steigerung der makrokinetischen Umsatzgeschwindigkeit kann jedoch nur bis zu einem Maximalwert, dem maximalen Verstärkungsfaktor $E_{A\infty}$ (siehe Gl. 2-35), erfolgen. In diesem Fall liegt eine sogenannte spontane Reaktion vor, wobei die Reaktion sehr schnell ist und die Diffusionsgeschwindigkeiten der Komponenten A und B Einfluss auf die makrokinetische Umsatzgeschwindigkeit haben. Die Gleichung bei Reaktion im spontanen Regime lautet:

$$r_K = a \beta_K m_A c_{AD} E_{A\infty K} \quad \text{Gl. 2-25}$$

In der nachfolgenden Tabelle 2-1 wird eine Übersicht über die Zahlenwerte des Verstärkungsfaktors nach der Film- und der Penetrationstheorie in den verschiedenen Reaktionsregimen gegeben. Die Lösungen für die zwischen den Regimen liegenden Übergangsbereiche I und II sind in der ausführlichen Übersicht über den Verstärkungsfaktor (Tabelle 2-6, Kapitel 2-6) aufgeführt.

Tab. 2-1: Verstärkungsfaktoren nach der Film- und der Danckwertschen Penetrationstheorie

Reaktionsregime	Ha_K	$E_{AK, \text{Filmtheorie}}$	$E_{AK, \text{Penetrationstheorie}}$
Kinetikkontrolliert (langsam) $P \ll 1$	$Ha_K < 0.3$	1 (Näherung)	
Transportkontrolliert (schnell) $P \gg 1$	$(E_{A \infty K} - 1) \gg Ha_K > 2$	Ha_K (Näherung)	
Spontan $P \gg 1$	$(E_{A \infty K} - 1) \ll Ha_K > 2$	$E_{A_{00K}, \text{Film}}$	$E_{A_{00K}, \text{Film}} \sqrt{\frac{D_A}{D_B}}$

Die oben beschriebenen Gleichungen für die Reaktionsgeschwindigkeit in kontinuierlicher Phase können auf Reaktionen in der dispersen Phase übertragen werden, wenn die Indizes K durch D, A durch B und B durch A ersetzt werden.

Zur Berechnung der makrokinetischen Reaktionsgeschwindigkeit aus den Reaktionsgeschwindigkeiten in der Reaktionsphase sind folgende Gleichungen zu verwenden:

$$r_M = r_K (1 - \varepsilon) = r_D \varepsilon \quad \text{Gl. 2-26, Gl. 2-27}$$

Werden die makrokinetischen Reaktionsgeschwindigkeiten in die Gleichung für die effektive Damköhlerzahl (Gl. 2-12) eingesetzt, ergeben sich folgende Gleichungen für die effektive Damköhlerzahl und effektive dimensionslose Reaktionsgeschwindigkeit (siehe Tabelle 2-2).

Tab. 2-2: Effektive Damköhlerzahl und effektive dimensionslose Reaktionsgeschwindigkeit bei Reaktion 2. Ordnung

Reaktionsphase	Da_{eff}	$\Phi_M(X)$	P
Kontinuierliche Phase	$\frac{(-v_A)(1-\varepsilon)k_K m_A c_{B0K} E_{AK} \tau_R}{(1+P) \varepsilon}$	$\frac{(1-X)(1-\lambda X)(1+P)}{1+P(1-\lambda X)}$	$\frac{(-v_A) k_K c_{B0K}}{a \beta_K}$
Disperse Phase	$\frac{(-v_A)k_D m_B c_{B0K} E_{AD} \tau_R}{(1+P)}$	$\frac{(1-X)(1-\lambda X)(1+P)}{1+P(1-X)}$	$\frac{(-v_B) k_D c_{A0D}}{a \beta_D}$

Für spätere Betrachtungen ist es sinnvoll die mikrokinetische Damköhlerzahl zu definieren, bei der eine Reaktion in der Reaktionsphase ohne Transportlimitierung der diffundierenden Komponente betrachtet wird, d. h. beide Edukte sind vollständig in der Reaktionsphase gelöst. Die mikrokinetische Damköhlerzahl 2. Ordnung für eine Reaktion in der kontinuierlichen Phase lautet:

$$Da_K = (-v_A) k_K c_{B0K} \tau_R \quad \text{Gl. 2-28}$$

Für eine Reaktion in der dispersen Phase ergibt sich die mikrokinetische Damköhlerzahl:

$$Da_D = (-v_A) k_D c_{B0K} \tau_R \quad \text{Gl. 2-29}$$

Weil der Parameter P bei der Aufstellung eines makrokinetischen Modells eine wesentliche Rolle spielt, soll hier folgende Gleichung zur Veranschaulichung des Parameters diskutiert werden, die durch Umformung der Gleichung für die effektive dimensionslose Reaktionsgeschwindigkeit (siehe Tabelle 2-2) gewonnen werden kann und den Zusammenhang zwischen Makro- und Mikrokinetik für alle Werte von P wiedergibt:

$$\frac{1+P}{\Phi_M(X)} = \frac{1}{\Phi(X)} + \frac{P}{(1-X)} \quad \text{Gl. 2-30}$$

Hierbei entspricht $1+P$ bezogen auf die effektive dimensionslose Reaktionsgeschwindigkeit (Makrokinetik) der Summe aus der reziproken mikrokinetischen dimensionslosen Reaktionsgeschwindigkeit (Mikrokinetik) sowie dem Quotienten aus P und der dimensionslosen Reaktionsgeschwindigkeit bei maximalem Stofftransport. Wird die Gleichung 2-30 bei sehr kleinen Werten von P betrachtet ($P \ll 0$), so ergibt sich folgende Lösung:

$$\frac{1}{\Phi_M(X)} = \frac{1}{\Phi(X)} \quad \text{Gl. 2-31}$$

Demnach hat bei sehr kleinen Werten von P die mikrokinetische Reaktionsgeschwindigkeit einen entscheidenden Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit. Die effektive dimensionslose Reaktionsgeschwindigkeit entspricht der mikrokinetischen dimensionslosen Reaktionsgeschwindigkeit, welches im kinetikkontrollierten Regime der Fall ist.

Wird die Gleichung 2-30 bei sehr großen Werten von P betrachtet ($P \gg 0$), so ergibt sich folgende Lösung:

$$\frac{1}{\Phi_M(X)} = \frac{1}{(1-X)} \quad \text{Gl. 2-32}$$

Bei sehr großen Werten von P entspricht die effektive dimensionslose Reaktionsgeschwindigkeit dem Ansatz für die effektive dimensionslose Reaktionsgeschwindigkeit bei spontaner Reaktion.

Der dimensionslose Parameter P, der das Verhältnis von Reaktions- und Transportgeschwindigkeit wiedergibt, kann zur Aufstellung eines makrokinetischen Modells dienen, weil sein Wertebereich alle Reaktionen vom kinetikkontrollierten bis zum spontanen Regime abdeckt.

2.2 Charakteristische Kenngrößen beim Stofftransport mit chemischer Reaktion

Im Folgenden sollen einige Größen eingeführt werden, die bei exakter Modellierung von Bedeutung sind.

Der wichtigste Parameter zur Beurteilung des Stofftransports mit chemischer Reaktion ist die Hattazahl. Sie beschreibt das Verhältnis von Reaktions- zu Diffusionsgeschwindigkeit und dient deshalb zum Unterscheiden der einzelnen Reaktionsbereiche. Ihre Definition für eine Reaktion 2. Ordnung in der kontinuierlichen Phase lautet:

$$\text{Ha}_K = \frac{\sqrt{(-v_A) k_K c_{BK} D_A}}{\beta_K} \quad \text{Gl. 2-33}$$

Entsprechend gilt für eine Reaktion in der dispersen Phase:

$$\text{Ha}_D = \frac{\sqrt{(-v_B) k_D c_{AD} D_B}}{\beta_D} \quad \text{Gl. 2-34}$$

Ein weiterer wichtiger Parameter ist der maximale Verstärkungsfaktor, der zur Berechnung der Reaktionsgeschwindigkeit in der Reaktionsphase für den Spezialfall einer sehr schnellen Reaktion mit vergleichbar langsamem Stofftransport beider Reaktionspartner dient, welches in dieser Arbeit als spontanes Regime bezeichnet wird. Er ist ein Maß für den maximal möglichen Stofftransport durch die Phasengrenzfläche und gibt das Verhältnis von Stofftransport mit Reaktion zu Stofftransport ohne Reaktion wieder. Bei der

Anwendung der Dankwertischen Penetrationstheorie als Stofftransporthypothese (siehe Kapitel 2.4.6) wird er wie folgt bei der Reaktion in kontinuierlicher Phase berechnet:

$$E_{A\infty K} = 1 + \frac{v_A D_B c_{BK}}{v_B D_A c_{AD} m_A} \sqrt{\frac{D_A}{D_B}} \quad \text{Gl. 2-35}$$

Entsprechend ist für eine Reaktion in der dispersen Phase:

$$E_{A\infty D} = 1 + \frac{v_B D_A c_{AD}}{v_A D_B c_{BK} m_B} \sqrt{\frac{D_B}{D_A}} \quad \text{Gl. 2-36}$$

Zur Charakterisierung von mehrphasigen Reaktionen spielt das Hinterlandverhältnis Al_K eine wichtige Rolle. Es beschreibt das Volumenverhältnis der Reaktionsphase zur Reaktionsgrenzschicht und lässt sich wie folgt berechnen:

$$Al_K = \frac{V_K}{V_{GS,K}} = \frac{(1-\varepsilon)n \frac{\pi}{6} d_{TR}^3}{\varepsilon n \frac{\pi}{6} \left(\left(d_{TR} + 2 \frac{D_A}{\beta_K} \right)^3 - d_{TR}^3 \right)} = \frac{(1-\varepsilon)}{\varepsilon \left(\left(1 + 2 \frac{D_A}{\beta_K d_{TR}} \right)^3 - 1 \right)} \quad \text{Gl. 2-37}$$

Für eine Reaktion in der kontinuierlichen Phase mit einem Hinterlandverhältnis $Al_K=1.24$ sind die Volumenverhältnisse in Abbildung 2-3 dargestellt.

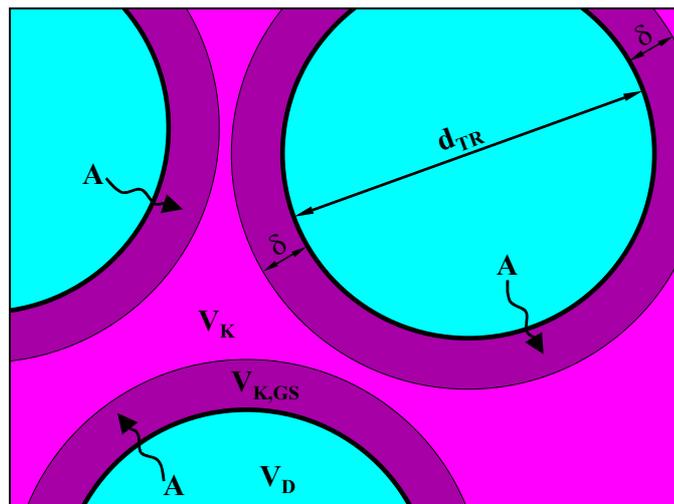


Abb. 2-3: Hinterlandverhältnis bei Reaktion in kontinuierlicher Phase, $Al_K=1.24$ und $\varepsilon=0.5$

Für eine Reaktion in der dispersen Phase lässt sich das Hinterlandverhältnis wie folgt berechnen:

$$Al_D = \frac{V_D}{V_{GS,D}} = \frac{n \frac{\pi}{6} d_{TR}^3}{n \frac{\pi}{6} \left(d_{TR}^3 - \left(d_{TR} - 2 \frac{D_B}{\beta_D} \right)^3 \right)} = \frac{1}{\left(1 - \left(1 - 2 \frac{D_B}{\beta_D d_{TR}} \right)^3 \right)} \quad \text{Gl. 2-38}$$

Für eine Reaktion in der dispersen Phase mit einem Hinterlandverhältnis $Al_D=1.32$ sind die Volumenverhältnisse in Abbildung 2-4 dargestellt.

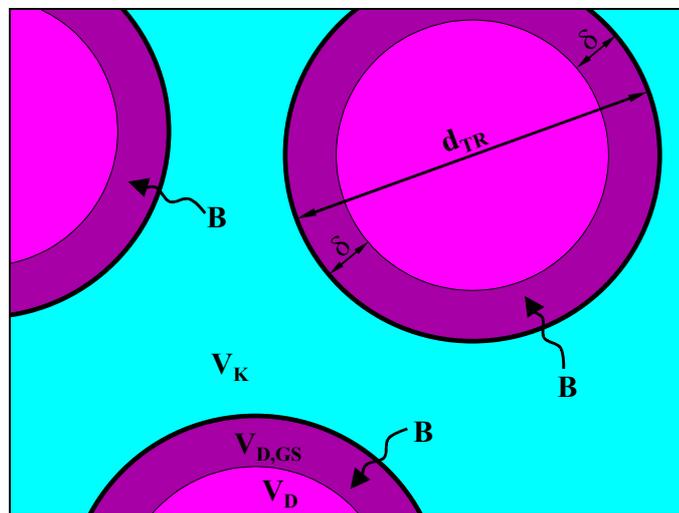


Abb. 2-4: Hinterlandverhältnis bei Reaktion in disperser Phase, $Al_D=1.32$ und $\varepsilon=0.5$

Das Hinterlandverhältnis ist seiner Definition gemäß immer größer als eins. Ist es bekannt, so kann die Reaktionsführung wie folgt beurteilt werden: Bei kleinem Hinterlandverhältnis ($Al \approx 1$) nimmt das Grenzschichtvolumen einen großen Teil der Reaktionsphase ein, so dass eine Vergrößerung des Volumens der Reaktionsphase einen besseren Umsatz zur Folge hat. Im Fall des großen Hinterlandverhältnisses ($Al \gg 1$) ist das Volumen, welches nicht an der Reaktion beteiligt ist, im Vergleich zum Grenzschichtvolumen groß, weswegen in diesem Fall nur eine Vergrößerung der Phasengrenzfläche - beispielsweise durch eine Erhöhung der Rührerdrehzahl - den Umsatz verbessern kann.

Bei genauer Betrachtung der Gleichungen für die Hinterlandverhältnisse (Gl. 2-37, 2-38) ist erkennbar, dass im Nenner der Gleichungen die Sherwoodzahl enthalten ist, welche erst im Kapitel 2.3 als Gleichung 2-39 eingeführt wird. In Tabelle 2-3 ist eine Übersicht über die Hinterlandverhältnisse für Reaktionen in kontinuierlicher und disperser Phase bei verschiedenen Sherwoodzahlen gegeben. Im Fall der Reaktion in kontinuierlicher Phase spielt das Volumenverhältnis zur Berechnung des Hinterlandverhältnisses eine Rolle, weshalb dafür auch der Volumenverhältnis in der Tabelle variiert wird.

Tab. 2-3: Hinterlandverhältnisse bei verschiedenen Sherwoodzahlen für Reaktionen in kontinuierlicher und disperser Phase

Sh_K	2	4	8	10	20	30	40	50	80	100	200
$Al_K, \varepsilon=0.1$	0.71	2.1	5.2	6.9	15	23	32	40	65	82	165
$Al_K, \varepsilon=0.5$	0.14	0.42	1.0	1.4	3.0	4.7	6.3	8.0	13	16	33
$Al_K, \varepsilon=2.5$	0.03	0.08	0.2	0.3	0.6	0.9	1.3	1.6	2.6	3.3	6.6
Sh_D	2	4	8	10	20	30	40	50	80	100	200
Al_D	1	1.1	1.7	2.0	3.7	5.3	7.0	8.7	14	17	34

2.3 Charakteristische Größen beim Stofftransport

Die wichtigste Kennzahl, die den Stofftransport durch die Phasengrenzfläche zwischen zwei fluiden Phasen beschreibt, ist die Sherwoodzahl

$$Sh_{K(D)} = \frac{\beta_{K(D)} d_{TR}}{D_{A(B)}} \quad \text{Gl. 2-39}$$

Für den instationären Stofftransport wurden von Brauer⁶ Sherwoodzahlen zwischen 2 und 200 in Abhängigkeit von der Fourierzahl experimentell ermittelt. Die Fourierzahl stellt die dimensionslose Zeit bei Stofftransportvorgängen dar und kann wie folgt berechnet werden:

$$Fo = \frac{4 t D}{d_{TR}^2} \quad \text{Gl. 2-40}$$

Gemäß der ermittelten Abhängigkeit tritt eine Sherwoodzahl von 100 bei einer Fourierzahl von $4 \cdot 10^{-4}$ auf. Wird ein sehr großer Tropfendurchmesser von $d_{TR}=0.01\text{m}$ und ein sehr kleiner Diffusionskoeffizient von $D=10^{-10}\text{m}^2/\text{s}$ in die obige Gleichung für die Fourierzahl eingesetzt, so ergibt sich eine Zeit von 100 Sekunden, nach der spätestens eine

Sherwoodzahl von 100 vorliegt. Im Normalfall liegt diese Zeit unter einer Sekunde. In der Arbeit von Zaldivar³ wurden Simulationen im transportkontrollierten Regime gemäß einer Korrelation von Kronig und Brink⁷ mit einer Sherwoodzahl von 17.9 verifiziert.

Die Weberzahl stellt das Verhältnis aus Dispergierkraft und Grenzflächenkraft dar. Sie dient zur Beschreibung gerührter flüssig/flüssig-Systeme und gehört zu den Kennzahlen, die nach dem Konzept der Ähnlichkeitstheorie bei der Maßstabsübertragung im geometrisch ähnlichen System konstant gehalten werden sollen:

$$We = \frac{\rho \cdot n_R^2 \cdot d_R^3}{\sigma} \quad \text{Gl. 2-41}$$

Zur Berechnung des mittleren Tropfendurchmessers wird üblicherweise der Sauterdurchmesser herangezogen, der mittels diverser empirisch ermittelter Ansätze, die von Ritter und Kraume⁸ zusammengefasst wurden, berechnet werden kann. Gemäß der Gleichungen ist der Sauterdurchmesser proportional zum Rührerdurchmesser, zur Weberzahl und zu zwei weiteren Faktoren, von denen einer vom Volumenverhältnis abhängig ist:

$$d_{TR} = d_R \cdot We^x \cdot F_1(\varepsilon) \cdot F_2 \quad \text{Gl. 2-42}$$

Die meisten Autoren ermittelten zwar unterschiedliche Faktoren $F_1(\varepsilon)$ und F_2 , jedoch überwiegend den gleichen Exponenten der Weberzahl von -0.6 (in obiger Gleichung als x bezeichnet). Nach Ritter und Kraume⁸ trifft dies weitgehend für koaleszenzgehemmte Systeme zu, allerdings wurden für koaleszierende Systeme bei Volumenverhältnissen von 0.05 bis 0.5 Exponenten von -0.6 bis -0.2 ermittelt. Bei koaleszierenden Systemen sollte demnach der Weberexponent von -0.6 nur bei niedrigen Volumenverhältnissen angesetzt werden.

Zur Berechnung des mittleren Tropfendurchmessers wird in dieser Arbeit die gebräuchliche Gleichung nach Coulaloglou und Tavlarides⁹ benutzt:

$$d_{TR} = d_R \cdot We^{-0.6} (1 + 4.47 \varepsilon) \cdot 0.081 \quad \text{Gl. 2-43}$$

Folgender empirischer Zusammenhang beschreibt nach Calderbank und Moo-Young¹⁰ den Einfluss der Rührerdrehzahl auf den Stofftransportkoeffizienten β bei einer Vesterungsreaktion in kontinuierlicher Phase:

$$\beta = 0.13 \left(\frac{[P_R/V_K] \eta_K}{\rho_K^2} \right)^{1/4} \left(\frac{\eta_K}{\rho_K D_A} \right)^{-2/3} \quad \text{Gl. 2-44}$$

Hierbei ist die Rührerleistung P_R wie folgt zu berechnen

$$P_R = Ne \rho_\Sigma n_R^3 d_R^5, \quad \text{Gl. 2-45}$$

Die Newtonzahl Ne hängt vom Rührertyp und von der Reynoldzahl ab (siehe Gl. 2-46). Bei hohen Reynoldzahlen nimmt die Newtonzahl je nach Rührertyp einen konstanten Wert an. In dieser Arbeit wird - unter Annahme der Übertragbarkeit der für Veresterungsreaktionen gültigen Gleichung (Gl. 2-44) auf weitere chemische Reaktionen - mit der genannten Gleichung der Stofftransportkoeffizient in Abhängigkeit von der Drehzahl berechnet. Als Rührertyp wird ein Propellerrührer gewählt, der bei hohen Reynoldzahlen ($Re > 10^3$) eine Newtonzahl von $Ne=4$ aufweist¹¹. Die Reynoldzahl Re , welche das Verhältnis aus Trägheits- und Reibungskraft darstellt, ist für einen Rührkessel wie folgt definiert:

$$Re = \frac{\rho n_R d_R^2}{\eta} \quad \text{Gl. 2-46}$$

2.4 Die verschiedenen Reaktionsregime

Je nachdem, welcher Schritt für die Makrokinetik geschwindigkeitsbestimmend ist, kann ein vorliegendes Reaktionsregime als kinetikkontrolliert, transportkontrolliert oder spontan bezeichnet werden. In den folgenden Unterkapiteln wird jedes Reaktionsregime beschrieben, zusätzlich werden die zwischen den drei Reaktionsregimen liegenden Bereiche erläutert, die in dieser Arbeit als Übergangsbereiche bezeichnet werden. Insgesamt werden demnach fünf Reaktionsbereiche abgegrenzt, wobei die Hattazahl, der maximale Verstärkungsfaktor und das Konzentrationsverhältnis der Komponente B (siehe Gl. 2-49) zur Unterscheidung der Regime dienen. Die Reaktionsregime werden in diesem Kapitel anhand von Reaktionen in kontinuierlicher Phase beschrieben. Die Ausführungen gelten jedoch nach dem Ersetzen der Indizes K, B, A durch D, A, B gleichermaßen für Reaktionen in disperser Phase.

2.4.1 Kinetikkontrollierte Reaktion

Wenn die Mikrokinetik die makrokinetische Umsatzgeschwindigkeit limitiert, wird das Regime als kinetikkontrolliert oder langsam bezeichnet. Die Hattazahl nimmt in diesem Bereich Werte unter 0.3 an. Die Umsatzgeschwindigkeit wird hier allein durch die Kinetik der Reaktion bestimmt und kann nicht durch eine Verbesserung des Stofftransportes erhöht werden. Die Reaktion findet nicht nur im Grenzschichtvolumen, sondern in

der gesamten Reaktionsphase statt. In Abbildung 2-5 sind beispielhaft die Konzentrationsverläufe in der kontinuierlichen Phase für beide Edukte aufgetragen:

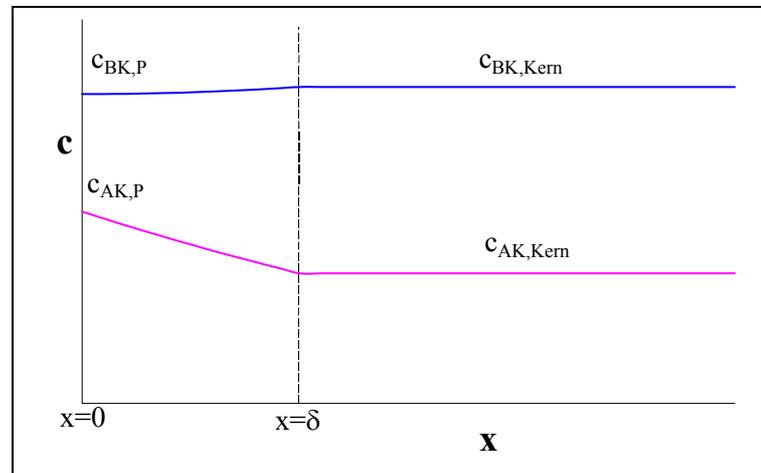


Abb. 2-5: Konzentrationsprofile bei kinetikkontrollierter Reaktion in kontinuierlicher Phase

Für die Komponente A in der Reaktionsphase kann das Verhältnis aus mittlerer Konzentration und der Konzentration an der Phasengrenzfläche mit dem Hinterlandverhältnis und der Hattaahl berechnet werden. Für das auch als Wirkungsgrad der Phasengrenzfläche bezeichnete Verhältnis gilt unter der Annahme von $Al \gg 1$ und konstanter Konzentration der Komponente A im Kern der Reaktionsphase ($c_{AK,Kern} = \text{konstant}$):

$$\eta_{p,K} \cong \frac{c_{AK,Kern}}{c_{AK,P}} = \frac{1}{1 + Al_K Ha_K^2} \quad \text{Gl. 2-47}$$

Im Bereich $\eta_p > 0.95$ kann nach Westerterp¹² zur Berechnung der Reaktionsgeschwindigkeit in der Reaktionsphase die in Kapitel 2.1.1 hergeleitete Näherungsgleichung bei langsamer Reaktion (Gl. 2-21) herangezogen werden. Die Makrokinetik entspricht in diesem Fall der Mikrokinetik.

Die effektive Damköhlerzahl (siehe Tab. 2-2) berechnet sich, da der Parameter P sehr viel kleiner als 1 und E_{A0K} formal 1 ist, zu:

$$Da_{eff} = \frac{(-v_A)(1-\varepsilon)k_K m_A c_{B0K} \tau_R}{\varepsilon} = \int_0^{X_e} \frac{dX}{(1-X)(1-\lambda X)} \quad \text{Gl. 2-48}$$

Im Bereich $Ha < 0.3$ und $\eta_p < 0.95$ sollte die o. g. Näherungsgleichung nicht zur Berechnung genutzt werden. In diesem Fall ist eine der Lösungen nach der Film- oder der

Penetrationstheorie zu verwenden, die für Reaktionen pseudo-erster Ordnung mit einer Konzentration der Komponente A im Kern der Reaktionsphase $c_{AK,Kern} > 0$ vorhanden sind. Die verschiedenen Stofftransporthypothesen werden in Kapitel 2.5 diskutiert.

2.4.2 Übergangsbereich I

In dieser Arbeit wird der Bereich zwischen dem kinetik- und dem transportkontrollierten Regime als Übergangsbereich I bezeichnet, wobei die Hatta-Zahl zwischen 0.3 und 2 liegt. Zur Berechnung der quasi-homogenen Umsatzgeschwindigkeit wird in der vorliegenden Arbeit im Übergangsbereich I eine Lösung nach der Penetrationstheorie verwendet, die für Reaktionen pseudo-erster Ordnung mit einer Konzentration der Komponente A im Kern der Reaktionsphase größer als null ($c_{AK,Kern} > 0$) gültig ist und in Kapitel 2.5 erläutert wird.

2.4.3 Transportkontrollierte Reaktion

Ist der Stofftransport durch die Phasengrenzfläche für die Reaktionsgeschwindigkeit in der Reaktionsphase ausschlaggebend, liegt ein transportkontrolliertes oder schnelles Reaktionsregime vor (siehe Abbildung 2-6).

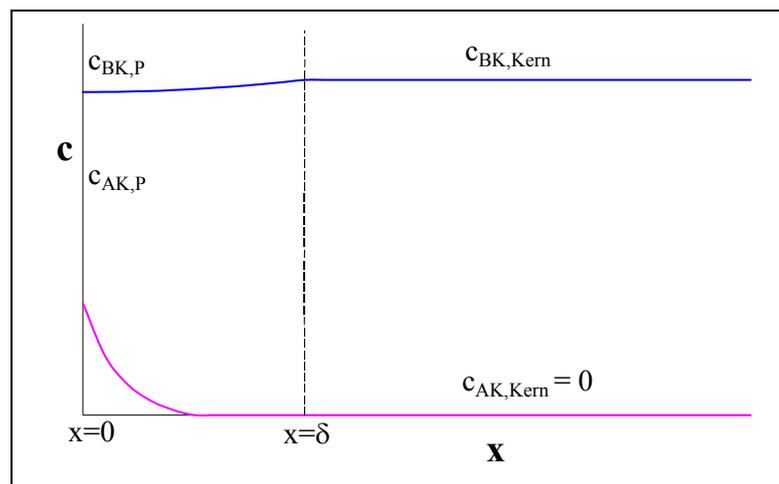


Abb. 2-6: Konzentrationsprofile bei transportkontrollierter Reaktion in kontinuierlicher Phase

Die Konzentration der Komponente A in der inneren Reaktionsphase ist hier null. Die mikrokinetische Umsatzgeschwindigkeit ist im Vergleich zur Transportgeschwindigkeit von A so hoch, dass die Komponente A (gemäß der Filmtheorie) vollständig in der Phasengrenzschicht umgesetzt wird und dadurch die Transportgeschwindigkeit der Komponente A verstärkt wird.

Solange die Konzentration der Komponente B in der Grenzschicht als konstant anzusehen ist, d.h.

$$\frac{c_{BK,Kern} - c_{BK,P}}{c_{BK,Kern}} \ll 1, \quad \text{Gl. 2-49}$$

entspricht der Verstärkungsfaktor E_A der Hattazahl Ha . Dies ist der Fall, wenn die Hattazahl sehr viel kleiner als der maximale Verstärkungsfaktor minus eins ist ($\{E_{A\infty}-1\} \gg Ha > 2$). Für die Reaktionsgeschwindigkeit in der kontinuierlichen Phase gilt in diesem Fall die Näherungsgleichung bei schneller Reaktion (Gl. 2-24). Für die effektive Damköhlerzahl (siehe Tab. 2-2) ergibt sich mit dem Parameter P , der sehr viel größer als eins ist, und dem Verstärkungsfaktor E_{AK} bei Reaktion in kontinuierlicher Phase, der gleich der Hattazahl Ha_K ist:

$$Da_{eff} = \frac{(1-\varepsilon)a\beta_K m_A Ha_{OK} \tau_R}{\varepsilon} = \int_0^{X_c} \frac{dX}{(1-X)\sqrt{(1-\lambda X)}}. \quad \text{Gl. 2-50}$$

2.4.4 Übergangsbereich II

Im Übergangsbereich II ändert sich der Wert des Verstärkungsfaktors, weil eine Diffusionshemmung der Komponente B in der Phasengrenzschicht auftritt und sich das Konzentrationsverhältnis von B (Gl. 2-49) der Zahl eins annähert. Dies ist zu beobachten, wenn die mikrokinetische Umsatzgeschwindigkeit im Vergleich zu den Transportgeschwindigkeiten von A und B groß ist, d.h. die Konzentration von B in der Grenzschicht nicht konstant ist. In diesem Fall ist der Wert des Verstärkungsfaktors kleiner als der Wert der Hattazahl, weil die makrokinetische Umsatzgeschwindigkeit durch die Transporthemmung von B beeinflusst wird. Zur Berechnung von E_{AK} muss anstelle der üblichen Hattazahl die Hattazahl mit einer Konzentration der Komponente B an der Phasengrenzfläche berechnet werden, welche sich nach Gleichung 2-52 berechnen lässt, indem für das Konzentrationsverhältnis von B unter der Wurzel angenommen wird:

$$\frac{c_{BK,P}}{c_{BK,Kern}} \cong \left(\frac{E_{AooK} - E_{AK}}{E_{AooK} - 1} \right). \quad \text{Gl. 2-51}$$

$$Ha_{K,P} = Ha_K \sqrt{\frac{c_{BK,P}}{c_{BK,Kern}}} = Ha_K \sqrt{\left(\frac{E_{AooK} - E_{AK}}{E_{AooK} - 1} \right)}. \quad \text{Gl. 2-52}$$

Diese oben genannte Hattazahl $Ha_{K,P}$ muss im Übergangsbereich II anstelle der Hattazahl Ha_K in die Gleichung zur Berechnung des Verstärkungsfaktors gemäß der gewünschten Stofftransporttheorie eingesetzt werden (siehe Tab. 2-6). Weil in der obigen Berechnungsgleichung für den Verstärkungsfaktor (Gl. 2-52) auch der Verstärkungsfaktor selbst enthalten ist, muss sein Wert iterativ berechnet werden. Auf diese Weise kann E_{AK} erhalten und damit die Reaktionsgeschwindigkeit in kontinuierlicher Phase berechnet werden. Die Iterationsgleichung wurde erstmals nach der Filmtheorie von van Krevelen und Hoftijzer¹² entwickelt.

2.4.5 Spontanreaktion

Der Spezialfall der transportkontrollierten Reaktion ist die Spontanreaktion. Hier ist die Hattazahl größer als zwei und größer als der maximale Verstärkungsfaktor weniger eins ($\{E_{A\infty}-1\} \ll Ha > 2$). In diesem Fall hat die Verstärkung der makrokinetischen Umsatzgeschwindigkeit durch die hohe Transportgeschwindigkeit ihren maximalen Wert erreicht. Die Transportgeschwindigkeit von A durch die Phasengrenzfläche und die Diffusionsgeschwindigkeit von B begrenzen die quasi-homogene Umsatzgeschwindigkeit. Weil beide Reaktanden nicht gleichzeitig an einem Ort vorliegen, da sie theoretisch sofort miteinander reagieren, findet die Reaktion in diesem Fall nur in einer gedachten Grenzfläche statt und ist daher mit einer Oberflächenreaktion vergleichbar (siehe Abbildung 2-7).

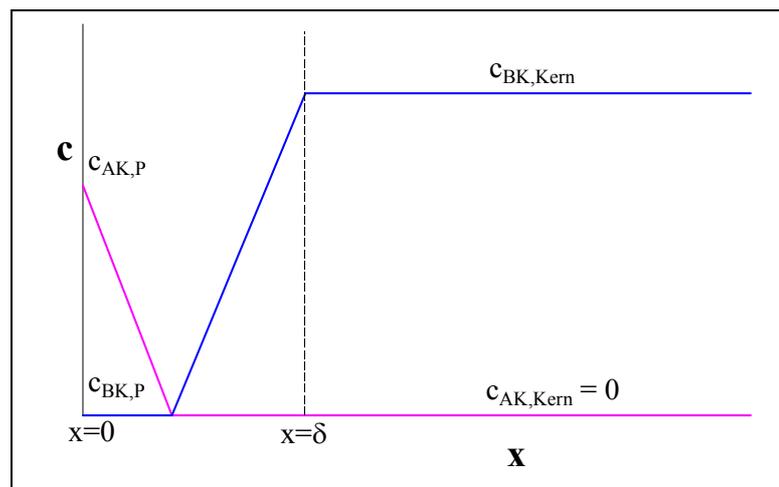


Abb. 2-7: Konzentrationsprofile bei Spontanreaktion in kontinuierlicher Phase

Im Fall der Spontanreaktion ist die Reaktion so stark transportkontrolliert, dass die makrokinetische Umsatzgeschwindigkeit vollständig durch die Diffusionsgeschwindigkeiten von beiden Edukten in der Phasengrenzschicht limitiert wird, d.h. beide Komponenten treffen nur in der Reaktionsebene aufeinander, in welcher ihre Konzentrationen c_{AK} und c_{BK} gleich null sind. Für die effektive Damköhlerzahl ergibt sich mit dem Parameter P , der sehr viel größer als eins ist, und dem Verstärkungsfaktor E_{AK} bei Reaktion in kontinuierlicher Phase, der im spontanen Regime gleich dem maximalen Verstärkungsfaktor $E_{A\infty K}$ ist:

$$Da_{\text{eff}} = \frac{(1 - \varepsilon) a \beta_K m_A E_{A\infty K} \tau_R}{\varepsilon} = \int_0^{X_c} \frac{dX}{(1 - X)} \quad \text{Gl. 2-53}$$

2.5 Stofftransporthypothesen

Zur Beschreibung des Stofftransports mit chemischer Reaktion für das flüssig/flüssig-System gibt es verschiedene Modellvorstellungen. Die gebräuchlichste Stofftransporthypothese ist die Filmtheorie, die auf stationärem Stofftransport in einer stagnierenden Phasengrenzschicht basiert. Von physikalisch etwas realistischeren Vorstellungen geht die erstmals von Higbie entwickelte Penetrationstheorie aus. Bei dieser laufen in einer Grenzschicht nahe der Phasengrenzfläche Reaktion und Stofftransport in Flüssigkeitselementen ab, die nach einer bestimmten Aufenthaltszeit aus dem als völlig vermischt angenommener Kern der Flüssigkeit ersetzt werden. Von Danckwerts¹³ wurde die Penetrationstheorie weiterentwickelt, indem er die Aufenthaltszeit der Flüssigkeitselemente entsprechend einer Wahrscheinlichkeitsverteilung annahm. Seine Theorie wird auch Oberflächenerneuerungstheorie genannt und ist nicht nur für das transportkontrollierte

Regime, in welchem die Konzentration der diffundierenden Komponente A im Kern der Reaktionsphase null ist, sondern auch im kinetikkontrollierten Regime gültig, bei dem die diffundierende Komponente auch im Kern der Reaktionsphase vorhanden ist.

Die Reaktionsgeschwindigkeit in kontinuierlicher Phase einer irreversiblen Reaktion 1. Ordnung kann anhand von zwei Faktoren $f_1(c)$ und $f_2(Ha)$ berechnet werden

$$r_K = f_1(c) f_2(Ha) \quad , \quad \text{Gl. 2-54}$$

hierbei ist $f_1(c)$ für alle Theorien gleich:

$$f_1(c) = a \beta_K c_{AK,P} \quad . \quad \text{Gl. 2-55}$$

Für den Fall der transportkontrollierten Reaktion ergeben die verschiedenen Theorien mathematisch unterschiedliche Lösungen. Für die transportkontrollierte Reaktion ist der Faktor $f_2(Ha)$ der Reaktionsgeschwindigkeit in kontinuierlicher Phase für eine irreversible Reaktion 1. Ordnung in der kontinuierlichen Phase in Tabelle 2-4 angegeben¹⁴.

Tab. 2-4: Faktor $f_2(Ha)$ zur Berechnung der Reaktionsgeschwindigkeit in kontinuierlicher Phase bei $c_{AK,Kern}=0$ (transportkontrolliertes R.) gemäß der verschiedenen Stofftransporthypthesen

Hypothese	$f_2(Ha)$
Filmtheorie	$\frac{Ha_K}{\tanh Ha_K}$
Penetrationstheorie nach Higbie	$Ha_K \left(\left(1 + \frac{\pi}{8 Ha_K^2} \right) \operatorname{erf} \left(\frac{2 Ha_K}{\sqrt{\pi}} \right) + \frac{1}{2 Ha_K} e^{-\left(\frac{4 Ha_K^2}{\pi} \right)} \right)$
Penetrationstheorie nach Danckwerts	$\sqrt{1 + Ha_K^2}$

Die obigen Gleichungen gelten für Reaktionen 1. Ordnung. Liegt, wie in dieser Arbeit, eine Reaktion 2. Ordnung vor, so gelten die Gleichungen bei Verwendung der Hattazahl 2. Ordnung (Gl. 2-33, 2-34) ebenso, wenn die Reaktion als eine Pseudoreaktion 1. Ordnung angesehen werden kann. Dies ist der Fall, wenn eine konstante Konzentration der nicht diffundierenden Komponente B in der Grenzschicht vorliegt. Im transportkontrollierten Fall kann diese Annahme nur gelten, solange die Diffusionshemmung von B noch nicht eingesetzt hat, d. h. die Hattazahl kleiner als der maximale Verstärkungsfaktor ist.

In Abbildung 2-8 sind die Reaktionsgeschwindigkeiten in kontinuierlicher Phase nach der Filmtheorie und nach beiden Penetrationstheorien über große Hattazahlen aufgetragen. Die Reaktionsgeschwindigkeiten nach Higbie fallen mit der Kurve nach Danckwerts zusammen. Mit zunehmenden Hattazahlen nähern sich die Werte für die Penetrationstheorie immer stärker denen der Filmhypothese an. Trotz unterschiedlichen mathematischen Aufbaus der Gleichungen ergeben alle drei Hypothesen die gleiche asymptotische Näherung bei großen Hattazahlen im transportkontrollierten Regime. Sie entspricht der Gleichung für die Reaktionsgeschwindigkeit in kontinuierlicher Phase (Gl. 2-24), welche in Kapitel 2.1.2 als Näherungsgleichung für das transportkontrollierte Regime eingeführt wird:

$$r_K = a c_{AK,P} \sqrt{k_K c_{BK} D_A} \quad \text{Gl. 2-56}$$

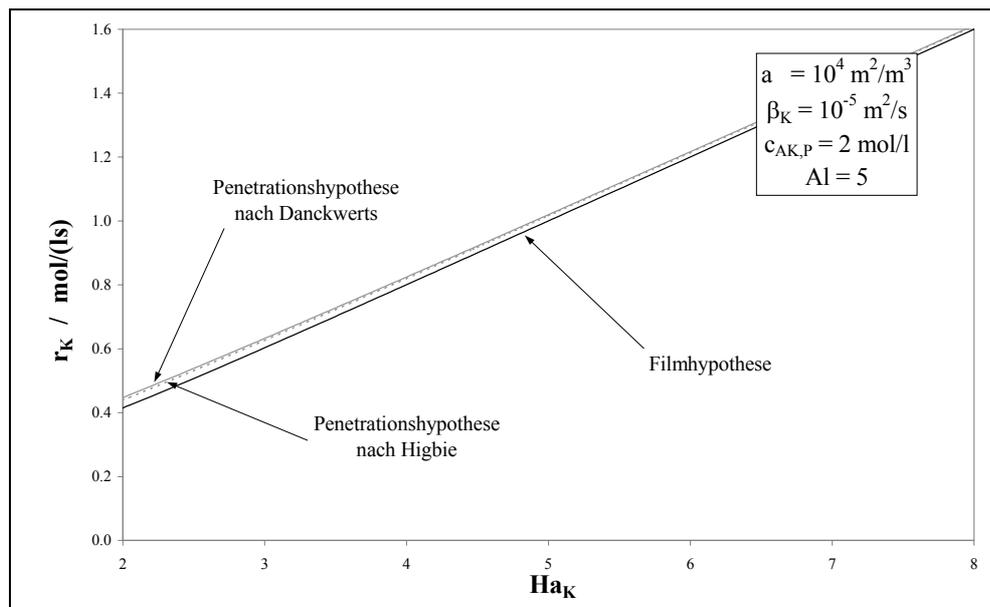


Abb. 2-8: Reaktionsgeschwindigkeit 2. Ordnung in kontinuierlicher Phase für den transportkontrollierten Bereich gemäß verschiedener Stofftransporthypothesen für große Hattazahlen

Für das kinetikkontrollierte Regime, bei dem die mittlere Konzentration der Komponente A im Kern der kontinuierlichen Phase ungleich null ist, sind die Lösungen gemäß der Filmtheorie und der Penetrationstheorie nach Danckwerts für die Reaktionsgeschwindigkeiten einer irreversiblen Reaktion 1. Ordnung in der kontinuierlichen Phase in Tabelle 2-5 angegeben. Ebenso wie im transportkontrollierten Fall gelten die Gleichungen auch für Hattazahlen 2. Ordnung, wenn die Reaktion als eine Pseudoreaktion 1. Ord-

nung angesehen werden kann. Dies ist im kinetikkontrollierten Regime der Fall, denn es liegt eine weitgehend konstante Konzentration der nicht diffundierenden Komponente B in der Grenzschicht vor, weil die mikrokinetische Reaktionsgeschwindigkeit im Vergleich zur Diffusionsgeschwindigkeit klein ist.

Tab. 2-5: Faktor $f_2(\text{Ha})$ zur Berechnung der Reaktionsgeschwindigkeit in kontinuierlicher Phase bei $c_{\text{AK,Kern}} > 0$ (kinetikkontrolliertes R.) gemäß der verschiedenen Stofftransport-hypothesen

Hypothese	$F_2(\text{Ha})$
Filmtheorie	$\left(1 - \frac{c_{\text{AK,Kern}}}{c_{\text{AK,P}} \cosh \text{Ha}_K}\right) \frac{\text{Ha}_K}{\tanh \text{Ha}_K}$
Penetrationstheorie nach Danckwerts	$\left(1 - \frac{c_{\text{AK,Kern}}}{c_{\text{AK,P}} (1 + \text{Ha}_K^2)}\right) \sqrt{1 + \text{Ha}_K^2}$

Zur Berechnung der Konzentration der diffundierenden Komponente A in der Kernflüssigkeit der kontinuierlichen Phase wird die Gleichung des Wirkungsgrades der Phasengrenzfläche (siehe Gleichung 2-47) herangezogen. In Abbildung 2-9 sind für eine Reaktion im kinetikkontrollierten Bereich mit einem kleinen Hinterlandverhältnis von fünf die Reaktionsgeschwindigkeiten 2. Ordnung in kontinuierlicher Phase nach der Filmtheorie und nach der Penetrationstheorie von Danckwerts über der Hattazahl aufgetragen.

Wie erkennbar ist, wird durch die Oberflächenerneuerung der Stofftransport und damit die Reaktionsgeschwindigkeit in der Reaktionsphase verbessert. Bei sehr kleinen Hattazahlen, im sogenannten quasi-homogenen Fall, nähern sich die Reaktionsgeschwindigkeiten der beiden Theorien an.

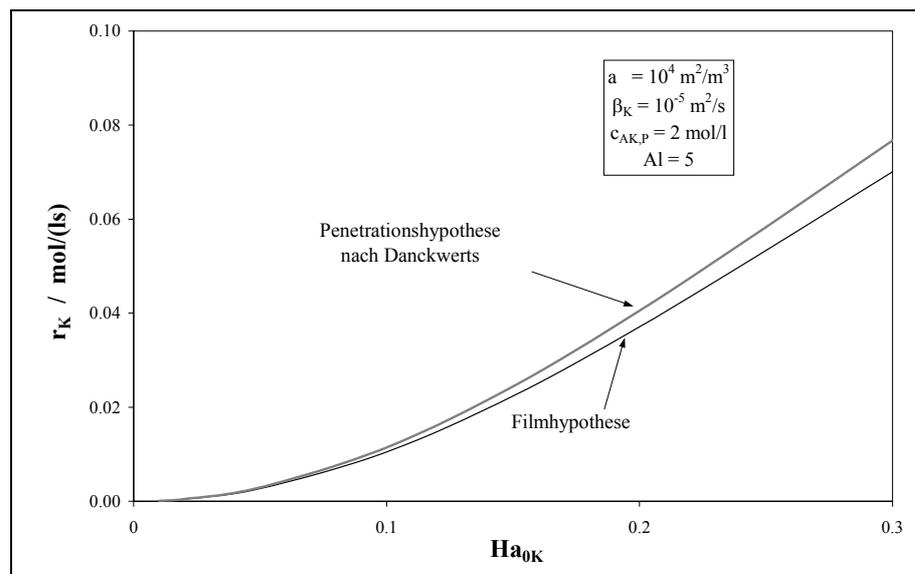


Abb. 2-9: Reaktionsgeschwindigkeiten 2. Ordnung in kontinuierlicher Phase für das kinetikkontrollierte Regime gemäß verschiedener Stofftransporthypthesen für kleine Hattazahlen

In Abbildung 2-10 ist der Verlauf der Reaktionsgeschwindigkeit in kontinuierlicher Phase für die drei Stofftransporthypthesen über der Hattazahl bei Hattazahlen kleiner als drei für ein kleines Hinterlandverhältnis von fünf dargestellt.

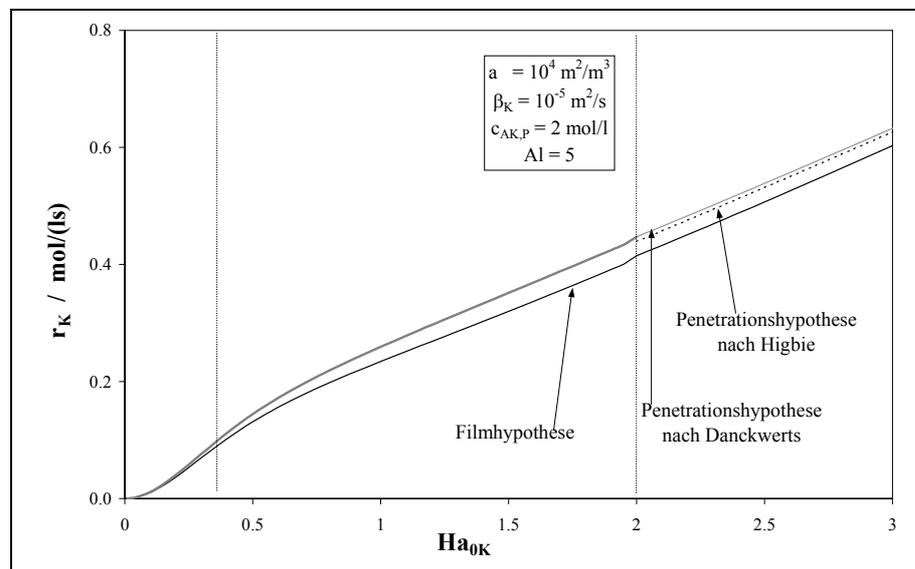


Abb. 2-10: Reaktionsgeschwindigkeit 2. Ordnung in kontinuierlicher Phase gemäß verschiedener Stofftransporthypthesen über mittleren Hattazahlen bei einem kleinen Hinterlandverhältnis von 5

In dieser Arbeit werden, wie in Abbildung 2-10 und 2-11 gezeigt, im Übergangsbereich I die Lösungen nach den Stofftransporthypothesen bei $c_{AK,Kern} > 0$ (kinetikkontrolliertes Regime) verwendet. Wie in der nachfolgenden Tabelle erkennbar ist, gehen die Lösungen für das kinetikkontrollierte Regime in die Lösungen für das transportkontrollierte Regime bei $c_{AK,Kern} = 0$ über.

In Abbildung 2-11 ist die Reaktionsgeschwindigkeit 2. Ordnung in kontinuierlicher Phase über der Hattazahl für ein Hinterlandverhältnis von 100 aufgetragen, zusätzlich ist die im transportkontrollierten Regime geltende asymptotische Näherung eingetragen (Gl. 2-56).

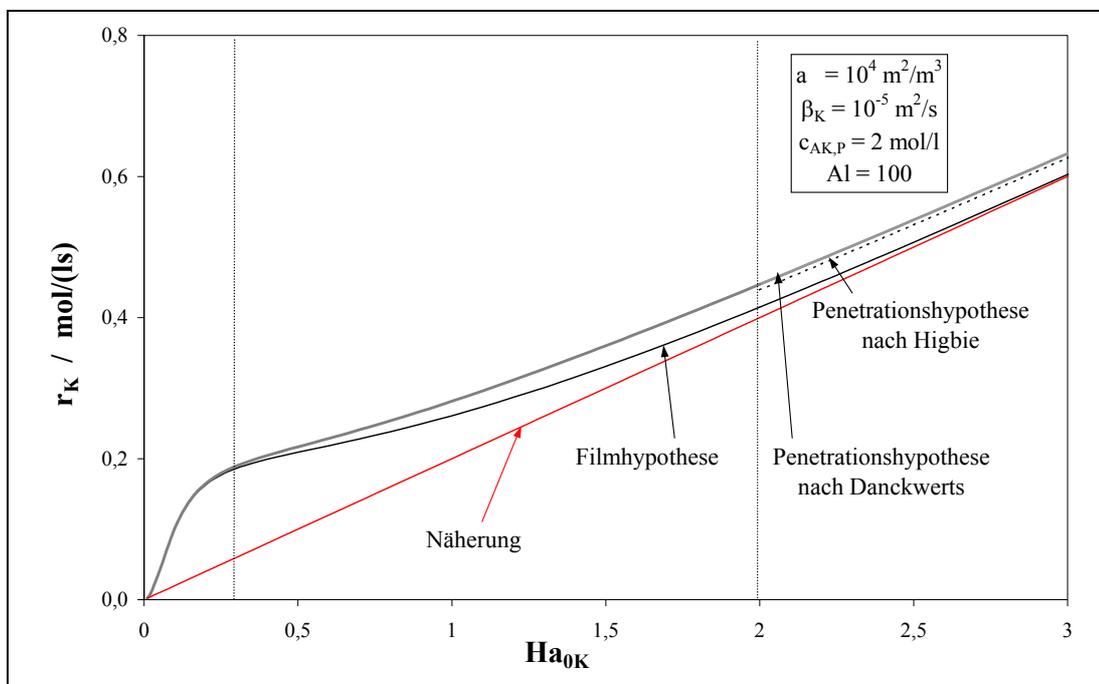


Abb. 2-11: Reaktionsgeschwindigkeit 2. Ordnung in kontinuierlicher Phase gemäß verschiedener Stofftransporthypothesen über der Hattazahl bei einem Hinterlandverhältnis von 100

Bei hohen Hinterlandverhältnissen liegen kleine Reaktionsgrenzschichtvolumina im Vergleich zur Reaktionsphase vor, d. h. es liegt ein gut durchmisches System bzw. ein starker Stofftransport vor. Wie anhand der Grafik erkennbar ist, weichen bei hohen Hinterlandverhältnissen im Übergangsbereich I die Lösungen der Stofftransporthypothesen stark von der asymptotischen Näherung ab. Im transportkontrollierten Regime ist die Anpassung auch bei hohen Hinterlandverhältnissen recht gut.

In Tabelle 2-6 sind die unterschiedlichen Gleichungen für den Verstärkungsfaktor E_{AK} zur Berechnung der Reaktionsgeschwindigkeit in kontinuierlicher Phase und die Werte für den Parameter P für alle Regime zusammengefasst. Durch Einsetzen des entsprechenden Verstärkungsfaktors in die Gleichung für die Reaktionsgeschwindigkeit in kontinuierlicher Phase (Gl. 2-23) ergeben sich die Berechnungsgleichungen in den einzelnen Reaktionsregimen:

$$r_K = a \beta_K m_A c_{AD} E_{AK}$$

Tab. 2-6: Übersicht über den Verstärkungsfaktor in den verschiedenen Reaktionsregimen nach der Film- und der Danckwertschen Penetrationstheorie

Reaktionsregime	Ha_K	$E_{AK, \text{ Filmtheorie}}$	$E_{AK, \text{ Penetrationstheorie}}$
Kinetik-kontrolliert (langsam) $P \ll 1$	$Ha_K < 0.3$	$\left(1 - \frac{c_{AK, \text{ Kern}}}{c_{AK, P} \cosh Ha_K}\right) \frac{Ha_K}{\tanh Ha_K}$	$\left(1 - \frac{c_{AK, \text{ Kern}}}{c_{AK, P} (1 + Ha_K^2)}\right) \sqrt{1 + Ha_K^2}$
		(1 Näherung)	
Über-gangsbereich I	$2 > Ha_K > 0.3$	$\frac{Ha_K}{\tanh Ha_K}$ (für $c_{AK, \text{ Kern}}=0$)	$\sqrt{1 + Ha_K^2}$ (für $c_{AK, \text{ Kern}}=0$)
transport-kontrolliert (schnell) $P \gg 1$	$(E_{A \infty K} - 1) \gg$	Ha_K (Näherung)	
	$Ha_K > 2$	$\frac{Ha_K}{\tanh Ha_K}$	$\sqrt{1 + Ha_K^2}$
Über-gangsbereich II $P \gg 1$	$(E_{A \infty K} - 1) \leq Ha_K > 2$	$E_{AK} = \frac{Ha_K \sqrt{\left(\frac{E_{A \infty K} - E_{AK}}{E_{A \infty K} - 1}\right)}}{\tanh Ha_K \sqrt{\left(\frac{E_{A \infty K} - E_{AK}}{E_{A \infty K} - 1}\right)}}$	$E_{AK} = \sqrt{1 + Ha_K^2 \left(\frac{E_{A \infty K} - E_{AK}}{E_{A \infty K} - 1}\right)}$
Spontan $P \gg 1$	$(E_{A \infty K} - 1) \ll Ha_K > 2$	$E_{A \infty K, \text{ Film}}$	$E_{A \infty K, \text{ Film}} \sqrt{\frac{D_A}{D_B}}$

3 Simulationsrechnungen

Die ersten Modelle der flüssig/flüssig-Reaktoren werden mit dem auf der Unix-Oberfläche laufenden Simulationsprogramm SpeedUpTM der Firma Aspen programmiert. Weil es sich bei der Unix-Version von SpeedUpTM um eine recht unkomfortable Software handelt, für diese Arbeit jedoch viele Simulationen eines Modells benötigt werden, bei denen nur eine Startvariable schrittweise variiert werden soll, wird ein individuelles SpeedUp-User-Interface in der Sprache TCL/TK programmiert. TCL/TK ist dem Visual BasicTM ähnlich und eine auf C-Befehlen basierende Ousterhout¹⁵ programmierte Sprache. Die Software kann kostenlos vom Netz heruntergeladen werden und ist bei vorhandenem C-Compiler sowohl auf der UNIX-Ebene als auch auf der DOS-Ebene lauffähig.

In dem erstellten SpeedUp-User-Interface sind zum einen die fertig gestellten SpeedUp-Modelle für weitere Benutzer zusammengefasst. Außerdem sind die Simulationsprogramme für die isothermen und isoperibolen Batch- und Semibatchreaktoren sowohl bei homogener als auch bei flüssig/flüssig-Reaktion enthalten.

Nach Ablauf der SpeedUp-Lizenz, wurden für weitere Simulationen die Programme in gPROMSTM übertragen. Hierbei handelt es sich ebenfalls um eine Unix-Software, die in ihrem Aufbau SpeedUpTM ähnelt, denn beide Softwarepakete stammen von den gleichen Programmierern. Die erstellten Programme für diskontinuierliche isotherme flüssig/flüssig-Reaktionen in kontinuierlicher Phase sind im Anhang A dieser Arbeit zu finden.

3.1 Modellieren des isothermen flüssig/flüssig-Batchreaktors

Um zweiphasige Systeme anhand von Messverfahren charakterisieren zu können, ist es sinnvoll, isotherme Versuche auszuwerten, da die den Stofftransport beeinflussende Größe, der Nernst'sche Verteilungskoeffizient, in diesem Fall als konstant angesehen werden kann. Die Modelle des isothermen flüssig/flüssig-Batchreaktors wurden gemäß der in Kapitel 2 beschriebenen Gleichungen für Reaktionen in der kontinuierlichen und in der dispersen Phase programmiert und zur Erstellung des im folgenden Kapitel beschriebenen Auswerteprogramms verwendet. Folgende Annahmen sollen hervorgehoben werden:

- Eine einfache irreversible isotherme Reaktion 2. Ordnung mit einem Temperaturverhalten nach Arrhenius liegt vor: $A + B \rightarrow C + D$

- Die Reaktion findet nur in einer der beiden Phasen statt.
- Es findet weder Phasenumkehr noch Volumenzunahme statt.
- Es liegen konstante Stoffwerte und Verteilungskoeffizienten vor.
- Die beim Start der Reaktion sich einstellende große Stofftransportgeschwindigkeit wird vernachlässigt, indem diese Zeitspanne im Vergleich zur gesamten Reaktionszeit als sehr klein angenommen wird.

Um den Aufbau des erstellten Simulationsmodells zu begründen sollen die in Kapitel 2 dieser Arbeit beschriebenen Lösungen zur Berechnung der Reaktionsgeschwindigkeit für die einzelnen Reaktionsregime kurz zusammengefasst werden:

- Für das kinetikkontrollierte Regime besteht einerseits eine einfache Näherungslösung (Gl. 2-21), andererseits existieren die Gleichungen nach der Penetrations- und der Filmtheorie (siehe Tab. 2-6); weil das in den Gleichungen der Stofftransporthypothese enthaltene Konzentrationsverhältnis der Komponente A an der Phasengrenzfläche unbekannt ist, muss es zur Berechnung der Reaktionsgeschwindigkeit anhand einer gültigen Gleichung ersetzt werden. Bei kleinen Hattazahlen und großen Hinterlandverhältnissen kann hierfür die Gleichung des Wirkungsgrades an der Phasengrenzfläche verwendet werden (Gl. 2-47).
- Für den Übergangsbereich I gibt es keine spezielle Lösung. Bei Betrachtung der Gleichungen nach der Penetrations- und der Filmtheorie (siehe Tab. 2-6) wird erkennbar, dass die Gleichungen für das kinetikkontrollierte Regime in die Gleichungen für das transportkontrollierte Regime übergehen, wenn die Konzentration der Komponente A im Kern der Reaktionsphase bzw. das Konzentrationsverhältnis der Komponente A an der Phasengrenzfläche null wird. Aus diesem Grund erscheint die Verwendung der Gleichungen aus dem kinetikkontrollierten Regime nach der Penetrations- und der Filmtheorie für den Übergangsbereich I sinnvoll. Hierbei muss beachtet werden, dass der Wirkungsgrad an der Phasengrenzfläche, welcher an Stelle des Konzentrationsverhältnisses der Komponente A an der Phasengrenzfläche eingesetzt wird, eigentlich nur für kleine Hattazahlen gilt.
- Im transportkontrollierten Regime existieren die sogenannte asymptotische Näherungsgleichung (Gl. 2-24) und die Lösungen gemäß der Penetrations- und der Filmtheorie (Tab. 2-6) zur Berechnung der Reaktionsgeschwindigkeit.

- Für den Übergangsbereich II und für das spontane Regime sind die entsprechenden Lösungen zur Berechnung der Reaktionsgeschwindigkeit nach der Penetrations- und der Filmtheorie in Tabelle 2-6 aufgeführt.

Im Simulationsmodell sollen zur Berechnung der Reaktionsgeschwindigkeit der flüssig/flüssig-Reaktion die - gemäß der Hattazahl - in dem jeweiligen Reaktionsregime gültigen Berechnungsgleichungen verwendet werden. Weil das erarbeitete Modell die Besonderheit aufweisen soll, einen Wechsel des Reaktionsregimes während eines Reaktionsverlaufes zu erlauben, können die oben genannten Näherungsgleichungen nicht als Basis für das Modell verwendet werden. Für das erstellte Modell wird die Penetrations- und die Filmtheorie als Grundlage gewählt. In Abbildung 3-1 ist die Prinzipskizze zum Ablauf einer gPROMS-Simulation des isothermen Batchreaktors bei flüssig/flüssig-Reaktion in der kontinuierlichen Phase dargestellt.

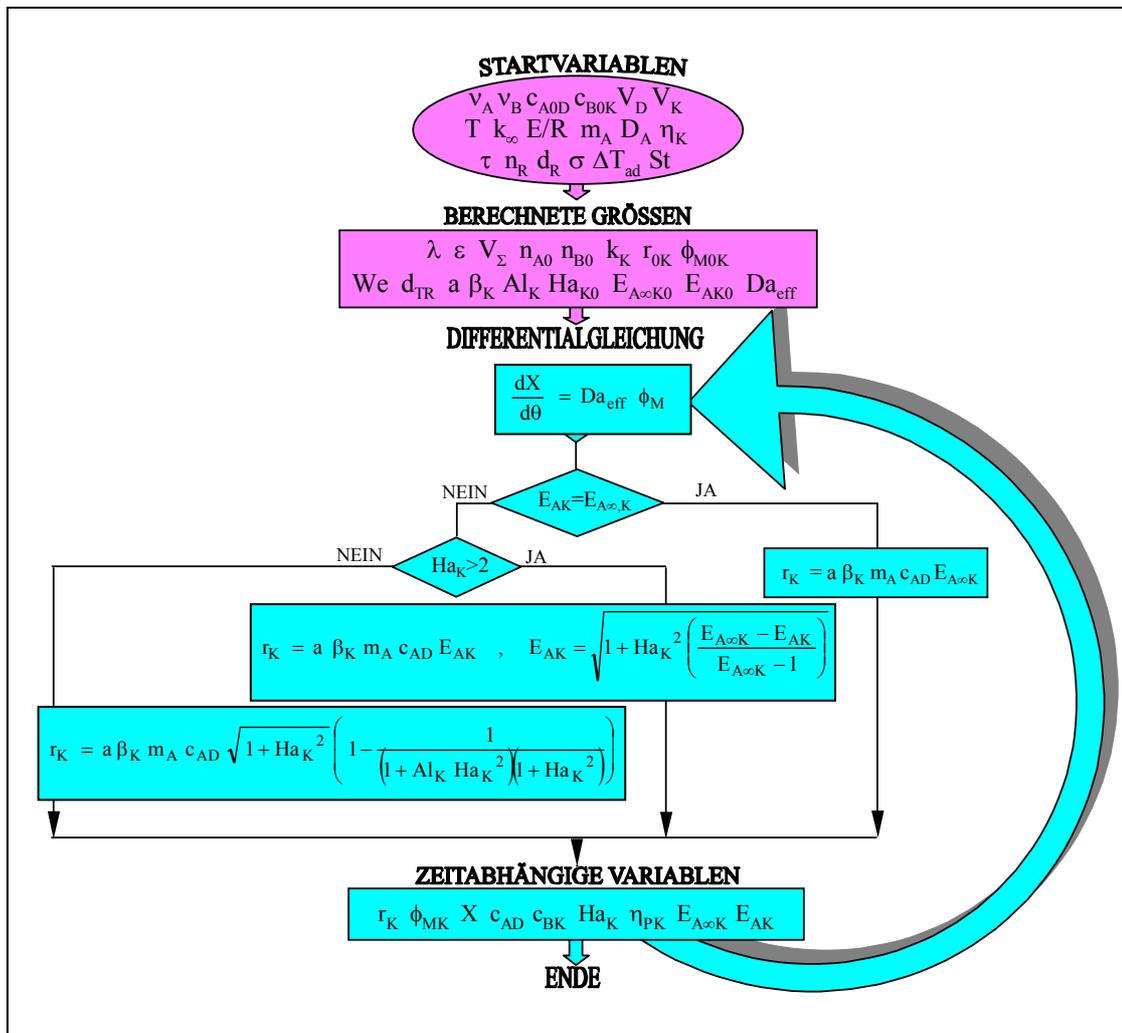


Abb. 3-1: Fließbild des gPROMS-Programms bei Reaktion in der kontinuierlichen Phase

Ausgehend von den Startvariablen werden sukzessive alle eingegebenen Gleichungen in jedem vorgegebenen Zeitintervall berechnet und auf diese Weise die konstanten und zeitabhängigen Parameter bestimmt, wobei je nach vorliegender Hattazahl die dem Reaktionsregime entsprechende Gleichung zur Berechnung der Reaktionsgeschwindigkeit benutzt wird. Für die Startvariablen werden folgende in Tabelle 3-1 angegebenen Bereiche festgelegt, in deren Grenzen die Simulationen durchgeführt werden sollen. Hinter den Grenzwerten sind die Literaturquellen (teilweise) aufgeführt. Außerdem sind die Startwerte für die Simulationen angegeben.

Tab. 3-1: Grenzwerte der Startvariablen

Symbol	Untere Grenze	Obere Grenze	Startwerte für die meisten Simulationen
$v_{A,B,C,D}$	(-)1	(-)3	(-)1
$c_{A0D,B0K}$	1 mol/l	20 mol/l	2 mol/l
$V_{K,D}$	0.1 l	100,000 l	0.4 l
T	220 K	500 K	300 K
k_{∞}	10^9 l/mol s	10^{15} l/mol s	10^{12} l/mol s
E/R	5,000 K	12,000 K	10,000 K
$m_{A,B}$	10^{-4} (Weast ¹⁶)	1 (Weast ¹⁶)	0.1
$D_{A,B}$	10^{-10} m ² /s (Weast ¹⁶)	10^{-6} m ² /s (Weast ¹⁶)	10^{-9} m ² /s
$\eta_{K,D}$	10^{-4} Ns/m ² (Weast ¹⁶)	100 Ns/m ² (Weast ¹⁶)	0.04 Ns/m ²
τ_R	1 h	6 h	2 h
n_R	30 U/min	2000 U/min	100 U/min
d_R	0.04m	0.1m	0.04 m
σ	0.01 N/m (Mersmann ¹⁷)	0.08 N/m (Mersmann ¹⁷)	0.05 N/m
ρ	500 kg/m ³ (Weast ¹⁶)	3000 kg/m ³ (Weast ¹⁶)	2000 kg/m ³
ΔT_{ad}	10 K	400 K	100 K
St	1	24	10

Zusätzlich sollten sich die Werte der in Tabelle 3-2 angegebenen Variablen, die aus den Startvariablen berechnet werden, bei den Simulationen innerhalb der angegebenen Grenzen bewegen.

Tab. 3-2: Grenzwerte von berechneten Variablen

Symbol	Untere Grenze	Obere Grenze	Startwerte für die meisten Simulationen
$\beta_{K,D}$	10^{-6} m/s (Weast ¹⁶)	10^{-4} m/s (Weast ¹⁶)	$3.1 \cdot 10^{-6}$ m/s
A	100 m ² /m ³	10^8 m ² /m ³	$9 \cdot 10^3$ m ² /m ³
ε	0.05	5	0.5
$Al_{K,D}$	1(Westerterp ¹⁴)	10^3	1.4

3.2 Variation von Startwerten

Es werden mehrere Variationen der Werte einzelner Startvariablen durchgeführt; in diesem Unterkapitel sollen einige davon dargestellt und erläutert werden. Alle hier gezeigten Variationen werden bei Reaktion in der kontinuierlichen Phase durchgeführt.

In Abbildung 3-2 sind 8 simulierte quasi-homogene Umsatzkurven einer isothermen flüssig/flüssig-Batchreaktion dargestellt, bei denen die Reaktionstemperatur in 20-Kelvin-Schritten erhöht wird – mit ansonsten konstanten Variablen. In Tabelle 3-3 sind die Reaktortemperatur, die effektive Damköhlerzahl und andere Größen bei Reaktionsbeginn aufgeführt. Die Startvariablen sind bis auf die Reaktionstemperatur entsprechend der Tabelle 3-1 gesetzt.

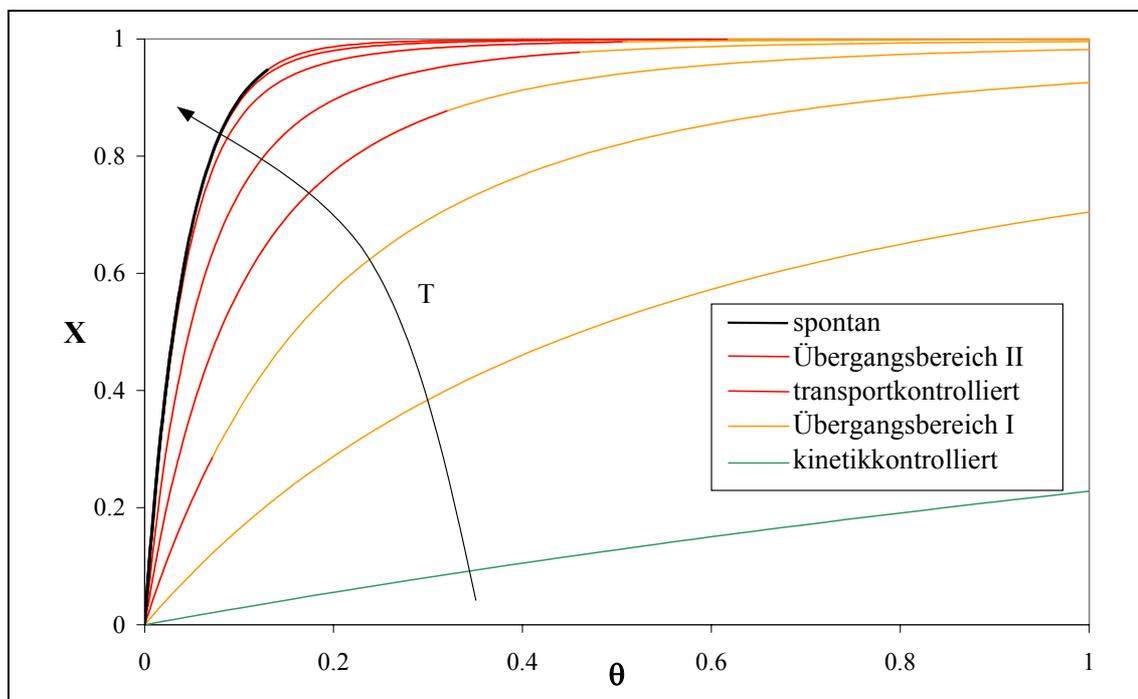


Abb. 3-2: Quasi-homogener Umsatz über der dimensionslosen Zeit bei verschiedenen Temperaturen

Tab. 3-3: Reaktortemperatur, Damköhlerzahl, Hattazahl und Verstärkungsfaktor bei Reaktionsbeginn

T in K	280	300	320	340	360	380	400	420
Da_{eff}	0.30	1.88	5	10	16	22	22	22
Ha_{K0}	0.25	0.83	2.4	5.9	13.4	28	54	98
$E_{A,\theta=0}$	1.03	1.29	2.4	4.8	7.7	10.8	11	11

Die niedrigste in der Abbildung gezeigte quasi-homogene Umsatzkurve verläuft im kinetikkontrollierten Regime und die darüber liegende im Übergangsbereich I. Bei höherer Reaktortemperatur beginnen die Versuche im transportkontrollierten Regime und gehen anschließend in den Übergangsbereich I über. Die drei bei höchster Reaktortemperatur liegenden quasi-homogenen Umsatzkurven beginnen im spontanen Regime; es ist erkennbar, dass die Reaktionsgeschwindigkeit in kontinuierlicher Phase in diesem Regime nicht mehr durch eine Erhöhung der Temperatur vergrößert werden kann, weshalb die Kurven anfangs deckungsgleich sind. Der Wert der effektiven Damköhlerzahl hat in diesem Fall seinen Maximalwert erreicht (siehe Tabelle 3-3). In der Praxis ist eine Versuchsdurchführung in einem so breiten Temperaturbereich allerdings nicht realisierbar, da bei flüssig/flüssig-Reaktionen die polare Phase meist Wasser enthält und die unpolare Phase überwiegend aus organischen Lösemitteln besteht. Dies grenzt den möglichen Temperaturbereich durch die Siedepunkte der Flüssigkeiten ein. Dadurch, dass die Reaktion im spontanen Regime einer Reaktion 1. Ordnung gleicht, kann ein solches Regime durch die Bestimmung der effektiven Reaktionsordnung (siehe Kapitel 4.2) von anderen Regimen unterschieden werden.

In Abbildung 3-3 ist eine Drehzahlvariation im Bereich kleiner Hattazahlen dargestellt. Die Drehzahl wird hierbei schrittweise um 50 U/min erhöht.

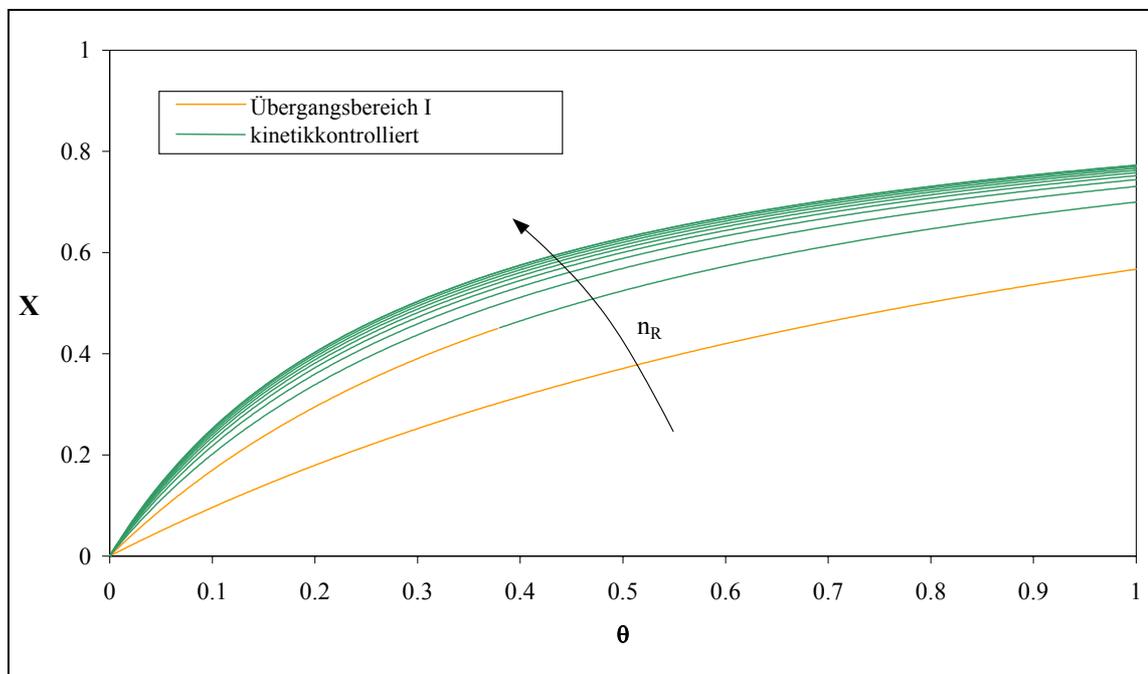


Abb. 3-3: Quasi-homogener Umsatz über der dimensionslosen Zeit bei verschiedenen Drehzahlen bei kleinen Hattazahlen

In Tabelle 3-4 sind die Werte der Variablen aufgeführt, die sich durch den Einfluss der Drehzahl ändern. Die dynamische Viskosität beträgt $\eta=7 \cdot 10^{-3} \text{ Ns/m}^2$, weitere Werte der Startvariablen können der Tabelle 3-1 entnommen werden. Wie in Abbildung 3-3 erkennbar ist, wird der Endumsatz der Reaktion bei einer Drehzahl von 50 U/min durch die Erhöhung der Drehzahl auf 400 U/min bei gleicher Reaktionszeit von 57% auf 67% gesteigert. Die zwei Simulationen bei niedriger Drehzahl verlaufen im Übergangsbereich I. Die anderen Versuche verlaufen bei Hattazahlen kleiner als 0.3 und unterscheiden sich nur wenig voneinander. Das ist damit zu erklären, dass im kinetikkontrollierten Regime die Reaktionsgeschwindigkeit in kontinuierlicher Phase nicht durch Vergrößerung der Phasengrenzfläche erhöht werden kann. Bei Erhöhung der Rührerdrehzahl um den zehnfachen Wert, sinkt die Sherwoodzahl, die bei der kleinsten Rührerdrehzahl bei 28 liegt, auf ein Drittel ihres Anfangswertes.

Tab. 3-4: Einige Variablen bei der Drehzahlvariation im Bereich kleiner Hattazahlen

n_R in U/min	50	100	150	200	250	300	350	400	450	500
Da_{eff}	1.03	2.0	2.5	2.7	2.9	3.0	3.1	3.2	3.3	3.4
Ha_{K0}	0.68	0.40	0.3	0.24	0.20	0.18	0.16	0.14	0.14	0.12
a in 1/m	404	929	1511	2134	2789	3471	4176	4902	5646	6407
Sh_K	28	21	17	15	14	13	12	11	11	10
Al_K	4.4	3.1	2.6	2.2	2.0	1.8	1.7	1.5	1.5	1.4
β_K in 10^{-6} m/s	3.8	6.4	8.7	11	13	15	16	18	20	21
d_{TR} in 10^{-4} m	74.2	32.3	19.9	14.1	10.8	8.64	7.18	6.12	5.31	4.68
We	1.78	7.11	16.00	28.44	44.44	64.00	87.11	113.78	144.00	177.78

Zum Vergleich ist in Abbildung 3-4 eine Drehzahlvariation bei großen Hattazahlen dargestellt. Wie erkennbar ist, sind hier die quasi-homogenen Umsätze durch die Erhöhung der Drehzahl zu steigern. In Tabelle 3-5 sind die verschiedenen Variablen aufgeführt, die sich durch den Einfluss der Drehzahl ändern. Weitere Startvariablen können der Tabelle 3-1 entnommen werden, mit Ausnahme der Reaktortemperatur, der Diffusionskoeffizienten und der dynamischen Viskosität, die auf $T=350\text{K}$, $D_{A,B}=10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ und $\eta=4.4 \cdot 10^{-3} \text{ Ns/m}^2$ gesetzt werden.

Eine Drehzahlsteigerung im spontanen oder transportkontrollierten Regime ergibt eine sehr viel deutlichere Verbesserung des quasi-homogenen Umsatzes, wie es in Abbildung 3-4 erkennbar ist. Hier wird der Umsatz (bei $\theta=0.5$) bei gleicher Reaktionszeit von 35% auf 86% durch eine vergleichsweise geringe Erhöhung der Drehzahl von 50 auf 100 U/min gesteigert. Durch Versuche bei verschiedenen Drehzahlen kann demnach eine Reaktion als kinetikkontrolliert identifiziert und damit von den anderen unterschied-

den werden. Eine Drehzahlvariation, wie sie hier anhand von Simulationen dargestellt ist, wird bei Betrachtung experimenteller Ergebnisse vermutlich nicht derartig ideale Kurven liefern, da geometrische Einflüsse des Behälters, des Rührers und der Strömungsbrecher Einfluss auf den Verlauf der quasi-homogenen Umsatzkurve nehmen. Außerdem ist fraglich, ob die angenommene Abhängigkeit des mittleren Tropfendurchmessers von der Rührerdrehzahl in gleichem Maße gegeben sein wird. Hierbei muss auch das Koaleszenzverhalten des flüssig/flüssig-Systems beachtet werden, worauf in Kapitel 4.4 noch näher eingegangen wird.

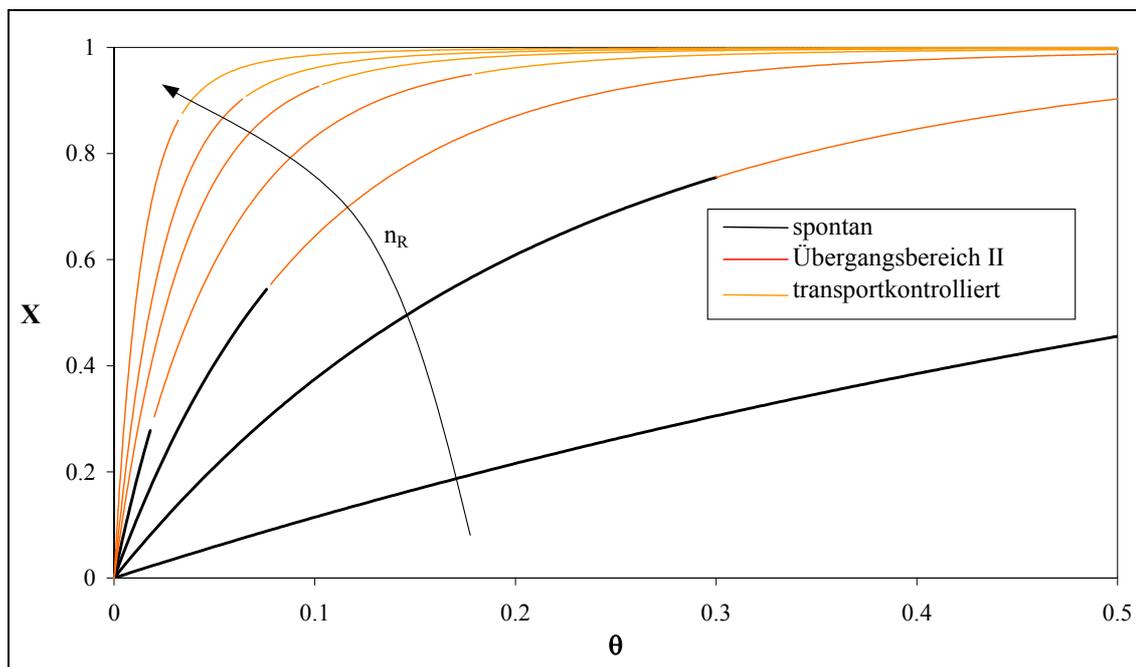


Abb. 3-4: Quasi-homogener Umsatz über der dimensionslosen Zeit bei verschiedenen Drehzahlen bei großen Hattazahlen

Tab. 3-5: Variation der Drehzahl im spontanen und transportkontrollierten Regime

n_R in U/min	50	100	150	200	250	300	350	400
Da_{eff}	1.22	4.7	10.3	18.1	28	40	53	69
Ha_{0K}	139	83	61	49	42	36	32	29
$E_{A,\theta=0}$	11	11	11	11	11	10.9	10.9	10.8
Sh_K	28	21	17	15	14	13	12	11
Al_K	4.4	3.1	2.6	2.2	2.0	1.8	1.7	1.5
a in $1/m$	404	929	1511	2134	2789	3471	4176	4902
β_K in $10^{-7}m/s$	3.8	6.4	8.7	11	13	15	16	18
d_r in $10^{-4}m$	74.2	32.3	19.9	14.1	10.8	8.64	7.18	6.12
We	1.8	7.1	16.0	28.4	44.4	64.0	87.1	114

In Abbildung 3-5 sind drei Volumenvariationen der kontinuierlichen Phase abgebildet. Im Diagramm a liegen die Versuche überwiegend im kinetikkontrollierten Regime, bei Diagramm b vorwiegend im Übergangsbereich I und im Diagramm c größtenteils im spontanen Bereich. Der Volumenverhältnis wird hier (wie in Tabelle 3-6 angezeigt) bei konstantem stöchiometrischem Verhältnis von eins variiert. Weitere Startwerte können der Tabelle 3-1 entnommen werden.

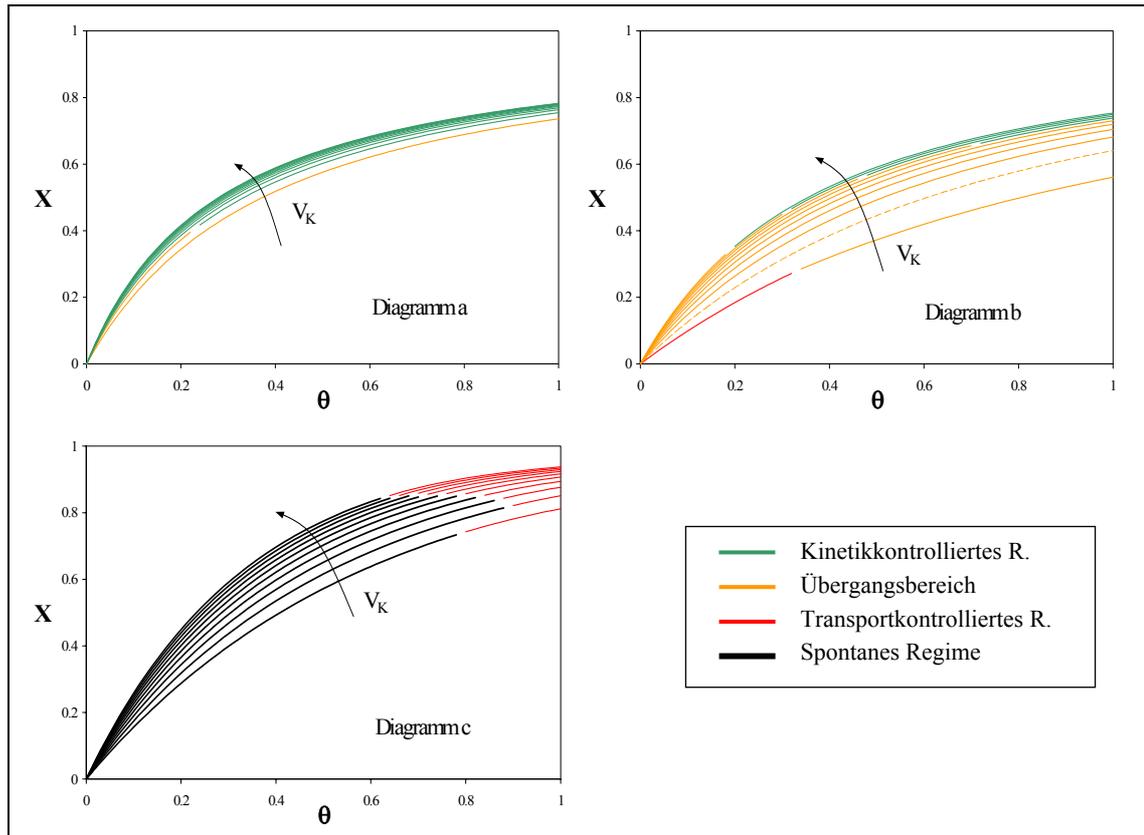


Abb. 3-5: Quasi-homogene Umsätze über der dimensionslosen Zeit bei steigendem Volumen der kontinuierlichen Phase und konstantem stöchiometrischem Einsatzverhältnis in verschiedenen Reaktionsregimen, $Sh_K=10$

Tab. 3-6: Variation des Volumens der kontinuierlichen Phase bei konstantem stöchiometrischem Verhältnis in verschiedenen Reaktionsregimen

V_K in l	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9	1
c_{B0K} in mol/l	8.00	4.00	2.67	2.00	1.60	1.33	1.14	1.00	0.89	0.80
ε	2.00	1.00	0.67	0.50	0.40	0.33	0.29	0.25	0.22	0.20

Wie in der Abbildung erkennbar ist, führt eine Vergrößerung des Volumens der Reaktionsphase außer im kinetikkontrollierten Regime zu einer Erhöhung des quasi-

homogenen Umsatzes. Die Umsatzerhöhung ist mit dem verbesserten Stofftransport von Komponente A, verursacht durch die Vergrößerung der Stofftransportfläche, zu erklären, die sich bei der Verzehnfachung des Volumens der kontinuierlichen Phase verdoppelt. Im Gegensatz dazu führt eine Vergrößerung des Volumens der Phase, in der die Reaktion nicht stattfindet (in diesem Fall der dispersen Phase), wie in Tabelle 3-7 beschrieben, bei konstantem stöchiometrischem Verhältnis zur Abnahme des quasi-homogenen Umsatzes. Dies ist in Abbildung 3-6 durch das Diagramm a im kinetikkontrollierten Regime, durch Diagramm b im Übergangsbereich I und durch Diagramm c im spontanen Bereich dargestellt.

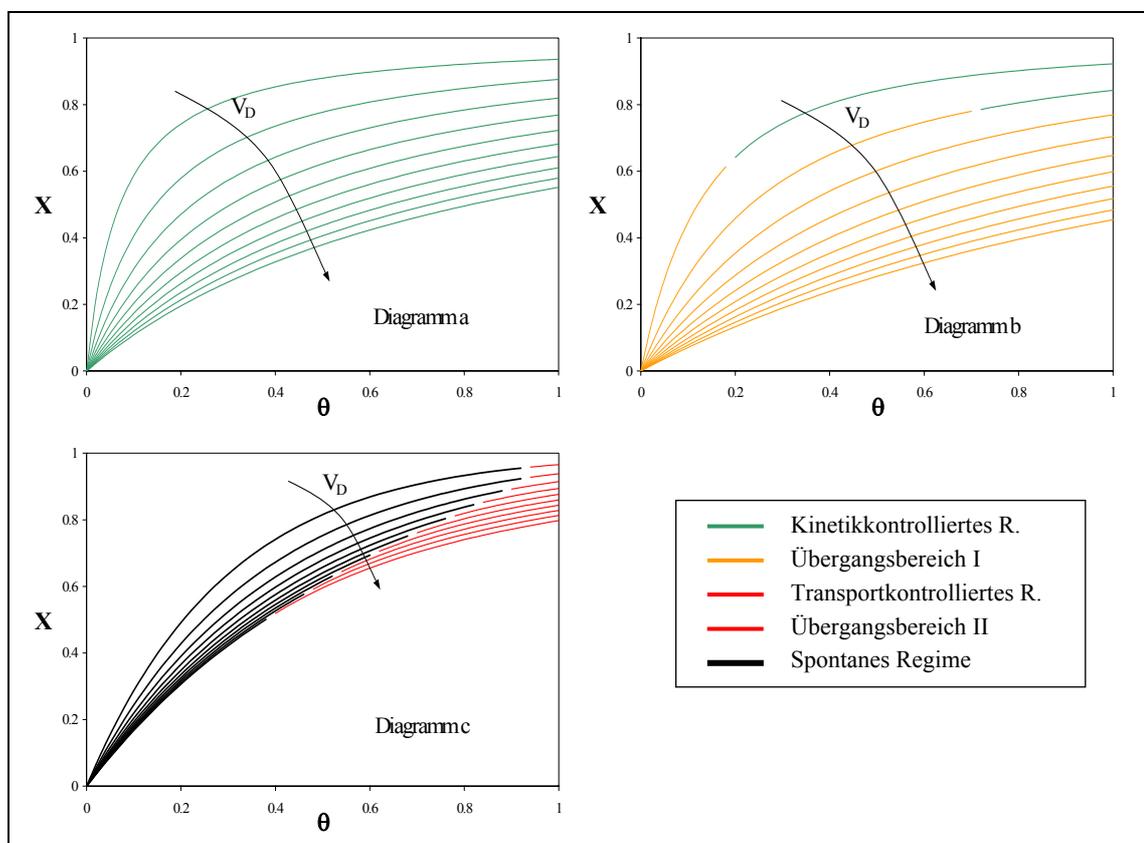


Abb. 3-6: Quasi-homogene Umsätze über der dimensionslosen Zeit bei steigendem Volumen der dispersen Phase und konstantem stöchiometrischem Einsatzverhältnis in verschiedenen Reaktionsregimen, $Sh_K=10$

Tab. 3-7: Variation des Volumens der dispersen Phase bei konstantem stöchiometrischem Verhältnis in verschiedenen Regimen

V_D in l	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9	1
c_{A0D} in mol/l	8.00	4.00	2.67	2.00	1.60	1.33	1.14	1.00	0.89	0.80
ϵ	0.13	0.25	0.38	0.50	0.63	0.75	0.88	1.00	1.13	1.25

Bei Vergrößerung des Volumens der dispersen Phase spielt die Konzentration der Komponente A eine starke Rolle, deren Absinken um den Faktor 10 das starke Abnehmen der Reaktionsgeschwindigkeit in kontinuierlicher Phase bewirkt. Hieran kann auch die Zunahme der Stofftransportfläche um den Faktor 4, 5 nichts ändern.

Insgesamt muss bei den hier gezeigten Volumenvariationen beachtet werden, dass sie auf den im Simulationsmodell getroffenen Voraussetzungen beruhen. Weitere Einflüsse sind nicht auszuschließen. Beispielsweise kann sich der Verteilungskoeffizient mit der Konzentration der gelösten Komponenten ändern. Experimentelle Volumenvariationen zur Bestimmung der Reaktionsphase wurden schon von Atherton¹⁸ und Hanson¹⁹ erfolgreich durchgeführt.

In folgender Matrix sind die komplexen Zusammenhänge der Variablen im Simulationsmodell beim isothermen Batchreaktor mit Reaktion in kontinuierlicher Phase dargestellt, wobei die Wirkung bei Erhöhung der Startvariablen und weiterer wichtiger Variablen sowie der Kennzahlen auf die berechneten Größen dargestellt wird (siehe Abbildung 3-7). Die grau unterlegten Felder kennzeichnen die als Startvariablen vorgegebenen Größen. Eine ausführliche Darstellung der Wirkung der einzelnen Startvariablen auf die berechneten Größen im Simulationsprogramm befindet sich im Anhang B dieser Arbeit.

Variable	a	Al _K	c _{AD}	c _{BH}	d _{TR}	Da _{eff}	E _A	Ha	n _A	n _{A0}	n _B	n _{B0}	r _{K,KIN}	r _{K,TRA}	r _{K,SPO}	We	β _K	ε	λ
a						↑							↑	↑	↑				
Al _K						↑							↑						
c _{A0D}			↑			-	↓		↑	↑			↑	↑	↑				↑
c _{B0K}				↑		↑	↑	↑			↑	↑	↑	↑	↑				↓
d _R	↑				↓	↑		↓					↑	↑	↑	↑	↑		
d _{TR}	↓	-				↓		↑					↓	↓	↓			↓	
D _A		-				↑	↓	↓					↑	↑	↑			↑	
D _B							↑						-	-	↑				
E _{A∞K}															↑				
k _K						↑		↑					↑	↑					
m _A						↑	↓						↑	↑	↑				
n _R	↑				↓	↑		↓					↑	↑	↑	↑	↑		
Sh _K		↑				↓		↓					↑	↑	↑			↑	
V _D	↑	↓			↑	↓		↑	↑	↑			↓	↓	↓			↓	↑
V _K	↓	↑			↓	↑		↓			↑	↑	↑	↑	↑			↑	↓
We	↑				↓	↑		↓					↑	↑	↑			↑	
β _K		↑						↓					↑	↑	↑				
ε	↑	↓			↑	↑		↑					↓	↓	↓			↓	
η		↓				↑		↑					↓	↓	↓			↓	
v _A						↑	↑						-	-	↑				↓
v _B							↓						-	-	↓				↑
ρ	↑				↓	↑		↓					↑	↑	↑	↑	↑		
σ	↓				↑	↓		↑					↓	↓	↓	↓	↓		
τ _R						↑													

Abb. 3-7: Auswirkungen bei Erhöhung der in der ersten Spalte stehenden Größen im Simulationsmodell

4 Vorgehensweise zur Identifikation der Reaktionsregime

Um zu erkennen, ob mit der auf flüssig/flüssig Reaktionen übertragenen Äquivalenten-Isothermen-Zeit-Methode makrokinetische Parameter des kinetik- oder des transportkontrollierten Regimes ermittelt werden, ist es notwendig, das vorliegende Reaktionsregime zu bestimmen.

Es besteht einerseits die Möglichkeit, die Identifikation durch die Bestimmung der effektiven Reaktionsordnung nach der Äquivalenten-Isothermen-Zeit-Methode vorzunehmen (siehe Kapitel 5.2). Handelt es sich bei der untersuchten Reaktion um eine einfache, irreversible Reaktion 2. Ordnung, ergeben sich für die effektive Reaktionsordnung in diesen Fall Werte von 1, 1.5, und 2 im spontanen, transport- und kinetikkontrollierten Regime und das Regime ist auf diese Weise ausreichend bestimmt. Ist jedoch der Reaktionsmechanismus nicht genau bekannt, um von einer Reaktion 2. Ordnung ausgehen zu können, so sollte die effektive Reaktionsordnung im kinetikkontrollierten Regime ermittelt werden. Wird hier ein Wert von 2 als effektive Reaktionsordnung ermittelt, kann in diesem Fall von einer Reaktion 2. Ordnung ausgegangen werden.

Weil bei homogenen Reaktionssystemen nicht ausschließlich ganzzahlige sondern häufig auch gebrochen rationale Werte für die effektive Reaktionsordnung ermittelt werden, ist auch bei flüssig/flüssig-Systemen nicht immer mit Reaktionen 2. Ordnung zu rechnen. Nur bei einer spontanen Reaktion, welche im Prinzip einer Oberflächenreaktion entspricht, nimmt die effektive Reaktionsordnung den Wert 1 an. Um auch Reaktionen mit gebrochen rationalen Werten der Reaktionsordnung identifizieren zu können, wird die nachstehend erläuterte Vorgehensweise zur Identifikation der Reaktionsregime anhand diverser Simulationen entwickelt, die in Abbildung 4-1 dargestellt ist.

Im ersten Schritt der Vorgehensweise soll anhand des quasi-homogenen Umsatz-Zeit-Verlaufes einer isothermen flüssig/flüssig-Reaktion geprüft werden, ob es sich um eine Pseudoreaktion 1. Ordnung und damit um eine Spontanreaktion handelt. In diesem Fall kann dann bei höheren Reaktionstemperaturen und niedrigeren Rührerdrehzahlen von spontaner Reaktion ausgegangen werden.

Andernfalls sollen im nächsten Schritt zwei Versuche bei unterschiedlicher Drehzahl darüber Aufschluss geben, ob ein Einfluss der Rührerdrehzahl auf den quasi-homogenen Umsatzverlauf erkennbar ist. Bewirkt eine Erhöhung der Rührerdrehzahl keine Umsatzerhöhung, so lässt dies auf das kinetikkontrollierte Regime schließen. Für Versuche, die bei niedrigeren Reaktionstemperaturen und höheren Rührerdrehzahlen durchgeführt werden, kann dann das kinetikkontrollierte Regime angenommen werden.

Zur Identifikation des kinetikkontrollierten Regimes wird der Theta-Faktor benötigt, der in Kapitel 4.3 erläutert wird.

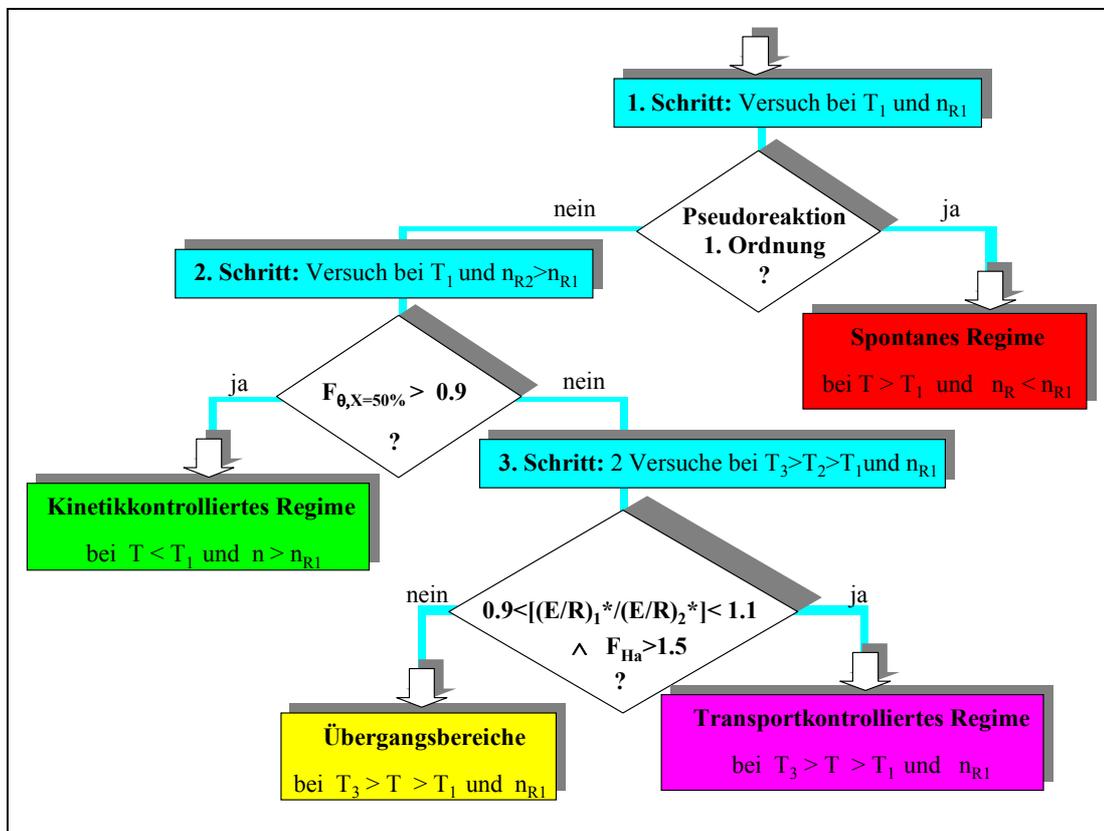


Abb. 4-1: Ablaufdiagramm zur Identifikation der Reaktionsregime

Wird in den vorangegangenen Schritten die Reaktion weder als spontan noch als kinetikkontrolliert identifiziert, sollen im dritten Schritt drei Versuche bei unterschiedlicher Reaktionstemperatur mit ansonsten konstant gehaltenen Größen nach der Äquivalenten-Isothermen-Zeit-Methode ausgewertet werden.

Die Äquivalente-Isotherme-Zeit-Methode ist eine in neuerer Zeit entwickelte Methode zur Ermittlung der makrokinetischen Parameter und wird in Kapitel 5 ausführlich hergeleitet, weshalb sie an dieser Stelle nur kurz erläutert wird. Die Äquivalente-Isotherme-Zeit-Methode stellt ein gebräuchliches Verfahren zur thermokinischen Auswertung von isothermen, isoperibolen und adiabatischen Batchversuchen dar. In dieser Arbeit wird die Methode modifiziert und zur Bestimmung der makrokinetischen Parameter bei flüssig/flüssig-Reaktionen genutzt.

Im Gegensatz zu den klassischen Verfahren zur Parameterermittlung weist die ÄIZ-Methode die Besonderheit auf, dass die Reaktionsordnung nicht am Anfang der Auswertung vorgegeben werden muss, sondern als letzter Parameter berechnet wird. Dies ist bei der Auswertung von makrokinetischen Reaktionen deshalb sehr zweckmäßig, weil in den verschiedenen Reaktionsregimen unterschiedliche effektive Reaktionsordnungen herrschen.

Durch die Einführung einer gemeinsamen Bezugstemperatur und der dimensionslosen äquivalenten isothermen Reaktionszeit in die dimensionslose quasi-homogene Stoffbilanz des Batchreaktors wird eine transformierte Stoffbilanz erhalten, die nicht mehr von der Reaktionstemperatur und -zeit der einzelnen Versuche sondern von der äquivalenten isothermen Reaktionszeit und der Bezugstemperatur abhängig ist. Vor der Transformation muss die Aktivierungstemperatur der Reaktion ermittelt werden, welches durch die Auswertung der untersuchten Umsatz-Zeit-Kurven bei unterschiedlichen Reaktionstemperaturen anhand der Temperaturabhängigkeit nach Arrhenius möglich ist.

Mittels der erhaltenen transformierten Stoffbilanz können die untersuchten Umsatz-Zeit-Verläufe bei der gemeinsamen Bezugstemperatur als Umsatzverläufe über der dimensionslosen äquivalenten isothermen Reaktionszeit dargestellt werden. Im Idealfall sind in dieser Darstellung alle Umsatzkurven deckungsgleich, ansonsten kann durch die Änderung der Aktivierungstemperatur versucht werden, die Kongruenz der Umsatzkurven herbeizuführen.

Anschließend kann anhand der transformierten Stoffbilanz durch eine Extrapolation auf den Reaktionsstart die effektive Anfangsreaktionsgeschwindigkeit bei der Bezugstemperatur der Reaktion errechnet werden. Bei der Auswertung von homogenen Reaktionen kann auf diese Weise der Stoßfaktor ermittelt werden. Bei der modifizierten Äquivalenten-Isothermen-Zeit-Methode wird an dieser Stelle im Fall der kinetikkontrollierten Reaktion das Produkt aus Nernst'schem Verteilungskoeffizienten und dem Häufigkeitsfaktor erhalten. Liegt eine transportkontrollierte Reaktion vor, so besteht der berechnete Parameter aus dem Produkt der spezifischen Phasengrenzfläche, dem Verteilungskoeffizienten und der Wurzel aus dem Stoßfaktor und dem Diffusionskoeffizienten der diffundierenden Komponente. Bei Kenntnis der effektiven Anfangsreaktionsgeschwindigkeit kann nun auch der Verlauf der effektiven dimensionslosen Reaktionsordnung dargestellt werden, so dass durch arithmetische Mittelung die effektive Reaktionsordnung bestimmt werden kann.

Durch Anwendung der Äquivalenten-Isothermen-Zeit-Methode im dritten Schritt des Identifikationsverfahrens (siehe Abb. 4-1) können, wie oben beschrieben, die makrokinetischen Parameter der Reaktion bestimmt werden. Weil das transportkontrollierte

Regime an Gebiete grenzt, welche in dieser Arbeit als Übergangsbereich I und II bezeichnet werden, in denen zuverlässige makrokinetische Parameter nicht ermittelt werden können, muss sichergestellt werden, dass im transportkontrollierten Regime ausgewertet wird. Zur Regime-Unterscheidung werden „zwei Sätze“ von makrokinetischen Parametern, u. a. die Aktivierungstemperatur ermittelt, welches ausführlich in Kapitel 4.4 beschrieben wird. Wenn sich die beiden ermittelten Aktivierungstemperaturen nur wenig voneinander unterscheiden, kann vom transportkontrollierten Regime ausgegangen werden, sofern sich die mittleren Hatta-Zahlen der „zwei Sätze“ genug voneinander unterscheiden. Dies kann anhand des Hatta-Faktors geprüft werden. Wenn der Hatta-Faktor groß genug ist, liegt eine lineare Abhängigkeit der logarithmischen effektiven Reaktionsgeschwindigkeit von der reziproken Temperatur vor, wie es im transportkontrollierten Regime der Fall ist. Dann kann im Bereich der ausgewerteten Reaktionstemperaturen und bei der vorliegenden Rührerdrehzahl von einer transportkontrollierten Reaktion ausgegangen werden.

Anhand ausgewählter simulierter Reaktionen soll die Vorgehensweise zur Identifikation schrittweise in den folgenden Unterkapiteln dargestellt werden.

4.1 Voraussetzungen für die Reaktionen

Zur Auswertung von flüssig/flüssig-Reaktionen anhand der in dieser Arbeit vorgestellten Methode müssen isotherme Temperatur-Zeit-Verläufe verwendet werden, da die den Stofftransport beeinflussenden Größen wie Diffusions- und Verteilungskoeffizienten in diesem Fall als konstante Größen angesehen werden können. Folgende Voraussetzungen der chemischen Reaktion sollten erfüllt sein, um die Methode anwenden zu können:

- Eine einfache irreversible isotherme Reaktion mit einem Temperaturverhalten nach Arrhenius soll vorliegen.
- Der quasi-homogene Endumsatz soll größer als 50% sein.
- Ein stöchiometrisches Einsatzverhältnis von 1 soll eingehalten werden.
- Es finden weder Phasenumkehr noch Volumenzunahme statt.
- Die Reaktionsphase muss bekannt sein.
- Die Reaktion soll nur in einer der beiden Phasen stattfinden.

- Die Komponente A ist in der dispersen Phase, die Komponente B in der kontinuierlichen Phase gelöst.
- Eine geringe Löslichkeit der diffundierenden Komponente liegt in der Reaktionsphase vor.

4.2 Erster Schritt: Spontanreaktion?

Im ersten Schritt soll im Φ_M/X -Diagramm geprüft werden, ob eine Pseudoreaktion 1. Ordnung vorliegt. Φ_M ist hierbei die effektive dimensionslose Reaktionsgeschwindigkeit, welche die auf die effektive Anfangsreaktionsgeschwindigkeit bezogene effektive Reaktionsgeschwindigkeit angibt. Die gewählte Reaktion verläuft im gesamten Umsatzbereich spontan. In Abbildung 4-2 sind die $X(\theta)$ - und die $\Phi_M(X)$ -Kurve dargestellt.

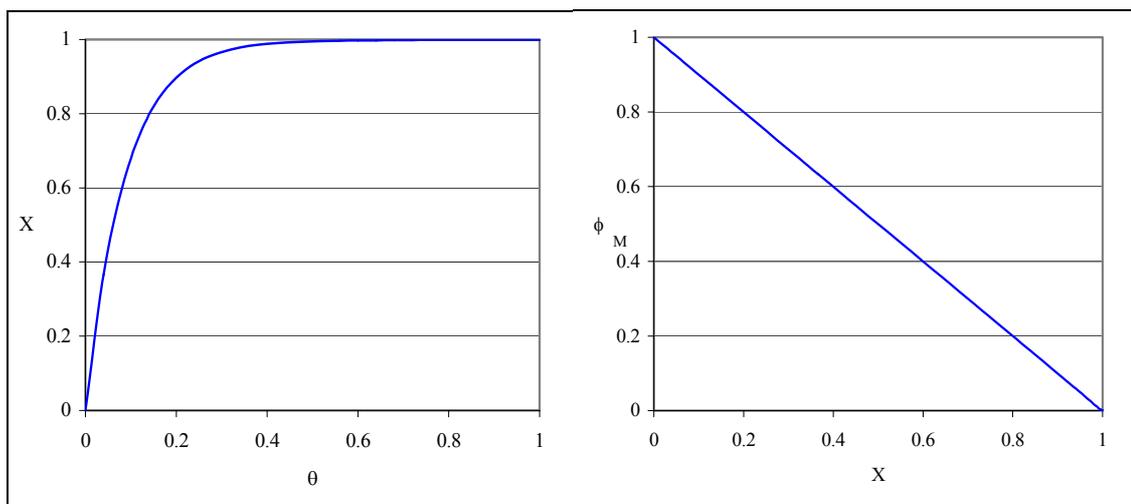


Abb. 4-2: $X(\theta)$ - und $\Phi_M(X)$ -Kurve für eine spontane Reaktion

Wie erkennbar ist, hat die Kurve der effektiven dimensionslosen Reaktionsgeschwindigkeit eine Steigung von -1 . Damit ergibt sich die effektive Reaktionsordnung als Pseudoreaktion 1. Ordnung, wie es im spontanen Regime der Fall ist.

Zum Vergleich mit anderen Reaktionsregimen wird die oben gewählte Reaktion bei niedrigeren Temperaturen simuliert. Hierfür werden alle Startvariablen bis auf die Temperatur konstant gehalten. In Abbildung 4-3 sind ermittelte effektive Reaktionsord-

nungen über der Anfangshattazahl aufgetragen. Wie in der Grafik erkennbar ist, wird eine effektive Reaktionsordnung von 1 nur bei Hattazahlen erreicht, die weit über dem maximalen Verstärkungsfaktor von 11 liegen.

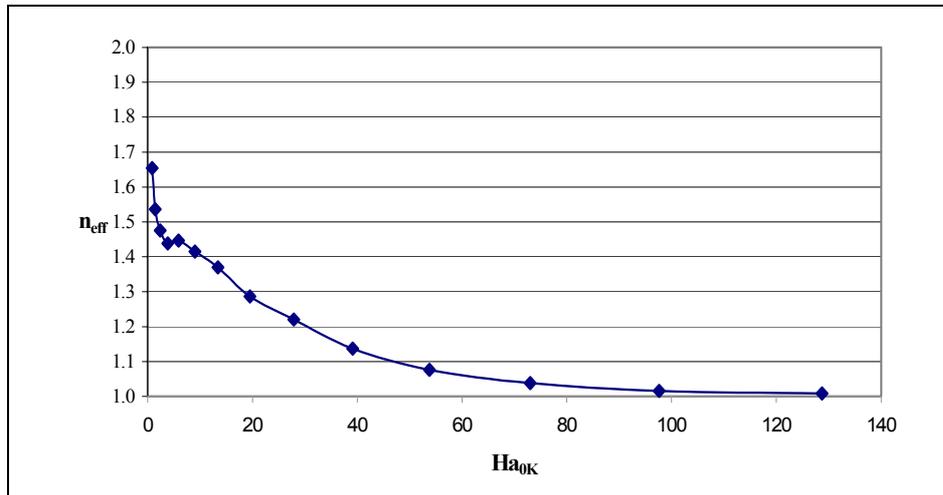


Abb. 4-3: Effektive Reaktionsordnung über der Hattazahl bei einer Reaktion 2. Ordnung

Ergibt sich eine $\Phi_M(X)$ -Kurve, bei der eine effektive Reaktionsordnung größer als eins berechnet wird, kann jedes der anderen drei Reaktionsregime vorliegen, zu deren Bestimmung die weiteren Schritte des Identifikationsverfahrens durchgeführt werden sollten.

4.3 Zweiter Schritt: Kinetikkontrolliertes Regime?

Handelt es sich bei der untersuchten Reaktion um eine Reaktion 2. Ordnung, kann das kinetikkontrollierte Regime durch Bestimmung der effektiven Reaktionsordnung identifiziert werden. Ergibt sich in diesem Fall ein Wert zwischen 2 und 1.95 als effektive Reaktionsordnung, so handelt es sich hierbei um eine kinetikkontrollierte Reaktion.

Weicht die Reaktionsordnung entweder von 2 ab oder ist unbekannt, kann ein kinetikkontrolliertes Regime identifiziert werden, indem Versuche bei unterschiedlichen Drehzahlen untersucht werden, wobei alle anderen Prozessgrößen wie Temperatur, Konzentrationen und Volumina konstant gehalten werden. $X(\theta)$ -Verläufe bei verschiedenen Drehzahlen weichen nur wenig voneinander ab, falls die Versuche im kinetikkontroll-

lierten Regime ablaufen, wie es in Abbildung 4-4 für mehrere Drehzahlen gezeigt ist. Hierfür werden Drehzahlpaare ausgewählt, bei denen die 2. Drehzahl (n_{R2}) jeweils um 50% höher als die 1. Drehzahl (n_{R1}) liegt.

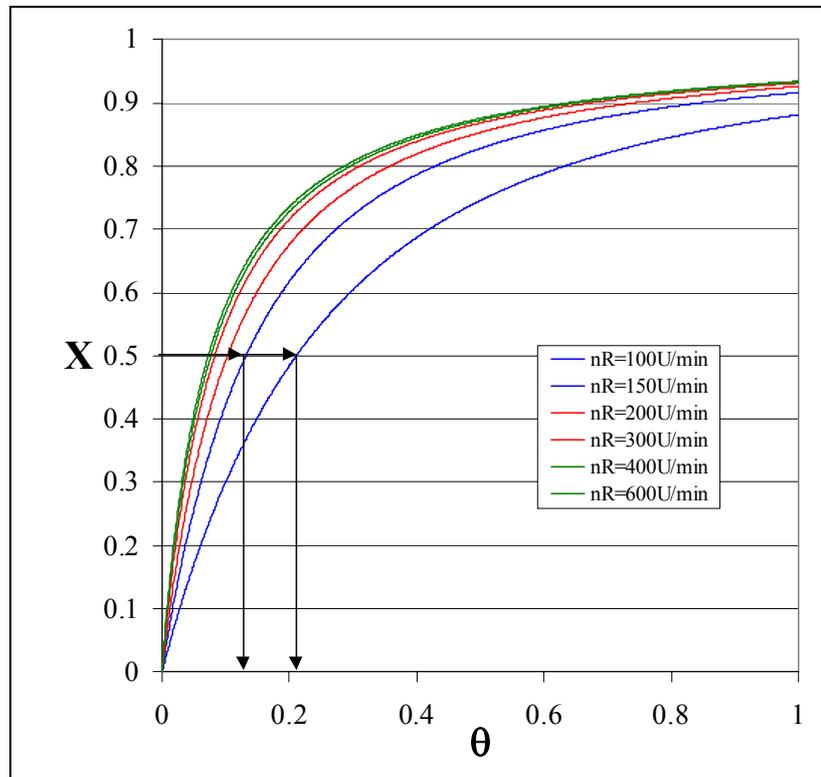


Abb. 4-4: $X(\theta)$ -Kurven für eine Reaktion bei verschiedenen Drehzahlen

Mit dem in dieser Arbeit entwickelten Auswertungsverfahren soll ein kinetikkontrolliertes Regime vom Übergangsbereich I unterschieden werden können. Hierzu dient der Faktor $F_{\theta, X=50\%}$, der für zwei Versuche bei einem quasi-homogenen Umsatz von jeweils 50% berechnet wird, deren Drehzahlen sich um 50% bei ansonsten gleichen Parametern voneinander unterscheiden, dabei gilt $n_{R1} < n_{R2}$:

$$F_{\theta, X=50\%} = \frac{\theta(X = 50\%, n_{R2})}{\theta(X = 50\%, n_{R1})} \quad \text{Gl. 4-1}$$

Der Faktor $F_{\theta, X=50\%}$ wird hier bei einem quasi-homogenen Umsatz von 50% berechnet, obwohl sich beim Vergleich der Theta-Werte bei höheren quasi-homogenen Umsätzen größere Abweichungen der Theta-Werte und damit größere Theta-Faktoren ergeben

können. In dieser Arbeit wird der Theta-Faktor bei Umsätzen von 50% berechnet, weil die ausgewerteten Versuche bei einem Endumsatz von mindestens 50% verlaufen. Eine Sensitivitäts- bzw. Optimierungsanalyse bezüglich des geeigneten Umsatzwertes bleibt einer anderen Arbeit vorbehalten. Beispielhaft sind in Abb.4-4 die Theta-Werte eines Drehzahlenpaares mit Pfeilen angedeutet.

In Abbildung 4-5 ist für verschiedene Drehzahlpaare und Temperaturen der Faktor $F_{\theta, X=50\%}$ über der Anfangshattazahl der Simulationen bei Sherwoodzahlen zwischen 8 und 10 dargestellt. Bei der oberen Kurve liegt die zweite Drehzahl um 30% höher als die erste ($n_{R2}=1.33 \cdot n_{R1}$), bei der unteren Kurve ist die zweite Drehzahl gegenüber der ersten um 50% erhöht ($n_{R2}=1.5 \cdot n_{R1}$).

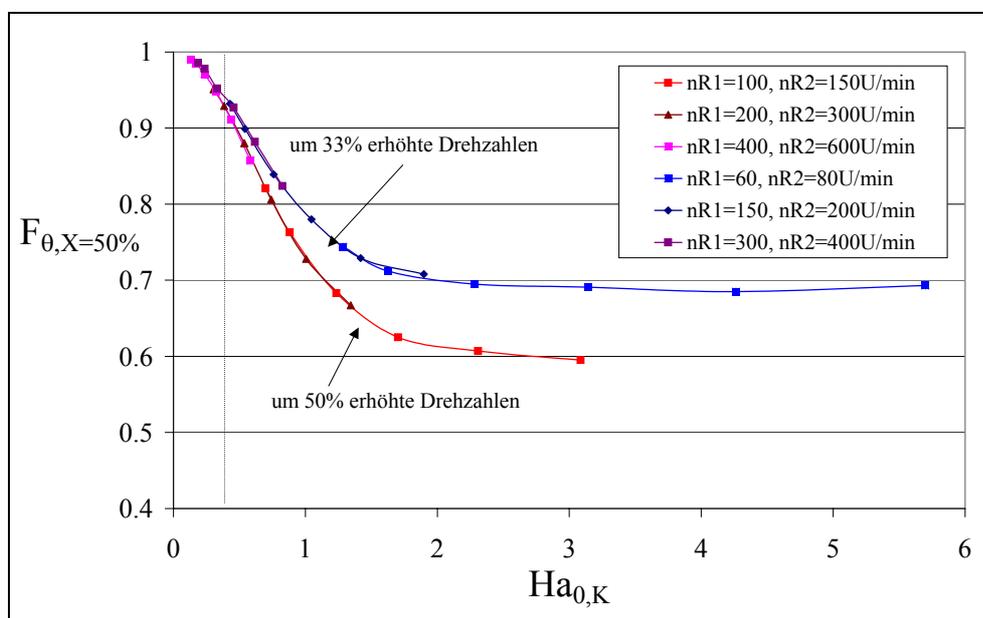


Abb. 4-5: Faktor $F_{\theta, X=50\%}$ bei verschiedenen Temperaturen für verschiedene Drehzahlpaare über der gemittelten Anfangshattazahl bei niedrigen Sherwoodzahlen

Die gepunktete Linie bezeichnet eine Anfangshattazahl von 0.42. Bei diesem Wert stellt sich nach 50%igem quasi-homogenen Umsatz eine mittlere Hattazahl von 0.3 ein. Hier kann der Grenzwert von 0.92 abgelesen werden, unterhalb dessen die Reaktion im kinetikkontrollierten Regime stattfindet. Ebenso werden für verschiedene Drehzahlpaare und Temperaturen die Faktoren $F_{\theta, X=50\%}$ bei Sherwoodzahlen zwischen 80 und 100 ermittelt und in Abbildung 4-6 dargestellt.

Hier ergibt sich bei einer Anfangshattazahl von 0.42 ein Grenzwert von 0.6. Wird dagegen der bei niedrigen Sherwoodzahlen ermittelte Grenzwert eingetragen, werden damit Reaktionen mit einer gemittelten Anfangshattazahl von $Ha_{0K} < 0.12$ als kinetikkontrollierte Reaktionen identifiziert, falls hohe Sherwoodzahlen vorliegen. Die gemittelte Anfangshattazahl von 0.12 entspricht hierbei einer Hattazahl bei 50%igem Umsatz von 0.085.

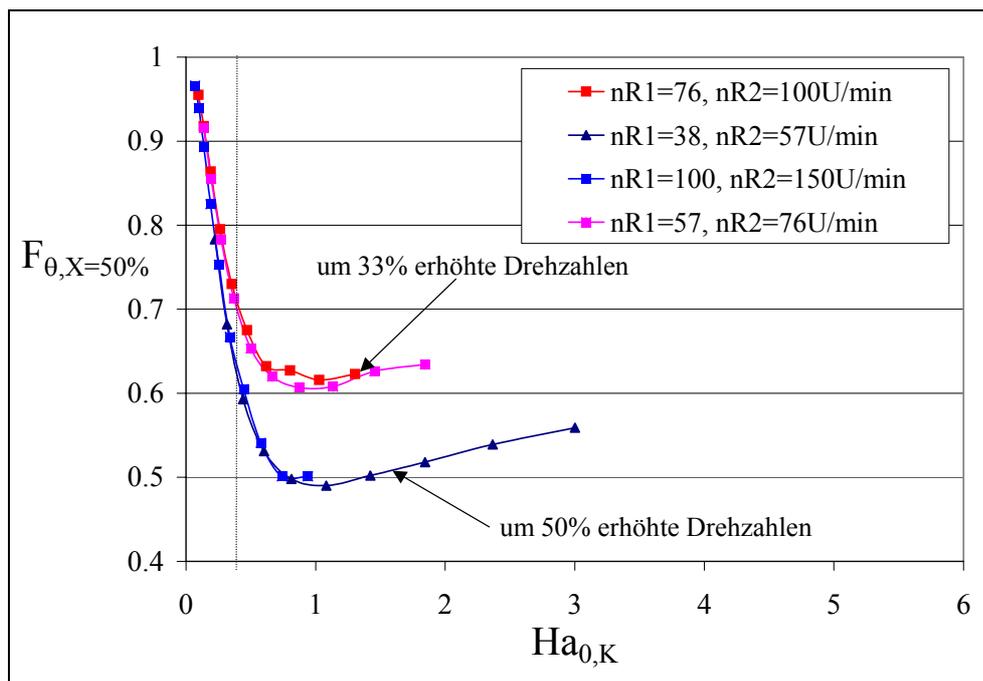


Abb. 4-6: Faktor $F_{\theta, X=50\%}$ bei verschiedenen Temperaturen für verschiedene Drehzahlenpaare über der gemittelten Anfangshattazahl bei hohen Sherwoodzahlen

Als Grenzwert zur akzeptablen Regimeunterscheidung wird in dieser Arbeit ein Grenzwert von $F_{\theta, X=50\%}=0.9$ festgelegt, der für Reaktionen gilt, bei denen die 2. Drehzahl um 50 % höher liegt als die 1. Drehzahl. Mit dem vorgeschlagenen Grenzwert von 0.9, der die Grenze zwischen dem kinetikkontrollierten Regime und dem Übergangsbereich I bilden soll, werden Reaktionen als kinetikkontrolliert identifiziert, die bei sehr niedrigen Hattazahlen ablaufen. Es ist sinnvoll, den Bereich des als kinetikkontrolliert identifizierten Regimes bei hohen Sherwoodzahlen zu reduzieren, weil die Ergebnisse zur Ermittlung der Makrokinetik bei hohen Sherwoodzahlen bei Anfangshattazahlen über 0.1 mit großen Abweichungen verbunden sind (siehe Kapitel 5.2). Auf diese Weise können Ergebnisse mit akzeptablen Abweichungen erhalten werden.

Zusätzlich muss berücksichtigt werden, dass im Simulationsmodell zur Berechnung des mittleren Tropfendurchmessers ein Weberexponent von -0.6 angenommen wird, welcher nur für koaleszenzgehemmte Systeme und koaleszierende Systeme mit niedrigen Volumenverhältnissen zutrifft, wie bereits in Kapitel 2.3 beschrieben. Für andere Systeme kann der Weberexponent bis auf -0.2 absinken, so dass der daraus resultierende Einfluss der Drehzahl auf die Größe des mittleren Tropfendurchmessers bzw. der spezifischen Phasengrenzfläche wesentlich geringer ist, und eine Drehzahlerhöhung um 50% nicht die gleiche Auswirkung wie oben beschrieben haben wird. Deshalb müsste sich bei einem koaleszierenden System mit hohem Volumenverhältnis und einem Weberexponenten von 0.2 die 2. Drehzahl um 340% von der 1. Drehzahl unterscheiden, um die Regimegrenze wie oben beschrieben identifizieren zu können. Es ist jedoch fraglich, ob eine Drehzahlerhöhung von 340% in der Praxis bei normaler Laborausstattung realisiert werden kann. Bestimmt können für koaleszierende Systeme mit hohen Volumenverhältnissen nur wenige Messpunkte ermittelt werden. Um auf einfache Weise feststellen zu können, ob es sich bei einem flüssig/flüssig-System um ein koaleszenzgehemmtes System handelt, kann ein Schnelltest im Becherglas durchgeführt werden, indem das Verhalten des Gemisches nach vorherigem starkem Schütteln beobachtet wird. Bei koaleszenzgehemmten Systemen bleibt die disperse Phase mindestens für einen Zeitraum von einer Stunde bestehen. Handelt es sich bei dem untersuchten flüssig/flüssig-System um ein koaleszierendes System, so trennen sich die Phasen relativ schnell voneinander.

Im Gegensatz zu den hier gezeigten Simulationen können bei experimentellen Untersuchungen die bereits erwähnten geometrischen Einflüsse des Reaktors, des Rührers und der Strömungsbrecher zusätzliche Auswirkungen auf den mittleren Tropfendurchmesser (Sauterdurchmesser) haben. Diese Auswirkungen werden hier nicht berücksichtigt. Genaue Ergebnisse zur Bestimmung des flüssig/flüssig-Systems bzw. der spezifischen Phasengrenzfläche lassen sich nur durch Verwendung einer geeigneten Messvorrichtung zur Bestimmung der Tröpfchengrößenverteilung erzielen.

4.4 Dritter Schritt: Übergangsbereiche oder transportkontrollierte Reaktion?

Wird in den ersten Schritten weder eine spontane noch eine kinetikkontrollierte Reaktion nachgewiesen, sollte der dritte Schritt zur Identifikation der Regime durchgeführt werden. Es soll geprüft werden, ob eine transportkontrollierte Reaktion oder eine Reaktion in einem der Übergangsbereiche vorliegt.

Liegt eine einfache Reaktion 2. Ordnung vor, so können die makrokinetischen Parameter mittels der Äquivalenten-Isothermen-Zeit-Methode bestimmt werden, indem zwei quasi-homogene Umsatz-Zeit-Verläufe ausgewertet werden, bei denen sich die effektive Reaktionsordnung mit Werten von 1.5 ergibt.

Eine Möglichkeit zur Parameterbestimmung bei Reaktionen mit gebrochen rationalen Werten besteht in der hier entwickelten Vorgehensweise. Hierbei wird versucht, den linearen Bereich des transportkontrollierten Regimes ausfindig zu machen, der sich beim logarithmischen Auftragen der effektiven Reaktionsgeschwindigkeit über der reziproken Reaktionstemperatur ergibt. Dies ist möglich, indem mindestens drei durchgeführte Reaktionen, deren Prozesstemperaturen sich um 10 Kelvin unterscheiden - alle anderen Prozessparameter werden konstant gehalten - nach der auf flüssig/flüssig-Reaktionen übertragenen Äquivalenten-Isothermen-Zeit-Methode ausgewertet werden, wobei als Ergebnis makrokinetische Parameter erhalten werden. Dieses Verfahren wird in Kapitel 5.3 ausführlich erläutert. Besonderes Augenmerk ist hierbei auf die Abhängigkeit der effektiven Reaktionsgeschwindigkeit von der makrokinetisch wirksamen Aktivierungstemperatur in den verschiedenen Reaktionsregimen zu richten, die bei heterogenen Reaktionen vorliegt. Diese ist als Steigung in der sogenannten Arrheniusdarstellung ablesbar (siehe Abbildung 4-7), in der die logarithmisch aufgetragene effektive Reaktionsgeschwindigkeit in Abhängigkeit von der reziproken Temperatur für die drei Regime und zwei Übergangsbereiche, die in dieser Arbeit unterschieden werden, dargestellt ist.

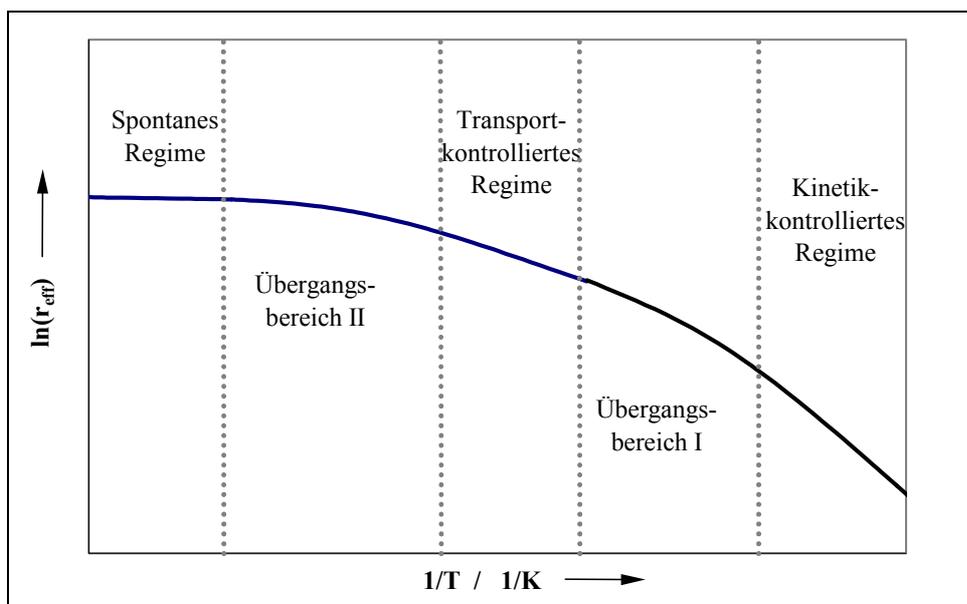


Abb. 4-7: Abhängigkeit der effektiven Reaktionsgeschwindigkeit von der Temperatur in den vier verschiedenen Reaktionsregimen bei $Sh_K=10$, $Al_K=1.4$, $E_{A\infty K}=11$, $m_A=0.1$

Im Fall des kinetikkontrollierten Regimes entspricht die Steigung der Kurve überwiegend der mikrokinetischen Aktivierungstemperatur (E/R). Im transportkontrollierten Fall entspricht sie der halbierten Aktivierungstemperatur ($(E/R)/2$). Liegt eine Spontanreaktion vor, ist die Kurvensteigung gleich null, d. h. die effektive Reaktionsgeschwindigkeit ist nicht mehr durch eine Erhöhung der Temperatur zu steigern. In den zwischen den Reaktionsregimen liegenden Übergangsbereichen I und II ändert sich demnach der Wert der makrokinetischen Aktivierungstemperatur beträchtlich.

Ein besonderer Kurvenverlauf ergibt sich im Übergangsbereich I bei hohen Hinterlandverhältnissen, die aus hohen Sherwoodzahlen resultieren (siehe Tabelle 2-3). Wird die in dieser Arbeit als obere Grenze gewählte Sherwoodzahl von 100 in die Gleichungen für das Hinterlandverhältnis eingesetzt, so kann daraus bei der flüssig/flüssig-Reaktion ein maximales Hinterlandverhältnis von 16 resultieren, wenn der Volumenverhältnis 0.5 ist. In Abbildung 4-8 ist die logarithmische effektive Reaktionsgeschwindigkeit für eine Sherwoodzahl von 100 aufgetragen. Die schwarzen Kurven werden nach der in dieser Arbeit beschriebenen Danckwertschen Penetrationstheorie berechnet. Zum Vergleich wird hier der Verlauf der effektiven Reaktionsgeschwindigkeit gemäß der Filmtheorie als rote Kurve mit aufgeführt.

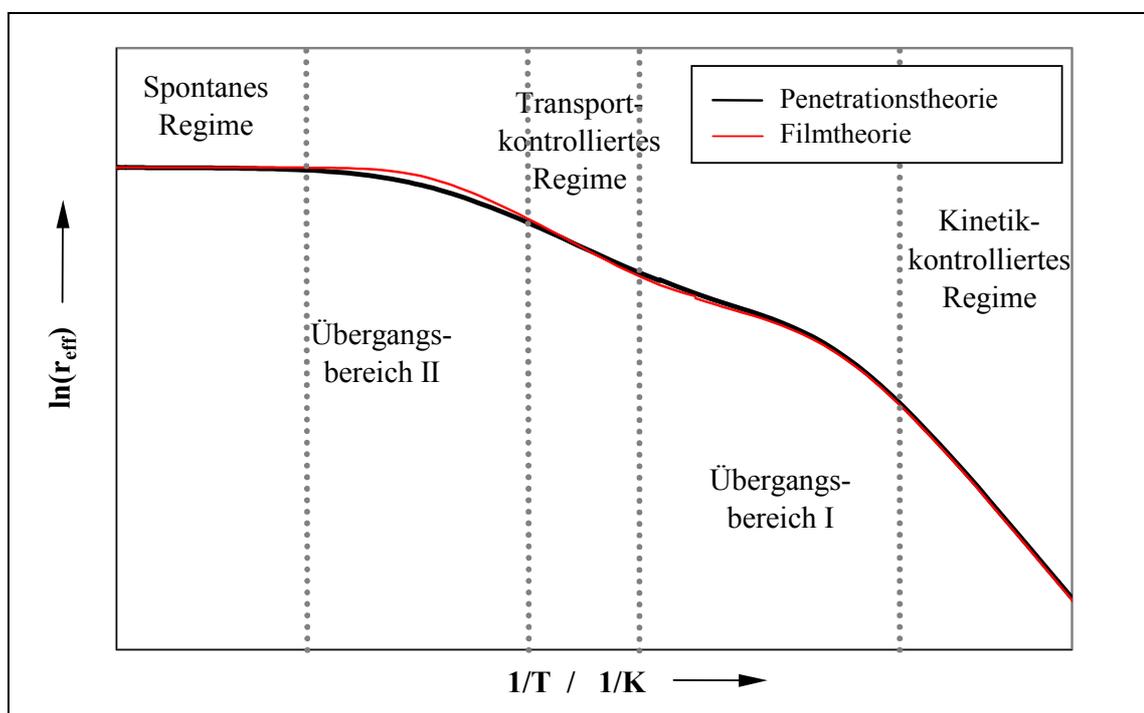


Abb. 4-8: Abhängigkeit der effektiven Reaktionsgeschwindigkeit von der Temperatur in den drei verschiedenen Reaktionsregimen und zwei Übergangsbereichen bei $Sh_K=100$, $Al=16$, $E_{A\infty K}=11$, $m_A=0.1$

Wie in der Abbildung erkennbar ist, stimmen die Kurven der beiden Theorien bis auf den Übergangsbereich II überein. Die Steigung beider Kurven fällt im Übergangsbereich I unter den Wert von $(E/R)/2$, der im transportkontrollierten Bereich vorliegt. In diesem Bereich kann demnach bei sehr hohen Sherwoodzahlen eine makrokinetisch wirksame Aktivierungstemperatur auftreten, die bis zu 30% unter der im transportkontrollierten Regime wirksamen Aktivierungstemperatur liegt. Die entscheidende Einflussvariable dafür ist das Hinterlandverhältnis, welches durch den verbesserten Stofftransport, der von 1.4 wie in Abbildung 4-7 dargestellt, auf 16 in Abbildung 4-8 angehoben wird. Ein hohes Hinterlandverhältnis kann sich bei großen Stofftransportkoeffizienten und Tropfendurchmessern sowie bei niedrigen Diffusionskoeffizienten ergeben, außerdem bewirkt ein großes Volumen der Reaktionsphase bei Reaktionen in kontinuierlicher Phase ein hohes Hinterlandverhältnis.

In Abbildung 4-8 ist der Bereich des transportkontrollierten Regimes im Vergleich zu den Übergangsbereichen sehr schmal, was durch den maximalen Verstärkungsfaktor beeinflusst wird. In Abbildung 4-9 ist eine Drehzahlvariation für eine Reaktion mit einem maximalen Verstärkungsfaktor von 51 bei hohen Sherwoodzahlen zwischen 40 und 100 sowie einem Hinterlandverhältnis zwischen 6 und 16 dargestellt.

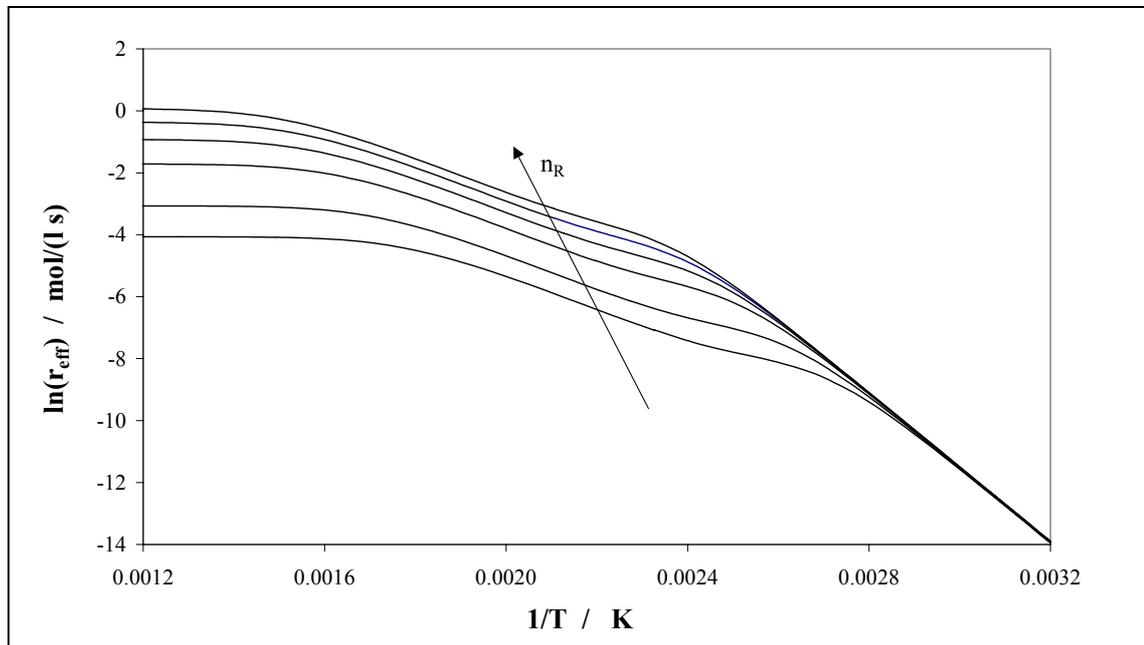


Abb. 4-9: Effektive Reaktionsgeschwindigkeit bei verschiedenen Rührerdrehzahlen,
 $E_{A \infty K} = 51$, $m_A = 0.02$, $\eta = 3 \cdot 10^{-4} \text{ Ns/m}^2$

Wie in obiger Grafik zu sehen ist, sind bei einem großen maximalen Verstärkungsfaktor die transportkontrollierten Reaktionsbereiche wesentlich ausgeprägter. Ein großer maximaler Verstärkungsfaktor liegt beispielsweise bei kleinen Verteilungskoeffizienten oder kleinen Diffusionskoeffizienten der diffundierenden Komponente im Vergleich zum Diffusionskoeffizienten der nicht diffundierenden Komponente vor.

Im Folgenden soll ein Unterscheidungsmerkmal gezeigt werden, anhand dessen eine Reaktion im transportkontrollierten Regime von einer in den Übergangsbereichen abgegrenzt werden kann. Das Unterscheidungsmerkmal basiert auf der linearen Abhängigkeit der logarithmischen effektiven Reaktionsgeschwindigkeit von der reziproken Temperatur im transportkontrollierten Regime und kann nur für Reaktionen verwendet werden, bei denen der transportkontrollierte Bereich groß genug ist, wenn beispielsweise ein großer maximaler Verstärkungsfaktor vorliegt. Hierzu sollen Versuche bei unterschiedlicher Prozesstemperatur, aber ansonsten konstanten Einflussparametern, nach der Äquivalenten-Isothermen-Zeit-Methode ausgewertet werden, die im folgenden Kapitel beschrieben wird. Unterscheiden sich die ermittelten makrokinetischen Aktivierungstemperaturen nur wenig voneinander, kann davon ausgegangen werden, dass ein transportkontrolliertes Regime vorliegt, wenn sich die Hattazahlen der Versuche genügend voneinander unterscheiden. Die Änderung der Hattazahl ist jedoch nicht im gesamten Wertebereich der Prozesstemperaturen und der möglichen Aktivierungstemperaturen gleich. Das Verhältnis der beiden Hattazahlen kann annähernd über den hier definierten Hattafaktor berechnet werden, indem die bei der makrokinetischen Auswertung ermittelten Aktivierungstemperaturen mit den gemittelten Temperaturen der zwei Reaktionspaare ($T_{1,mittel} < T_{2,mittel}$) in folgende Gleichung eingesetzt werden:

$$F_{Ha} = \text{EXP} \left[\frac{\left(\left(\frac{E}{R} \right)_1^* + \left(\frac{E}{R} \right)_2^* \right)}{2} \left(\frac{1}{T_{1,mittel}} - \frac{1}{T_{2,mittel}} \right) \right] \quad \text{Gl. 4-2}$$

Der Hattafaktor soll zum Nachweis der linearen Bereiche dienen. In dieser Arbeit wird ein Hattafaktor von 1.5 als Grenzwert gewählt, der mindestens vorliegen soll, um ein transportkontrolliertes Regime zu identifizieren. Die Verhältnisse der Anfangshattazahlen sind für einige Aktivierungstemperaturen und Reaktionstemperaturpaare innerhalb des Wertebereiches mit einer Differenz der Prozesstemperaturen von 20 Kelvin in Abbildung 4-10 dargestellt.

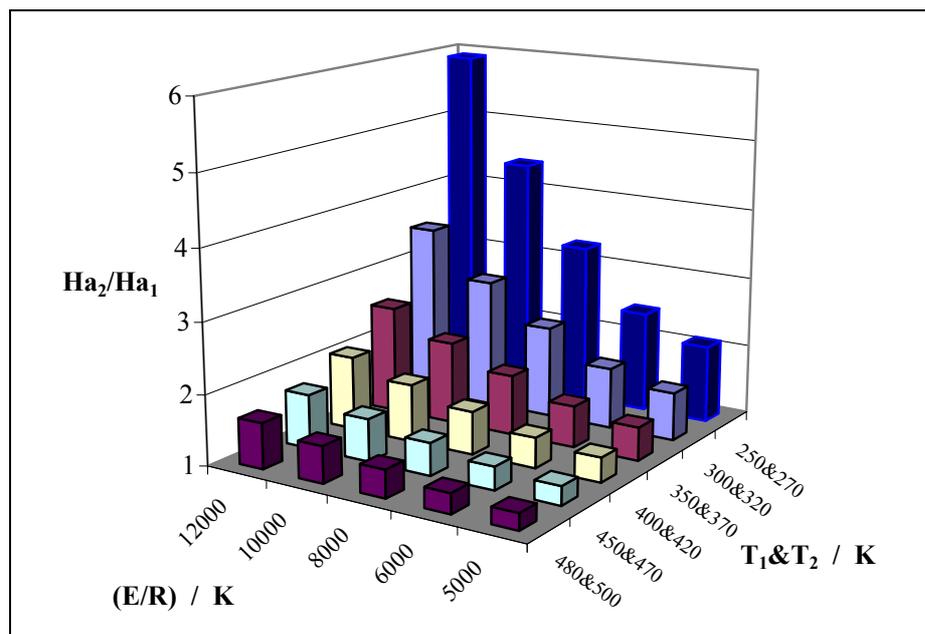


Abb. 4-10: Hattafaktor für verschiedene Aktivierungstemperaturen und Prozesstemperaturpaare mit einer Temperaturdifferenz von 20 K

Wie in obiger Grafik erkennbar ist, liegen nicht alle Hattafaktoren über 1.5, obwohl eine hohe Temperaturdifferenz der beiden Reaktionspaare von 20 Kelvin vorliegt. Ein großer Temperatureinfluss ergibt sich bei sehr hohen Aktivierungstemperaturen sowie bei niedrigen Prozesstemperaturen.

Folgendes Unterscheidungsmerkmal soll nun zur Identifikation der transportkontrollierten Reaktionen herangezogen werden:

- *Mindestens drei Temperatur-Zeit-Verläufe, deren Prozesstemperaturen sich um jeweils 10 Kelvin unterscheiden, wobei alle anderen Prozessparameter konstant gehalten werden, sollen untersucht werden. Die zwei Versuchspaare sollen nach der auf flüssig/flüssig-Reaktionen übertragenen Äquivalenten-Isothermen-Zeit-Methode ausgewertet werden. Beträgt die Abweichung der zwei als Ergebnisse erhaltenen ermittelten Aktivierungstemperaturen höchstens 10%, so ist die Reaktion als transportkontrollierte Reaktion einzustufen. Insgesamt muss der Hattafaktor der paarweise ausgewerteten Versuche größer als 1.5 sein, um einen genügend breiten Bereich von Hattazahlen abzudecken. Liegt der Hattafaktor unter 1.5, muss der Temperaturbereich, der zur Auswertung herangezogen wird, entsprechend vergrößert werden.*

4.5 Übergangsbereich I oder II

Ergibt das oben beschriebene Identifikationsverfahren, dass eine Reaktion im Übergangsbereich I oder II vorliegt, so ist die Auswertung nach der im folgenden Kapitel beschriebenen Äquivalenten-Isothermen-Zeit-Methode nicht möglich. In diesem Fall müssen weitere Versuche, die in den benachbarten Reaktionsregimen ablaufen, durchgeführt und ausgewertet werden.

Um eine Reaktion, die im Übergangsbereich I stattfindet, in das kinetikkontrollierte Regime zu verlagern oder eine Reaktion die im Übergangsbereich II liegt in das transportkontrollierte Regime zu verschieben, sind folgende Änderungen von Prozessgrößen möglich, um die Hatta-Zahl zu erniedrigen: Die Senkung der Prozesstemperatur, eine Verringerung der Konzentration der nicht diffundierenden Komponente, wobei das stöchiometrische Einsatzverhältnis von eins eingehalten werden muss, oder die Erhöhung der Rührerdrehzahl.

Entsprechend können Reaktionen vom Übergangsbereich I in das transportkontrollierte Regime überführt werden: Indem die Prozesstemperatur oder die Konzentration der nicht diffundierenden Komponente unter Einhaltung des stöchiometrischen Einsatzverhältnisses von eins erhöht oder die Rührerdrehzahl erniedrigt wird.

5 Die modifizierte Äquivalente-Isotherme-Zeit-Methode zur Ermittlung makrokinetischer Parameter

5.1 Methoden zur thermokinetischen Auswertung

Als klassische Methoden zur kinetischen Parameterbestimmung bei homogenen Reaktionen (E/R, k_∞ , n) gelten die Differential- und die Integralmethode. Ein in neuerer Zeit entwickeltes thermokinetisches Auswertungsverfahren stellt die Äquivalente-Isotherme-Zeit-Methode (ÄIZ-Methode) dar. Bei allen Auswertemethoden werden Umsatz-Zeit-Kurven zur Parameterbestimmung verwendet. In den meisten Fällen wird der thermische Umsatz anstelle des chemischen Umsatzes der Unterschusskomponente eingesetzt, so dass kostspielige Konzentrationsmessungen entfallen.

Die ÄIZ-Methode, die von Hugo, Gnewikow, Leonhardt und Wagner^{20, 21, 22} theoretisch entwickelt und von Leonhardt²³ in verschiedenen gebräuchlichen Reaktionskalorimetern getestet wurde, steht inzwischen als PC-Version zur Auswertung isothermer, isoperiboler und adiabatischer Batch- und Semibatchversuche zur Verfügung. Der Vorteil dieser Methode liegt darin, dass die Reaktionsordnung nicht, wie bei den klassischen Methoden, am Anfang einer Auswertung vorgegeben werden muss, sondern als letzter Parameter bestimmt wird. Deshalb ist sie ggf. für die Auswertung von mehrphasigen Reaktionen geeignet, bei denen je nach bestehendem Reaktionsregime unterschiedliche effektive Reaktionsordnungen vorliegen.

Um auch flüssig/flüssig-Reaktionen thermokinetisch auswerten zu können, wird in der vorliegenden Arbeit die bisher nur zur Auswertung homogener Reaktionen eingeführte Äquivalente-Isotherme-Zeit-Methode (ÄIZ-Methode) auf flüssig/flüssig-Reaktionen übertragen. Ein makrokinetisches Auswerteprogramm für flüssig/flüssig-Reaktionen, MAKRO genannt, wurde entworfen, in TCL/TK programmiert und getestet. Mit Hilfe des Programms können die makrokinetischen Parameter einfacher irreversibler flüssig/flüssig-Reaktionen durch Auswertung isothermer kalorimetrischer Versuchsdaten, die bei unterschiedlichen Temperaturen gemessen wurden, bestimmt werden. Je nachdem, welches Reaktionsregime vorliegt, ergeben sich durch Anwendung der ÄIZ-Methode entsprechende makrokinetische Parameter. Dies wird im Folgenden für das kinetikkontrollierte und das transportkontrollierte Regime ausgeführt.

5.2 Bestimmung der makrokinetischen Parameter im kinetik-kontrollierten Regime

Die ÄIZ-Methode wurde wie oben beschrieben für einphasige Reaktionen entwickelt und soll hier für die Auswertung von flüssig/flüssig-Reaktionen im kinetik-kontrollierten Regime hergeleitet werden. Die Methode soll an dieser Stelle nur am Beispiel der Reaktion in der kontinuierlichen Phase entwickelt werden; die Herleitung gilt gleichermaßen für die Reaktion in der dispersen Phase, wenn die Indizes entsprechend ersetzt werden.

5.2.1 Bestimmung der Aktivierungstemperatur

Die Grundlage bildet die dimensionslose quasi-homogene Stoffbilanz für das gesamte Volumen des Batchreaktors. In diese Bilanz wird die Gleichung der effektiven Damköhlerzahl bei Reaktion in der kontinuierlichen Phase eingesetzt (siehe Gleichungen 2-7, 2-12):

$$\frac{dX}{d\theta} = \frac{(-v_A) r_{0K} \tau_R (1-\varepsilon)}{c_{A0D} \varepsilon} \Phi_M. \quad \text{Gl. 5-1}$$

In die Stoffbilanz muss je nach vorliegendem Reaktionsregime die entsprechende Anfangsreaktionsgeschwindigkeit in der Reaktionsphase eingesetzt werden, damit das System vollständig beschrieben werden kann. Um die ÄIZ-Methode für die makrokinetische Auswertung von flüssig/flüssig-Reaktionen anwendbar zu machen, wird die im kinetik-kontrollierten Bereich geltende Näherungsgleichung (Gl. 2-21) als Anfangsreaktionsgeschwindigkeit in kontinuierlicher Phase bei der Bezugstemperatur T_B in die obige Gleichung eingeführt (Es gilt $P \ll 1$ und $E_{A0K}=1$):

$$r_{0K} = k_K(T_B) m_A c_{A0D} c_{B0K}. \quad \text{Gl. 5-2}$$

Zur Herleitung der ÄIZ-Methode wird die Anfangsreaktionsgeschwindigkeit nach folgendem Ansatz in eine Abhängigkeit von der Bezugstemperatur gebracht:

$$r_{0K}(T) = r_{0K}(T_B) \text{EXP} \left[\left(\frac{E}{R} \right)^* \cdot \left(\frac{1}{T_B} - \frac{1}{T} \right) \right]. \quad \text{Gl. 5-3}$$

Bei der auf flüssig/flüssig-Systeme übertragenen Auswertung werden die makrokinetischen Parameter des Systems ermittelt, die zur Unterscheidung von den mikrokinetischen Größen in dieser Arbeit mit einem Stern (*) gekennzeichnet werden.

Durch die Einführung der dimensionslosen äquivalenten isothermen Reaktionszeit $h(\theta)$

$$h(\theta) = \int_0^\theta \text{EXP} \left[\left(\frac{E}{R} \right)^* \cdot \left(\frac{1}{T_B} - \frac{1}{T} \right) \right] d\theta, \quad \text{Gl. 5-4}$$

und das Einsetzen beider Gleichungen in die Stoffbilanz (Gl. 5-1) ergibt sich eine transformierte Stoffbilanz, bei der die Reaktionsgeschwindigkeit in kontinuierlicher Phase nicht mehr von der Reaktionstemperatur sondern von der zu definierenden Bezugstemperatur abhängig ist:

$$\frac{dX}{dh} = \frac{(-v_A) r_{0K}(T_B) \tau_R (1 - \varepsilon)}{c_{A0D} \varepsilon} \Phi_K. \quad \text{Gl. 5-5}$$

Durch die Transformation der Zeitachse werden nicht-isotherme Messungen mit identischen Anfangszusammensetzungen formal in isotherme Messungen bei einer Bezugstemperatur umgewandelt. Vor der Transformation muss die ermittelte Aktivierungstemperatur $(E/R)^*$ der Reaktion bekannt sein. Dieser Wert wird durch Auswertung mehrerer Messungen mit unterschiedlichem Temperaturverlauf erhalten. Es muss jedoch darauf hingewiesen werden, dass bei Auswertung von flüssig/flüssig-Reaktionen möglichst nur isotherme Messungen verwendet werden sollen, weil hierbei der Einfluss der Temperatur auf die Stoffwerte weitgehend ausgeschlossen werden kann.

Es soll hier auch darauf hingewiesen werden, dass als Bezugstemperatur in dieser Arbeit die arithmetisch gemittelten Reaktionstemperaturen der zur Auswertung herangezogenen Simulationen verwendet werden. Wird ein anderer Wert als Bezugstemperatur vorgegeben, so ändert sich $h(\theta)$ und die Kurven im $X(h)$ -Diagramm verschieben sich entsprechend. Auswirkungen auf die Auswertungsergebnisse der Simulationen durch die Wahl der Bezugstemperatur liegen nicht vor.

In der vorliegenden Arbeit wird zur Gewinnung des ersten Wertes der Aktivierungstemperatur an elf Stützstellen gleichen Abstandes die Aktivierungstemperatur im quasi-homogenen Umsatzauswertebereich - zwischen 1 % und dem höchsten quasi-homogenen Umsatz des Datensatzes mit der niedrigsten Reaktionstemperatur - ermittelt. Hierfür wird an jeder Stützstelle $\ln(dX/d\theta)$ berechnet und $(E/R)^*$ über die Temperaturabhängigkeit nach Arrhenius durch lineare Regression ermittelt. Nach Bildung des arithmetischen Mittels wird $h(\theta)$ numerisch bestimmt und in einem Diagramm für alle Messungen X über $h(\theta)$ aufgetragen. Falls erforderlich kann die Deckungsgleichheit der Kurven durch das direkte Eingeben von Zahlenwerten für $(E/R)^*$ verbessert werden und mit der auf diese Weise erhaltenen Aktivierungstemperatur weitergerechnet werden. Jedoch macht das oben beschriebene aufwendige Berechnungsverfahren zur Bestim-

mung des ersten Wertes der Aktivierungstemperatur an elf Stützstellen in der vorliegenden Arbeit eine manuelle Korrektur der ermittelten Aktivierungstemperatur überflüssig, so dass der erste berechnete Wert immer als ermittelte Aktivierungstemperatur weiter verwendet wird. Sinnvoll ist es, den Umsatzauswertebereich zu verändern, wenn beispielsweise ein Versuch im Übergangsbereich I beginnt und erst beim Eintreten in den kinetikkontrollierten Bereich ausgewertet werden soll.

Zur Veranschaulichung der Auswertung werden vier repräsentative Fälle bei verschiedenen Anfangshattazahlen ausgewählt. Die in Tabelle 5-1 dargestellten Fälle bestehen aus jeweils drei Simulationen bei verschiedenen Temperaturen, weitere Startparameter sind:

$$E/R=12,000 \text{ K}, k_{\infty,K}=1 \cdot 10^{12} \text{ l/mols}, \varepsilon=0.5, m_A=0.1, \eta=0.017 \text{ Ns/m}^2 \text{ und } E_{AK}=11.$$

Tab. 5-1: Startvariablen der vier Fälle a bis d

	n_R in U/min	T in K	Ha_{0K}	$m_A Da_K$	Da_{effK}	Sh_K
Fall a	600	350	0.10	1.9	1.6	6.1
		360	0.16	5	4.0	
		370	0.25	12	9.7	
Fall b	400	350	0.13	1.9	1.5	7.3
		360	0.22	5	3.7	
		370	0.34	12	8.5	
Fall c	300	360	0.27	5	3.4	8.3
		370	0.42	12	7.6	
		380	0.64	28	15	
Fall d	200	370	0.57	12	6	10
		380	0.87	28	10	
		390	1.31	62	16	

In Abbildung 5-1 sind $X(h)$ -Verläufe der Fälle a bis d dargestellt. In den Grafiken sind die Anfangshattazahlen und die sich ergebenden Aktivierungstemperaturen angegeben. Wie in der Abbildung erkennbar ist, sind alle $X(h)$ -Verläufe bis auf Diagramm d deckungsgleich. Diese Abweichung ist darauf zurückzuführen, dass die Versuche überwiegend im Übergangsbereich I stattfinden, wo sie vom transport- zum kinetikkontrollierten Regime übergehen.

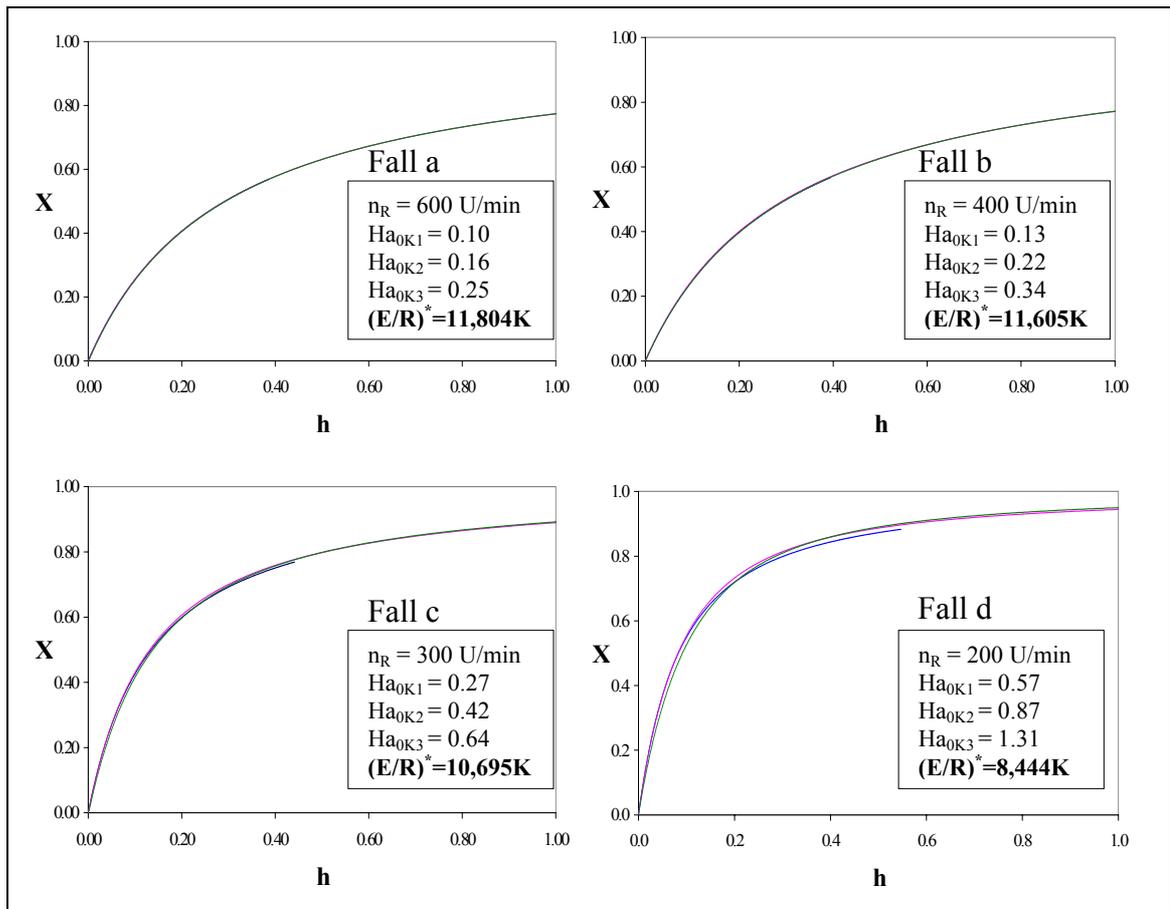


Abb. 5-1: Quasi-homogene Umsätze über der dimensionslosen äquivalenten isothermen Zeit bei verschiedenen Drehzahlen: stark kinetikkontrolliertes Regime (Fall a), kinetikkontrolliertes Regime (Fall b), teilweise im Übergangsbereich I (Fall c), Übergangsbereich I (Fall d), $E/R = 12,000$ K

Die drei Simulationen von Fall d sind in die nachfolgende Arrheniusdarstellung (Abbildung 5-2) mit Kurven bei verschiedenen quasi-homogenen Umsätzen eingezeichnet. Wie durch die Pfeile im Diagramm angedeutet wird, laufen die Versuche im ausgewerteten Umsatzbereich überwiegend im Übergangsbereich I ab. Die unterschiedlichen Steigungen der effektiven Reaktionsgeschwindigkeit für die drei Reaktionstemperaturen sind im Diagramm erkennbar. Diese erklären die unterschiedlichen Krümmungen der Kurven im Xh -Diagramm.

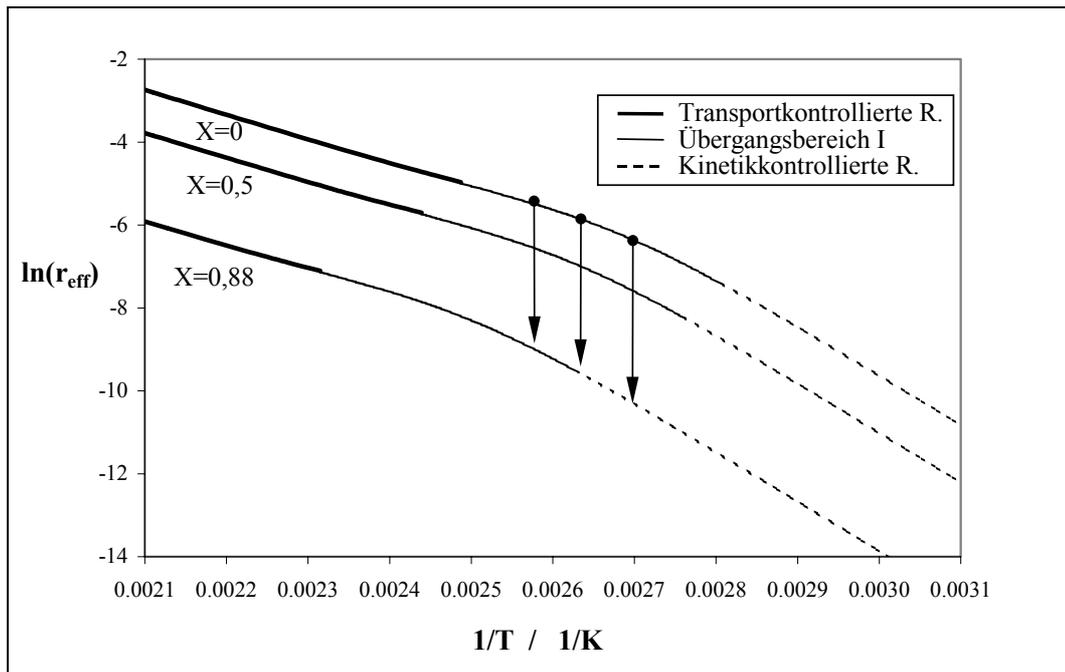


Abb. 5-2: Effektive Reaktionsgeschwindigkeit in Abhängigkeit von der Temperatur bei quasi-homogenen Umsätzen von 0, 0.5 und 0.88. Die Pfeile geben den Verlauf der Versuche im ausgewerteten Umsatzauswertebereich von Fall d an.

In Abbildung 5-3 sind für die vier Fälle a bis d die Ergebnisse der Aktivierungstemperatur an den elf Stützstellen aufgetragen. In allen Fällen ist erkennbar, dass die Ergebnisse bei den letzten Stützstellen, d. h. bei hohen Umsätzen, eher der mikrokinetischen Aktivierungstemperatur entsprechen.

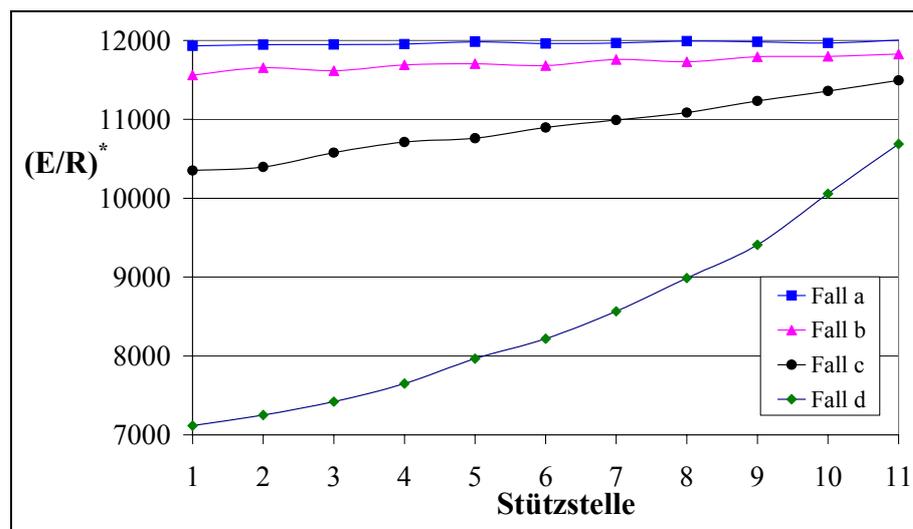


Abb. 5-3: Ergebnisse der Aktivierungstemperatur an den elf Stützstellen für die Fälle a bis d bei niedrigen Sherwoodzahlen

Der Wert der elften Stützstelle ist im Fall c um 11 % und im Fall d um 50 % höher als der Wert an der ersten Stützstelle. Dies ist mit dem Durchwandern der Reaktionsregime zu erklären.

Bei Fall d befinden sich die Versuche am Anfang im transportkontrollierten Bereich, wo die Werte für $(E/R)^*$ ungefähr dem halben mikrokinetischen E/R entsprechen; am Ende laufen die Versuche im kinetikkontrollierten Regime ab, wobei $(E/R)^*$ nahezu dem mikrokinetischen E/R entspricht.

Um die Problematik auch bei hohen Sherwoodzahlen zu prüfen, werden weitere Fälle e bis h definiert. Die in Tabelle 5-2 dargestellten Fälle bestehen aus jeweils drei Simulationen bei verschiedenen Temperaturen, weitere Startparameter sind:

$E/R=6,000K$, $k_{\infty,K}=1*10^9$ l/mol s, $\varepsilon=0.5$, $m_A=0.1$, $\eta=4.4*10^{-4}$ Ns/m², $D_A=10^{-10}$ m²/s, $E_{A\infty K}=11$.

Tab. 5-2: Startvariablen der vier Fälle e bis h

	n_R in U/min	T in K	Ha_{0K}	$m_A Da_K$	$Da_{eff,K}$	Sh_K
Fall e	600	220	0.03	2.1	1.1	61
		230	0.06	7	3.5	
		240	0.10	20	9.7	
Fall f	400	230	0.08	7	3.3	73
		240	0.14	20	8.6	
		250	0.23	54	18	
Fall g	300	230	0.10	7	3.1	83
		240	0.17	20	7.6	
		250	0.29	54	14	
Fall h	200	240	0.23	20	5.6	100
		250	0.39	54	8.8	
		260	0.61	137	12	

In Abbildung 5-4 sind für die Fälle e bis h die Ergebnisse der Aktivierungstemperatur an den elf Stützstellen aufgetragen. Das Ergebnis im Fall h liegt weit unter der wirklichen mikrokinetischen Aktivierungstemperatur, bei den anderen Fällen ist die gleiche Tendenz wie bei kleinen Sherwoodzahlen erkennbar: Bei den letzten Stützstellen entsprechen die Ergebnisse eher der mikrokinetischen Aktivierungstemperatur.

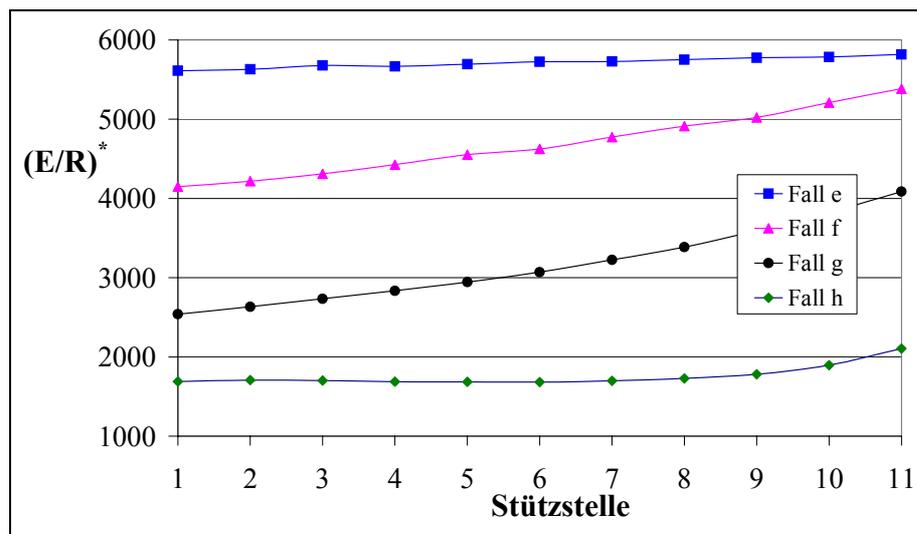


Abb. 5-4: Ergebnisse der Aktivierungstemperatur an den elf Stützstellen für die Fälle e bis h bei hohen Sherwoodzahlen

Zur Ermittlung der mikrokinetischen Aktivierungstemperatur werden folgende Regeln für die Auswertung im kinetikkontrollierten Regime abgeleitet:

Regel 1 *Reaktionen im Übergangsbereich I sollten nicht zur Bestimmung der Makrokinetik verwendet werden, weil die ermittelten Werte keinem makrokinetischen Modell zugeordnet werden können. Dies ist in den Fällen d, g und h gegeben, bei denen die Werte von der ersten und der letzten Stützstelle um mehr als 50% voneinander abweichen.*

Regel 2 *Unterscheiden sich die Werte von der ersten und letzten Stützstelle um weniger als 50 %, wie es im Fall a, b, c, e und f erkennbar ist, können diese Daten zur Bestimmung der Makrokinetik verwendet werden. Ist eine klare Tendenz der Ergebnisse an den elf Stützstellen bemerkbar, kann der zur Auswertung herangezogene Umsatzauswertebereich auf hohe Umsätze reduziert werden, um auf diese Weise einen genauen Wert für $(E/R)^*$ und die weiteren makrokinetischen Parameter zu erhalten.*

Folgende **Kinetik I** wird ausgewählt, um die verbesserten Ergebnisse bei Auswertung des hohen Umsatzauswertebereiches im Vergleich zum gesamten Umsatzauswertebereich darstellen zu können: $E/R=6000K$, $k_{\infty,K}=1 \cdot 10^9$ l/mol s, $m_A=0.1$, $\eta=0.054$ Ns/m². Die Rührerdrehzahl wird zwischen 600 und 67 U/min variiert, die Sherwoodzahlen liegen hierbei zwischen 10 und 25. Weitere Startwerte sind in Tabelle 3-1 aufgeführt. Es werden je zwei Simulationen mit $\Delta T=10K$ für eine Auswertung verwendet. In Abbildung 5-5 sind die Ergebnisse der Aktivierungstemperatur dargestellt, die im gesamten Umsatzauswertebereich (links) und in den letzten 20% des Umsatzes (rechts) ermittelt werden.

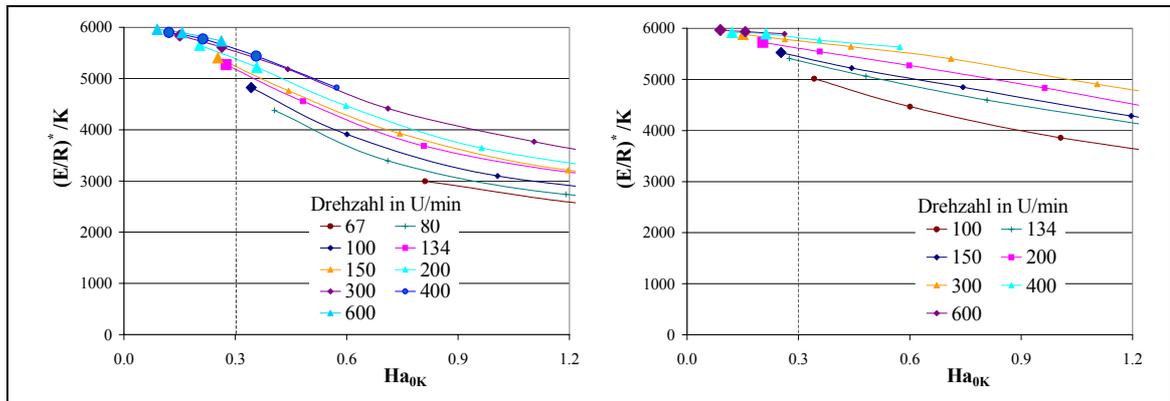


Abb. 5-5: Ermittelte Aktivierungstemperaturen verschiedener Drehzahlen über der Hattazahl bei niedrigen Sherwoodzahlen, im gesamten Umsatzauswertebereich (links), in den letzten 20% des Umsatzauswertebereichs ausgewertet (rechts)

Das kinetikkontrollierte Regime wird in dieser Arbeit, wie bereits in Kapitel 4.3 beschrieben, anhand des Faktors $F_{\Phi, X=50\%}$ vom Übergangsbereich I unterschieden. Ist der Faktor $F_{\Phi, X=50\%}$ größer als 0.9, wird nach dem aufgestellten Unterscheidungsmerkmal eine kinetikkontrollierte Reaktion identifiziert. In Abbildung 5-5 und in weiteren Abbildungen dieses Kapitels sind die anhand des Faktors $F_{\Phi, X=50\%}$ als kinetikkontrolliert identifizierten Reaktionen als vergrößerte Symbole dargestellt. Die auf diese Weise ermittelten Aktivierungstemperaturen liegen bei der Auswertung des gesamten Umsatzauswertebereichs bis zu 20 % unter der mikrokinetischen Aktivierungstemperatur, die sich nur bei extrem kinetikkontrollierter Reaktion ergibt. Die Abweichungen sind kleiner, wenn nur die letzten 20% des Umsatzes zur Auswertung herangezogen werden.

Folgende **Kinetik II** wird ausgewählt, um bei hohen Sherwoodzahlen die Ergebnisse zeigen zu können: $E/R=6000\text{K}$, $k_{\infty, K}=1 \cdot 10^9 \text{ l/mol s}$, $m_A=0.1$, $\eta=4.4 \cdot 10^{-4} \text{ Ns/m}^2$, $D_A=10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$. Die Rührerdrehzahl wird zwischen 900 und 80 U/min variiert, die Sherwoodzahlen liegen hierbei zwischen 50 und 150. Weitere Startwerte sind gesetzt, wie in Tabelle 3-1 angegeben.

Die Auswertungsergebnisse von Simulationen hoher Sherwoodzahlen sind in Abbildung 5-6 dargestellt. Bei Reaktionen, die als kinetikkontrolliert identifiziert werden, liegen die Ergebnisse ebenfalls bis zu 20% unter der richtigen Aktivierungstemperatur. Bei Auswertung der letzten 20% des Umsatzauswertebereiches lassen sich die Ergebnisse auch bei hohen Sherwoodzahlen verbessern.

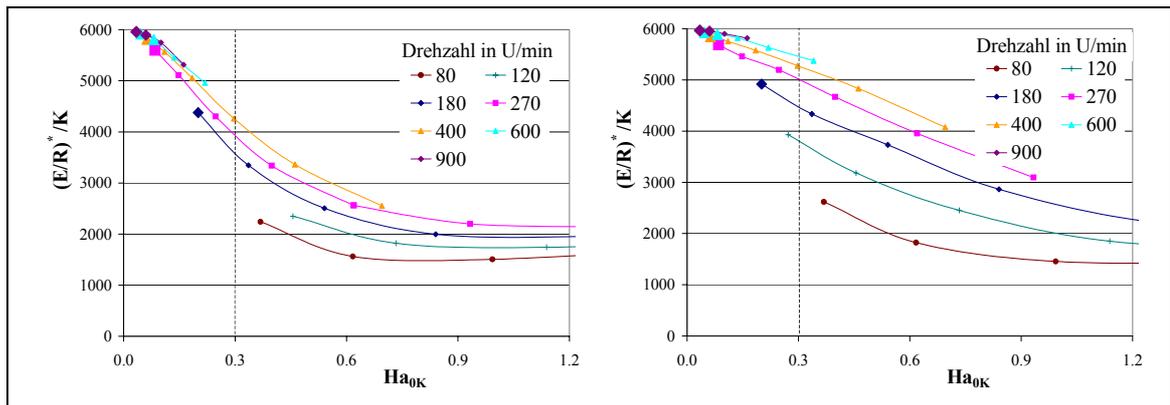


Abb. 5-6: Ermittelte Aktivierungstemperaturen und verschiedenen Drehzahlen über der Hatta-Zahl, die mit dem gesamten Umsatzauswertebereich ermittelt werden (links) und die mit den letzten 20% Umsatz ermittelt werden (rechts)

5.2.2 Bestimmung weiterer makrokinetischer Parameter

Um weitere makrokinetische Parameter zu erhalten, werden die $X(h)$ -Verläufe nun numerisch differenziert. Durch eine Extrapolation der Gleichung 5-1 auf den Reaktionsstart, die in dieser Arbeit unter Verwendung eines Polynoms 2. Grades geleistet wird, errechnet sich mit $\Phi_M(X=0)=1$ die Anfangsreaktionsgeschwindigkeit in kontinuierlicher Phase bei der Bezugstemperatur (siehe Gleichung 5-5):

$$\left. \frac{dX}{dh} \right|_{X=0} = \frac{(-v_A) r_{0K}(T_B) \tau_R (1-\varepsilon)}{c_{A0D} \varepsilon} \quad \text{Gl. 5-6}$$

Im Fall der flüssig/flüssig-Reaktion im kinetikkontrollierten Regime ergibt sich der makrokinetische Parameter als Produkt aus Verteilungskoeffizienten und dem Häufigkeitsfaktor wie folgt:

$$(m_A k_\infty)^* = \left. \frac{dX}{dh} \right|_{X=0} \text{EXP} \left(\left(\frac{E}{R} \right)^* \frac{1}{T_B} \right) \cdot \left[\frac{\varepsilon}{(-v_A) c_{B0K} \tau_R (1-\varepsilon)} \right] \quad \text{Gl. 5-7}$$

Bei Kenntnis der effektiven dimensionslosen Anfangsreaktionsgeschwindigkeit in kontinuierlicher Phase kann nun der Verlauf der effektiven dimensionslosen Reaktionsgeschwindigkeit in kontinuierlicher Phase dargestellt werden; sie wird nach folgender Gleichung berechnet:

$$\Phi_M = \frac{\left. \frac{dX}{dh} \right|_{X=0}}{\left. \frac{dX}{dh} \right|_{X=0}} \quad \text{Gl. 5-8}$$

Die Form der Φ_M -Kurve gibt Aufschluss über die Formalkinetik der Reaktion. Liegt - wie in dieser Arbeit vorausgesetzt - eine einfache irreversible Reaktion vor, gibt die Φ_M -Kurve Aufschluss über den Wert der effektiven Reaktionsordnung, der durch Umformung des folgenden modellreduzierten Ansatzes berechnet werden kann:

$$\Phi_M = (1 - X)^{n_{\text{eff}}} \quad \text{Gl. 5-9}$$

Für die ermittelte effektive Reaktionsordnung ergibt sich daraus folgende Gleichung:

$$(n_{\text{eff}})^* = \frac{\log(\phi_K)}{\log(1 - X)} \quad \text{Gl. 5-10}$$

Im Programm MAKRO wird zum Bestimmen der effektiven Reaktionsordnung im gesamten Auswertebereich für jeden Simulations- bzw. Messwert die effektive Reaktionsordnung berechnet und das arithmetische Mittel gebildet. In Abbildung 5-7 sind Φ_M -Kurven der unterschiedenen Fälle a bis d wiedergegeben.

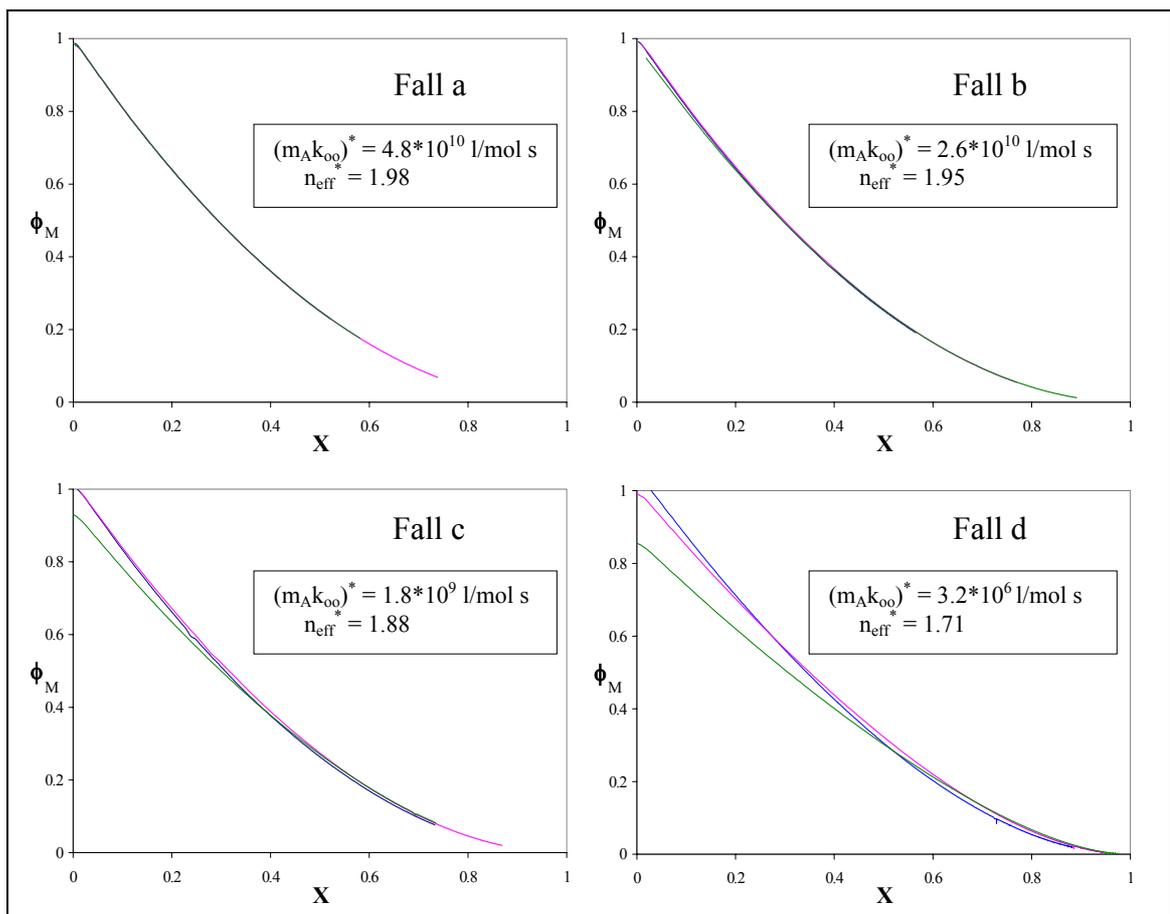


Abb. 5-7: Effektive dimensionslose Reaktionsgeschwindigkeit über dem quasi-homogenen Umsatz bei verschiedenen Regimen: stark kinetikkontrolliertes Regime (Fall a), kinetikkontrolliertes R. (Fall b), teilweise im Übergangsbereich I (Fall c), Übergangsbereich I (Fall d), $E/R = 12000\text{K}$, $k_{\infty} = 1 \cdot 10^{12} \text{ l/mol s}$, $m_A = 0.1$.

Wie erkennbar ist, beträgt die ermittelte effektive Reaktionsordnung im kinetikkontrollierten Regime (Fall a) annähernd zwei. Im Übergangsbereich I (Fall d) spreizen sich die Φ_M -Kurven am Anfang stark auseinander, da die drei Reaktionsgeschwindigkeiten im Übergangsbereich I zu Beginn der Reaktion durch die unterschiedlichen Einflüsse des transport- und kinetikkontrollierten Regimes stark differieren. Im Fall a liegt der makrokinetische Parameter 50 % unter dem „richtigen Wert“ von 10^{-11} , in den anderen Fällen sind weitaus größere Abweichungen vorhanden.

Für die gewählte **Kinetik I** (siehe Seite 66) sowie für die **Kinetik II** (siehe Seite 67) sind in Abbildung 5-8 für Sherwoodzahlen zwischen 10 und 25 und in Abbildung 5-9 für Sherwoodzahlen zwischen 50 und 150 die Ergebnisse für den makrokinetischen Parameter $(m_A k_{\infty})^*$ dargestellt. Hierbei zeigt die linke Darstellung, die mit dem gesamten Umsatzauswertebereich und die rechte Darstellung, die mit den letzten 20% des Umsatzauswertebereichs berechneten Ergebnisse. Der in den Simulationen vorgegebene Wert des makrokinetischen Parameters, der sich aus dem Produkt von Häufigkeitsfaktor und Verteilungskoeffizienten zusammensetzt, beträgt $(m_A k_{\infty})^* = 10^8 \text{ l/mol s}$. Es werden je zwei Simulationen mit $\Delta T = 10 \text{ K}$ für eine Auswertung verwendet. Die Drehzahlen werden wie in den Bildern angegeben variiert.

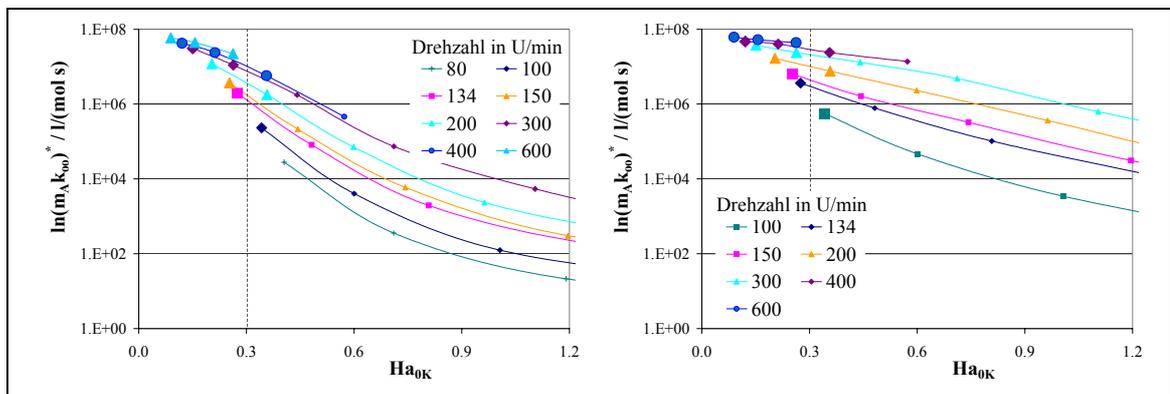


Abb. 5-8: Ermittelter makrokinetischer Parameter bei verschiedenen Drehzahlen und niedrigen Sherwoodzahlen über der Hatta Zahl, mit dem gesamten Umsatzauswertebereich ermittelt (links), mit den letzten 20% Umsatz ermittelt (rechts)

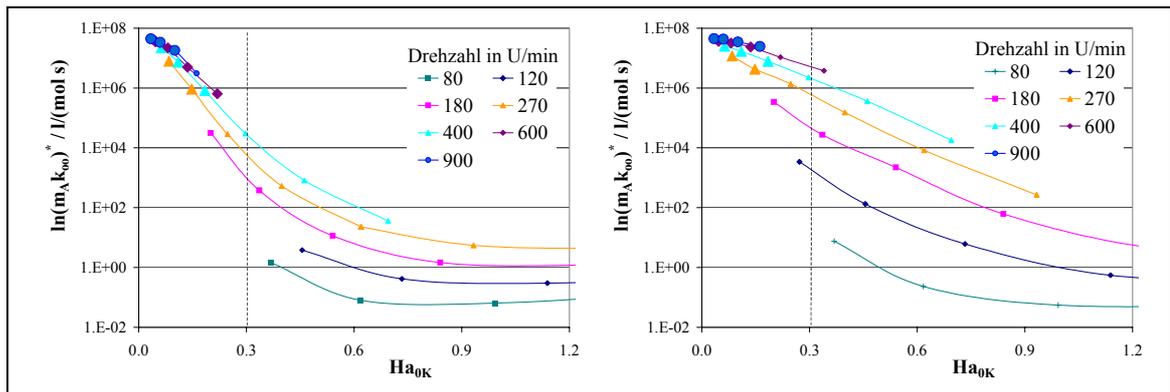


Abb. 5-9: Ermittelter makrokinetischer Parameter bei verschiedenen Drehzahlen und hohen Sherwoodzahlen über der Hattazahl, mit dem gesamten Umsatzauswertebereich ermittelt(links), mit den letzten 20% Umsatz ermittelt (rechts)

Wie erkennbar ist, weicht das Ergebnis erheblich vom richtigen Wert ab, wenn hierbei die durch das Identifikationsverfahren als kinetikkontrollierte Reaktionen bestimmten Simulationen herangezogen werden (Die als kinetikkontrolliert identifizierten Reaktionen sind mit vergrößerten Symbolen in den Grafiken dargestellt). Wird der gesamte Umsatzauswertebereich zur Bestimmung herangezogen, kann das Ergebnis weniger als 1% des richtigen Wertes betragen. Bei Auswertung der letzten 20% ergeben sich für den makrokinetischen Parameter etwas bessere Ergebnisse.

Hauptsächlich resultiert die große Abweichung des ermittelten makrokinetischen Parameters aus dem „falschen“ Ergebnis, das für die Aktivierungstemperatur bestimmt wird. Weil sie im Exponenten der Exponentialfunktion steht, zieht selbst eine geringe Abweichung der Aktivierungstemperatur eine große Abweichung des bestimmten makrokinetischen Parameters nach sich. Da bei der ÄIZ-Methode, wie beschrieben, nach der Bestimmung der Aktivierungstemperatur die Anfangsreaktionsgeschwindigkeit der Reaktionen ermittelt und mit deren Hilfe der makrokinetische Parameter berechnet wird, führt dies dazu, dass ein sich ergebendes „falsches“ $(E/R)^*$ ein ebenso „falsches“ $(m_A k_\infty)^*$ zur Folge hat. Dieses ist durch die mathematische Verknüpfung mit weitaus höheren Abweichungen behaftet, als das berechnete $(E/R)^*$.

Ein kleiner Anteil der Abweichung des ermittelten makrokinetischen Parameters liegt in der für die Erstellung der Simulationen verwendeten Stofftransporttheorie begründet. Das ermittelte Ergebnis kann nicht mit dem „richtigen“ Wert übereinstimmen, weil die quasi-homogene Reaktion für die Auswertung nach der ÄIZ-Methode im kinetikkontrollierten Regime zugrunde gelegt wurde, bei den Simulationen aber die Danckwert-sche Penetrationstheorie als Grundlage zum Einsatz kam. Je stärker der in der Simulation vorgegebene Wert für die Sherwoodzahl von ihrem Wert für reine Diffusion ab-

weicht, umso mehr differieren auch die ermittelten Ergebnisse für die makrokinetischen Parameter. Um diesen Fehleranteil darstellen zu können, wird das Ergebnis des makrokinetischen Parameters auf das Ergebnis umgerechnet, das sich mit der richtigen Aktivierungstemperatur ergeben hätte. Das Ergebnis wird mit $(m_A k_{\infty})_2^*$ bezeichnet und ist in Abbildung 5-10 für niedrige Sherwoodzahlen und in Abbildung 5-11 für hohe Sherwoodzahlen über der Hattazahl dargestellt.

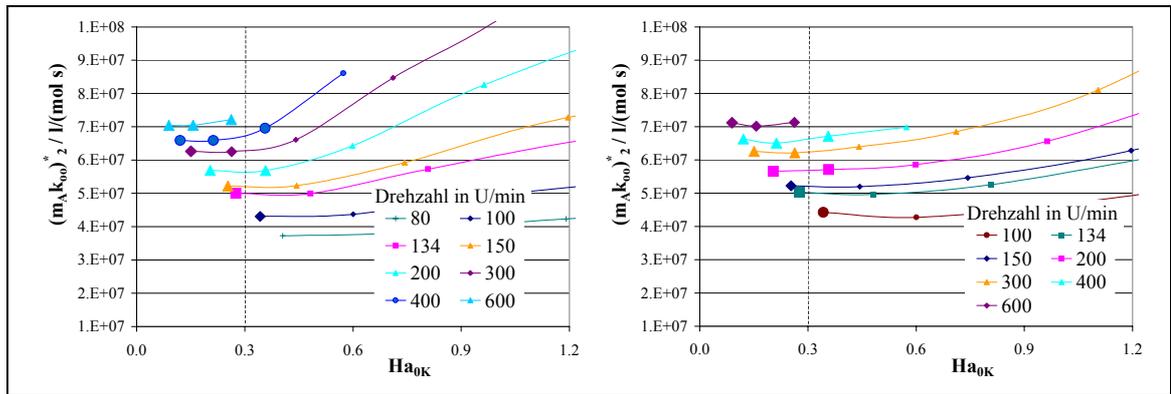


Abb. 5-10: Umgerechneter makrokinetischer Parameter bei verschiedenen Drehzahlen bei niedrigen Sherwoodzahlen über der Hattazahl, mit dem gesamten Umsatzauswertebereich (links), mit den letzten 20% des Umsatzauswertebereiches ermittelt (rechts)

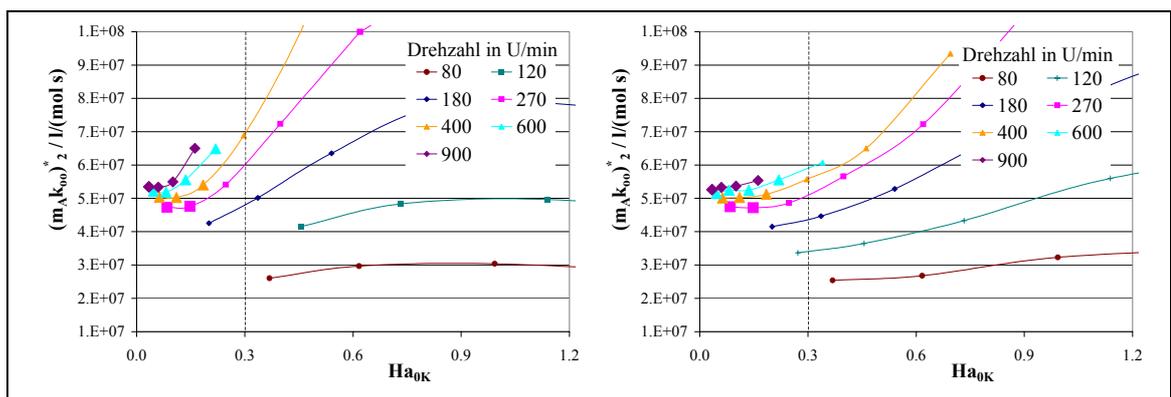


Abb. 5-11: Umgerechneter makrokinetischer Parameter bei verschiedenen Drehzahlen und hohen Sherwoodzahlen über der Hattazahl, mit dem gesamten Umsatzauswertebereich (links), mit den letzten 20% des Umsatzauswertebereiches ermittelt (rechts)

Wie in den Abbildungen erkennbar ist, liegt der Wert des makrokinetischen Parameters sowohl bei niedrigen als auch bei hohen Sherwoodzahlen um einen Anteil von 30 bis 60% unter dem richtigen Ergebnis, wenn hierbei die als kinetikkontrolliert identifizierten Simulationen herangezogen werden. Es ist erkennbar, dass der weitaus größere „Fehler“ bei der Bestimmung des Parameters durch die „falsch“ ermittelte Aktivierungstemperatur verursacht wird. Bei der berechneten effektiven Reaktionsordnung entsprechen die Ergebnisse eher den Erwartungen, wie in Abbildung 5-12 erkennbar ist.

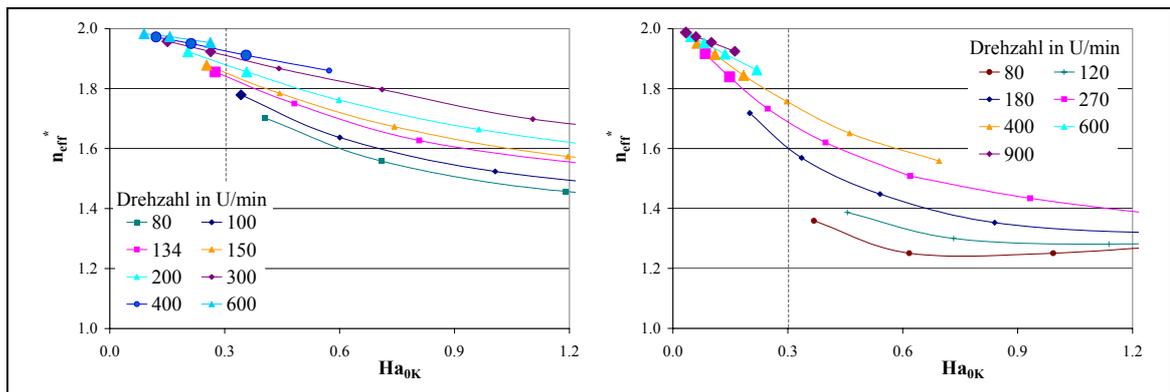


Abb. 5-12: Ermittelte effektive Reaktionsordnung bei verschiedenen Drehzahlen, niedrige Sherwoodzahlen (links), hohe Sherwoodzahlen (rechts), über der mittleren Anfangshattazahl

Die ermittelten effektiven Reaktionsordnungen weichen im identifizierten kinetikkontrollierten Regime bei hohen und niedrigen Sherwoodzahlen bis zu 12% vom richtigen Wert ab.

5.3 Bestimmung der makrokinetischen Parameter im transportkontrollierten Regime

In Kapitel 5.2 wurde die ÄIZ-Methode bereits zur Auswertung von kinetikkontrollierten flüssig/flüssig-Reaktionen hergeleitet. Bei der makrokinetischen Auswertung im transportkontrollierten Bereich werden andere Parameterkombinationen bestimmt, wie in der folgenden Herleitung für eine Reaktion in kontinuierlicher Phase gezeigt werden soll. Die Herleitung gilt gleichermaßen für die Reaktion in disperser Phase, wenn die Indizes entsprechend ersetzt werden.

5.3.1 Bestimmung der Aktivierungstemperatur

Zur Auswertung einer transportkontrollierten Reaktion bildet die dimensionslose quasi-homogene Stoffbilanz für das gesamte Volumen des Batchreaktors (siehe Gl. 5-1) die Grundlage. Um die ÄIZ-Methode für die Auswertung im transportkontrollierten Regime anwendbar zu machen, wird für die Anfangsreaktionsgeschwindigkeit in kontinuierlicher Phase die Näherungsgleichung für dieses Regime (Gl. 2-24) als Anfangsreaktionsgeschwindigkeit bei der Bezugstemperatur in Gleichung 5-1 eingeführt (es gilt $P \gg 1$ und $E_{A0} = Ha$):

$$r_{0K} = a \beta_K m_A c_{A0D} Ha_{0K}(T_B) \quad \text{Gl. 5-11}$$

Wird die dimensionslose äquivalente isotherme Reaktionszeit $h(\theta)$ wie in Kapitel 5.2 eingeführt, so ergibt sich die gleiche transformierte Stoffbilanz (siehe Gl. 5-5), bei der die Reaktionsgeschwindigkeit in kontinuierlicher Phase nicht mehr von der Reaktionstemperatur, sondern von einer zu definierenden Bezugstemperatur abhängig ist. Die Auswertung mehrerer Messungen mit unterschiedlichem Temperaturverlauf führt im Fall des transportkontrollierten Regimes zu $(E/R)^*$, der halben Aktivierungstemperatur der Reaktion. Ebenso wie in Kapitel 5.2 beschrieben, wird im Auswerteprogramm die arithmetisch gemittelte Reaktionstemperatur als Bezugstemperatur der zur Auswertung verwendeten Versuche benutzt und der als erster für $(E/R)^*$ als Aktivierungstemperatur erhaltene Wert zur weiteren Auswertung verwendet.

Zur Veranschaulichung der Auswertungsergebnisse werden vier repräsentative Fälle bei verschiedenen Drehzahlen ausgewählt. Die in Tabelle 5-3 dargestellten Simulationen bei jeweils drei verschiedenen Temperaturen werden hierzu ausgewertet, weitere Startparameter sind:

$E/R = 12,000 \text{ K}$, $k_{\infty, K} = 1 \cdot 10^{12} \text{ l/mol s}$, $\varepsilon = 0.5$, $m_A = 0.1$, $\eta = 0.017$ und $E_{A\infty K} = 11$.

Tab. 5-3: Startvariablen der vier Fälle i bis j

	n_R in U/min	T in K	Ha_{0K}	$m_A Da_K$	$Da_{\text{eff}, K}$	Sh_K
Fall i	200	370	0.57	12	6	10
		380	0.87	28	10	
		390	1.31	62	16	
Fall j	150	400	2.4	135	16	11.4
		410	3.4	280	21	
		420	4.9	562	28	
Fall k	100	400	3.2	135	9	13.7
		410	4.7	280	12	
		420	6.6	562	16	
Fall l	60	430	14	1093	9	17.2
		440	19	2060	11	
		450	25	3777	11	

In Abbildung 5-13 sind die $X(h)$ -Verläufe der Fälle i bis l dargestellt. In den Grafiken sind die Anfangshattazahlen und die ermittelten Aktivierungsenergien angegeben. Wie in der Abbildung erkennbar ist, sind die $X(h)$ -Verläufe für die Fälle j und k nahezu deckungsgleich, da hier die Versuche überwiegend im transportkontrollierten Regime verlaufen. Bei beiden anderen Fällen sind geringe Abweichungen erkennbar. Sie sind darauf zurückzuführen, dass die Versuche überwiegend in den Übergangsbereichen stattfinden, in denen sich der Wert der makrokinetisch wirksamen Aktivierungstemperatur stark ändert, wie in Kapitel 4.4 beschrieben.

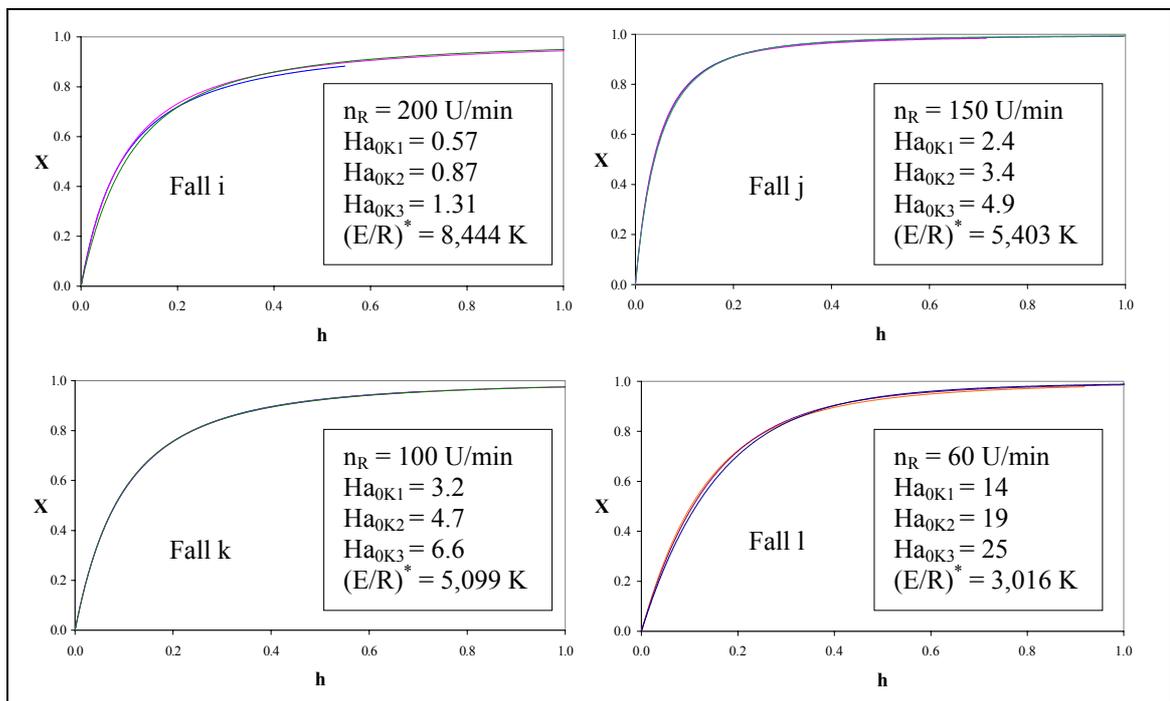


Abb. 5-13: Quasi-homogene Umsätze über der dimensionslosen äquivalenten isothermen Zeit bei verschiedenen Drehzahlen: im Übergangsbereich I (Fall i), im transportkontrollierten (Fall j) und im Übergangsbereich II (Fall k) und (Fall l), $E/R = 12000$ K, $k_\infty = 1 \cdot 10^{12}$ l/mol s, $m_A = 0.1$.

Der Einfluss des Verstärkungsfaktors auf die Auswertungsergebnisse wird für niedrige und für hohe Sherwoodzahlen anhand der gewählten **Kinetik I** und **Kinetik II** in Abbildung 5-14 gezeigt.

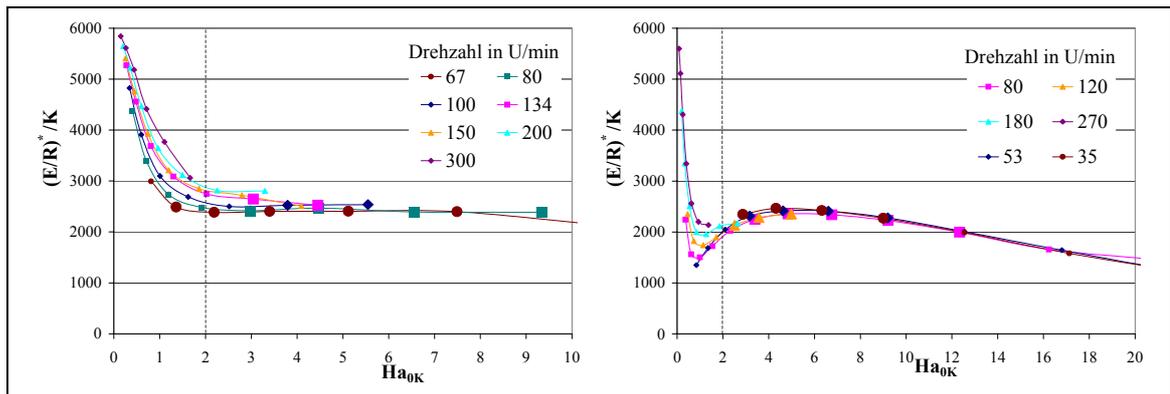


Abb. 5-14: Ermittelte Aktivierungstemperaturen, links bei niedrigen, rechts bei hohen Sherwoodzahlen über der gemittelten Anfangshattazahl, $E/R=6000K$

Wie erkennbar ist, weicht die ermittelte Aktivierungstemperatur im transportkontrollierten Bereich bei der Auswertung von Simulationen niedriger Sherwoodzahlen zirka 10 bis 20% von der halben Aktivierungstemperatur ab, wenn nur die als transportkontrolliert identifizierten Versuche betrachtet werden. Bei hohen Sherwoodzahlen liegt die Abweichung zwischen 15 und 30 %, weil die makrokinetisch wirksame Aktivierungstemperatur im Übergangsbereich I stark unter den halben Wert der Aktivierungstemperatur fällt.

Um den Einfluss des Verstärkungsfaktors auf die Auswertungsergebnisse zu zeigen, wird folgende **Kinetik III** ausgewählt: $E/R=10,000K$, $k_{\infty,K}=1*10^{12}$ l/mols, $E_{A\infty K}=101$, $Sh_K=100$, $m_A=0.01$, $n_R=100U/min$, $\eta=1.6*10^{-4}$ Ns/m². Weitere Startwerte sind wie in Tabelle 3-1 angegeben gesetzt. Es ist erkennbar, dass bei kleinen Verteilungskoeffizienten bessere Ergebnisse erhalten werden können, weil dann der Bereich des transportkontrollierten Regimes relativ breit ausfällt.

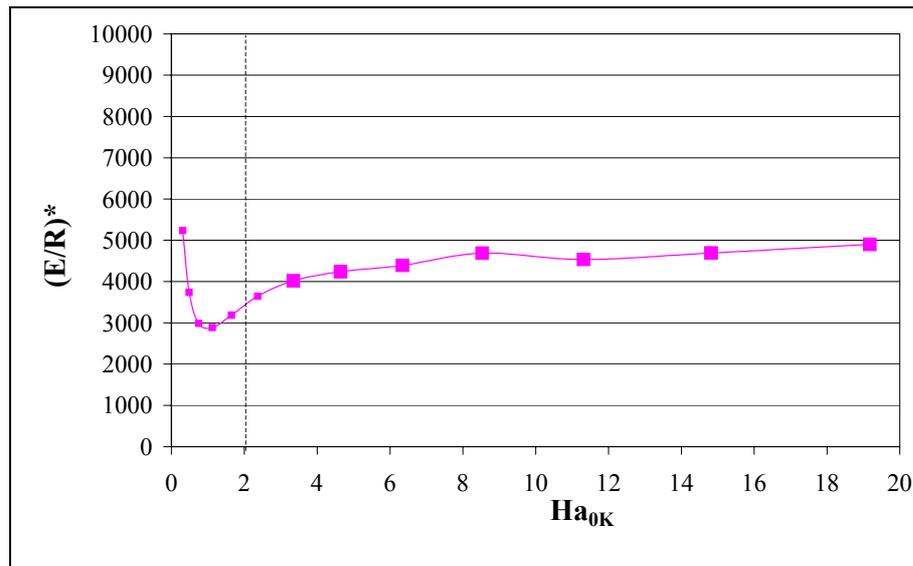


Abb. 5-15: Ermittelte Aktivierungstemperaturen bei $Sh_K=100$ über der Hatta-Zahl, $E/R=10000K$

5.3.2 Bestimmung weiterer makrokinetischer Parameter

Um weitere makrokinetische Parameter zu bestimmen zu können, werden die $X(h)$ -Verläufe nun numerisch differenziert. Durch eine Extrapolation der Gleichung 5-5 auf den Reaktionsstart wird die Anfangsreaktionsgeschwindigkeit in kontinuierlicher Phase bei der Bezugstemperatur erhalten. Im Fall der flüssig/flüssig-Reaktion bei transportkontrollierter Reaktion ist der makrokinetische Parameter das Produkt aus der spezifischen Phasengrenzfläche, dem Verteilungskoeffizienten und der Wurzel aus dem Häufigkeitsfaktor und dem Diffusionskoeffizienten von A:

$$\left(a m_A \sqrt{k_\infty D_A} \right)^* = \left. \frac{dX}{dh} \right|_{X=0} \text{EXP} \left(\left(\frac{E}{R} \right)^* \frac{1}{T_B} \right) \cdot \left[\frac{\varepsilon}{(-v_A) \sqrt{c_{B0K} \tau_R (1-\varepsilon)}} \right] \quad \text{Gl. 5-12}$$

Die Auswertung erfolgt ebenso wie im kinetikkontrollierten Fall, wobei sich der Verlauf der Φ_M -Kurve und die ermittelte effektive Reaktionsordnung gemäß der Gleichungen 5-8 bis 5-10 erhalten wird. In Abbildung 5-16 sind Φ_M -Kurven und die Ergebnisse der Fälle i bis l wiedergegeben (siehe Tabelle 5-3). In den Abbildungen sind die in den Simulationen vorgegebenen und die ermittelten Werte des makrokinetischen Parameters sowie der Wert der ermittelten effektiven Reaktionsordnung angegeben.

Wie in den Grafiken erkennbar ist, spreizen sich im Übergangsbereich I (Fall i) die Φ_M -Kurven am Anfang auseinander. Der makrokinetische Parameter liegt hier mehr als 3 Zehnerpotenzen über dem richtigen Wert. Bei transportkontrollierter Reaktion (Fall j) liegt der makrokinetische Parameter 23% unter dem richtigen Wert. Im Fall k beträgt

der ermittelte Parameter nur 10 % des richtigen Wertes, im Fall l sind die Abweichungen des makrokinetischen Parameters vom richtigen Wert sehr groß.

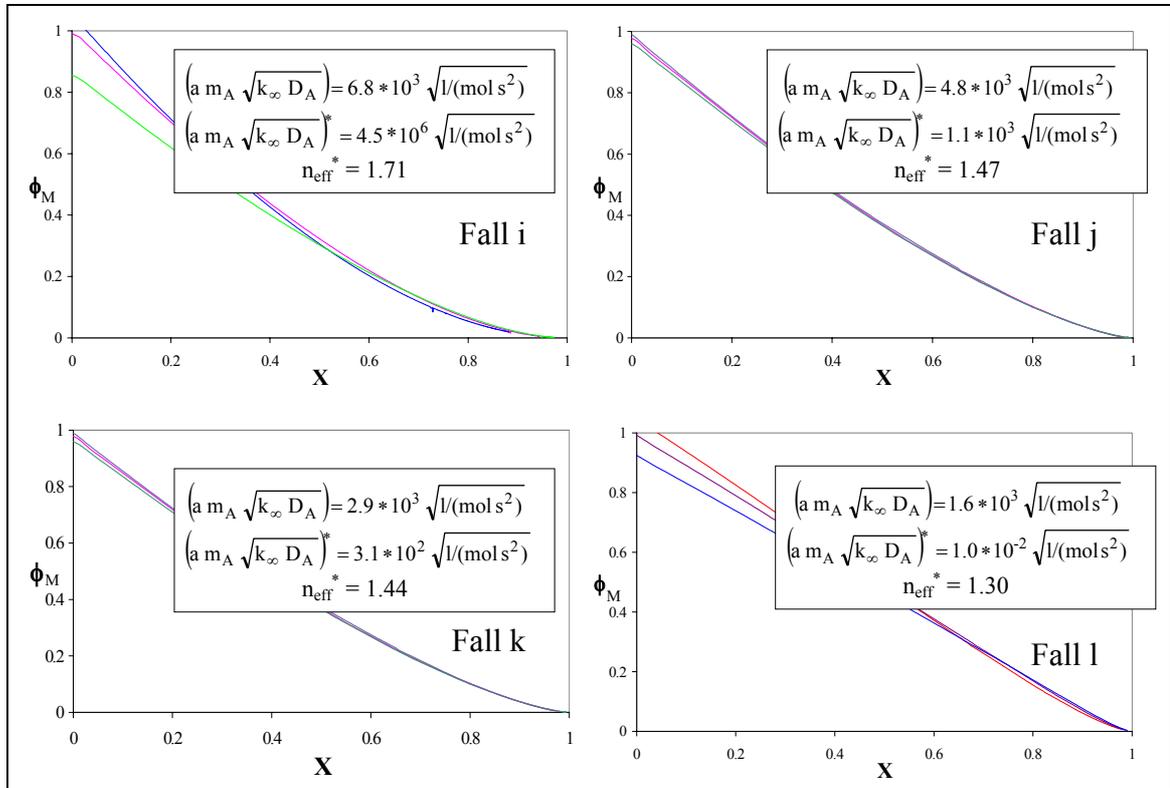


Abb. 5-16: Effektive dimensionslose Reaktionsgeschwindigkeit über dem Umsatz bei verschiedenen Regimen: im Übergangsbereich I (Fall a), im transportkontrollierten (Fall b) und im Übergangsbereich II (Fall c) und (Fall d)

Für die effektive Reaktionsordnung wird nur in Fall j ein Wert ermittelt, der gerundet einer effektiven Reaktionsordnung von 1.5 entspricht. Im transportkontrollierten Regime stellt dies das richtige Ergebnis dar. Die obige Abbildung lässt die Annahme zu, dass die Abweichung der effektiven dimensionslosen Reaktionsgeschwindigkeit am Anfang einer Reaktion $\phi_M(X=0)$ Aufschluss über das vorliegende Reaktionsregime geben kann.

In Abbildung 5-17 sind die maximalen Abweichungen von $\phi_M(X=0)$ über den ermittelten Aktivierungstemperaturen bei verschiedenen Rührerdrehzahlen und unterschiedlichen Nernst'schen Verteilungskoeffizienten aufgetragen. Wie in der Grafik erkennbar ist, ergeben sich bei kleinen Abweichungen des $\phi_M(X=0)$ makrokinetische Aktivierungstemperaturen zwischen 3000 und 5000. Das Identifizieren der Reaktionsregime anhand der Höhe der Abweichungen des $\phi_M(X=0)$ ist nicht möglich, da die Abweichungen im Übergangsbereich I ebenfalls sehr kleine Werte annehmen können.

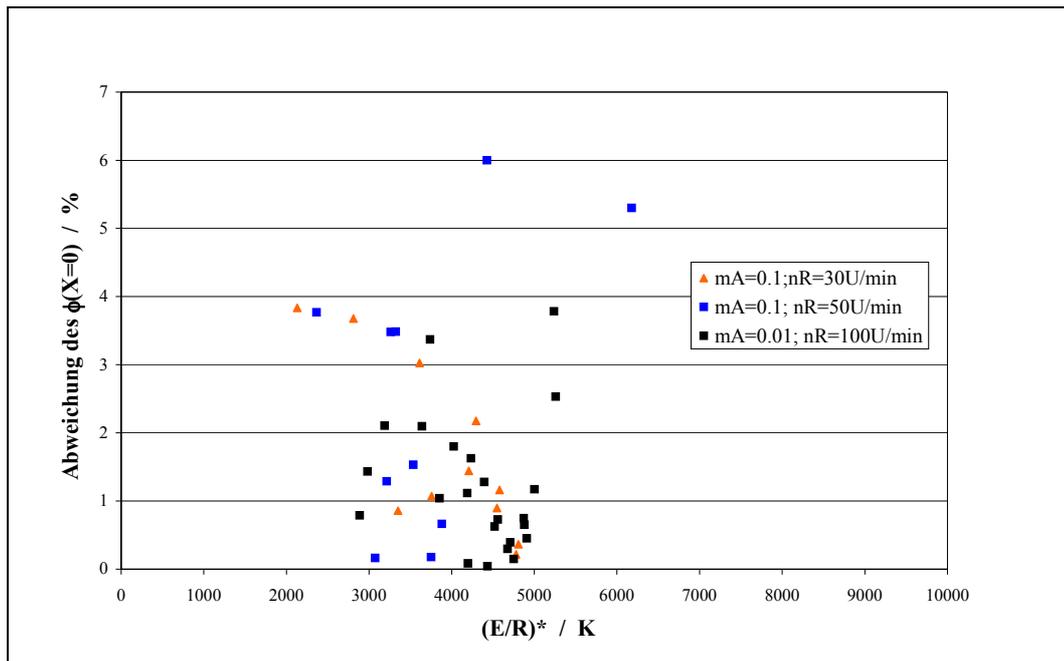


Abb. 5-17: Abweichung der effektiven dimensionslosen Reaktionsgeschwindigkeit über den ermittelten Aktivierungstemperaturen bei $E/R=10,000$ K

Um weitere Einflüsse auf die Auswertungsergebnisse darstellen zu können, sollen im folgenden anhand der gewählten **Kinetik I** und **Kinetik II** weitere Ergebnisse angeführt werden.

In Abbildung 5-18 werden für niedrige und in Abbildung 5-19 für hohe Sherwoodzahlen die Ergebnisse für den makrokinetischen Parameter dargestellt. Der in der Simulation vorgegebene Wert des makrokinetischen Parameters wird in den Grafiken durch einen farbigen Querbalken kenntlich gemacht. Es werden jeweils Simulationspaare mit $\Delta T=10$ K für eine Auswertung verwendet. Die als Versuche im transportkontrollierten Regime identifizierten Simulationspaare, sind als vergrößerte Symbole eingetragen.

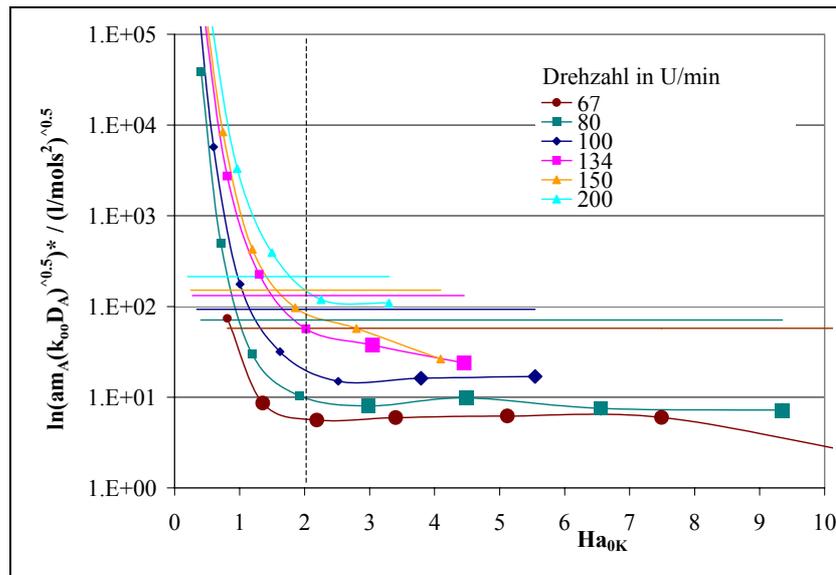


Abb. 5-18: Ermittelte makrokinetischer Parameter bei verschiedenen Drehzahlen und niedrigen Sherwoodzahlen über der gemittelten Anfangshattzahl

Wie erkennbar ist, weichen die Ergebnisse stark vom richtigen Wert ab, auch wenn hierbei nur die durch das Identifikationsverfahren als transportkontrollierte Versuche bestimmten Simulationen herangezogen werden. Die ermittelten makrokinetischen Parameter liegen weit unter den richtigen Ergebnissen, sie betragen zwischen 10 und 40 % des korrekten Wertes.

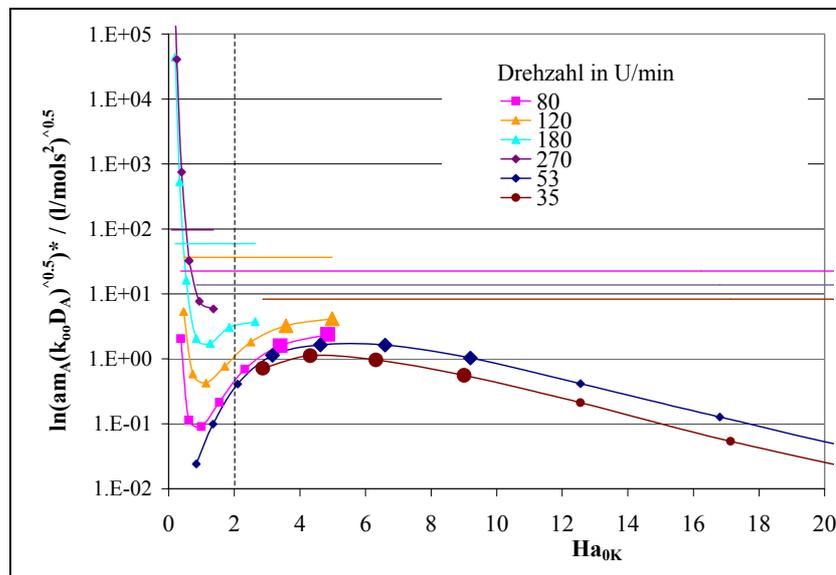


Abb. 5-19: Ermittelte makrokinetischer Parameter bei $Sh_K=100$ und verschiedenen Drehzahlen über der Hattzahl

Bei hohen Sherwoodzahlen beträgt der ermittelte Wert für den Parameter teilweise nur wenige Prozente, nämlich 6 bis 14 % des richtigen Wertes. Ein Anteil an der Abweichung resultiert auch bei der transportkontrollierten Auswertung aus dem „falschen“ Ergebnis der ermittelten Aktivierungstemperatur. Weiterhin wurde zur Erstellung der Simulationen die Gleichung nach der Danckwertschen Penetrationstheorie im transportkontrollierten Regime verwendet. Dem Auswertungsverfahren wurde jedoch die Näherungslösung des transportkontrollierten Regimes zugrunde gelegt, weshalb an dieser Stelle mit Abweichungen zu rechnen ist.

In Abbildung 5-20 sind die Ergebnisse für die ermittelten effektiven Reaktionsordnungen bei der gewählten **Kinetik I** dargestellt.

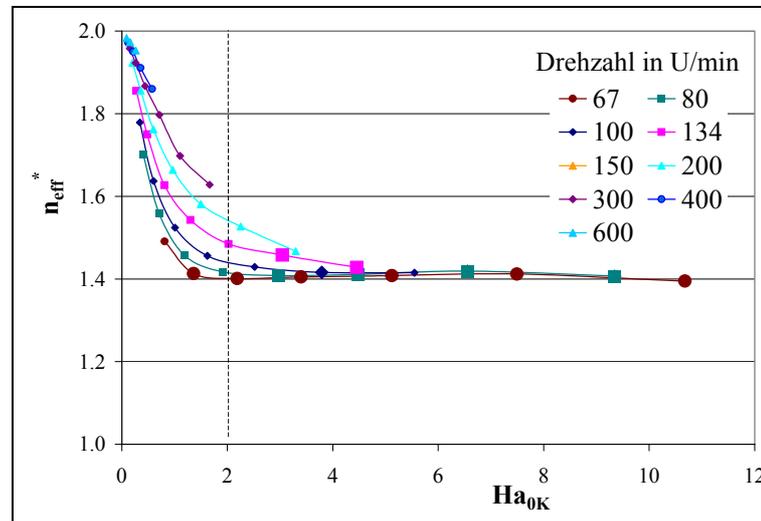


Abb. 5-20: Ermittelte effektive Reaktionsordnung bei niedrigen Sherwoodzahlen über der Anfangshattazahl

Aus obiger Grafik ist ersichtlich, dass die Abweichungen im transportkontrollierten Regime bei kleinen Sherwoodzahlen nicht größer als 3 bis 7 % sind.

Für große Sherwoodzahlen werden anhand der **Kinetik II** die ermittelten effektiven Reaktionsordnungen über der gemittelten Anfangshattazahl in Abbildung 5-21 gezeigt. Hier liegt die Abweichung zwischen 5 und 15 %.

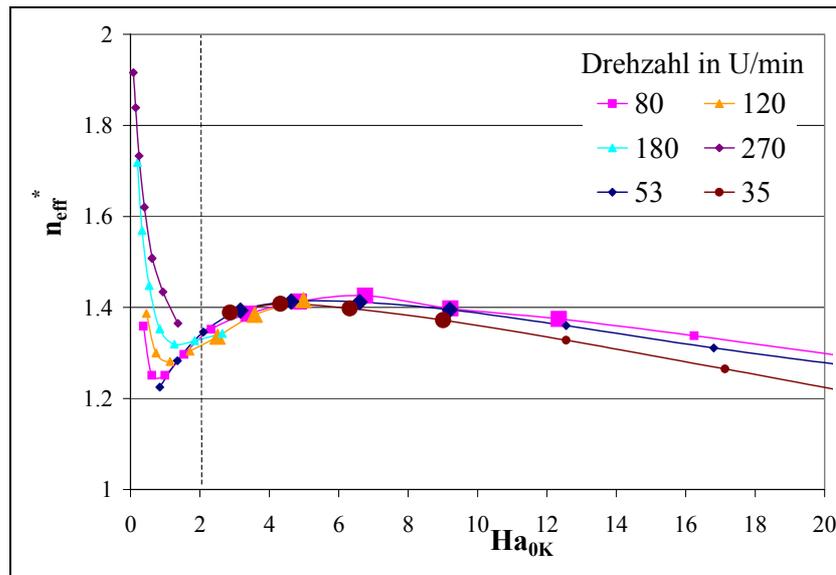


Abb. 5-21: Ermittelte effektive Reaktionsordnung bei hohen Sherwoodzahlen über der gemittelten Anfangshattazahl

Die Bestimmung der makrokinetischen Parameter im transportkontrollierten Regime ist nicht befriedigend. Nur bei Reaktionen mit hohem Verstärkungsfaktor können teilweise gute Ergebnisse erhalten werden. Um diesen Einfluss darzustellen, werden in Abbildung 5-22 der ermittelte makrokinetische Parameter und die effektive Reaktionsordnung für die gewählte **Kinetik III** gezeigt.

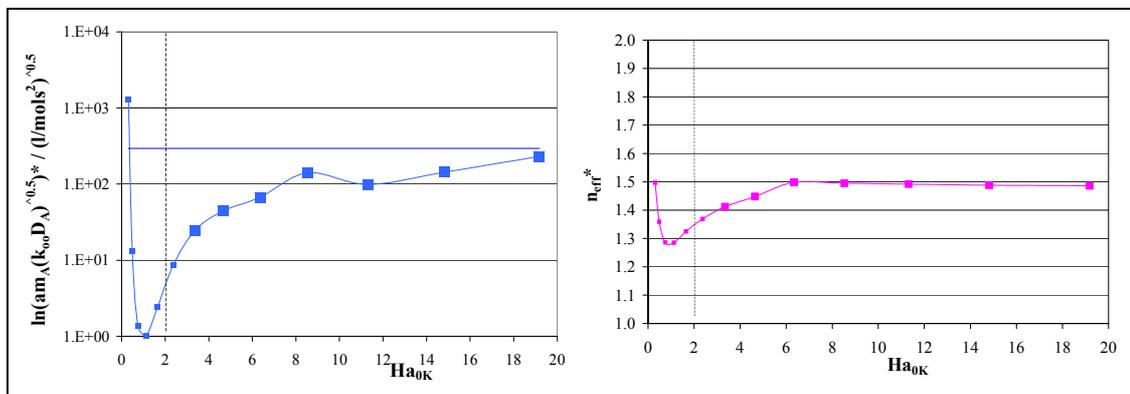


Abb. 5-22: Ermittelte makrokinetischer Faktor und ermittelte effektive Reaktionsordnung bei $Sh=100$ über der gemittelten Anfangshattazahl, $m_A=0.01$, $E_{A\infty K}=101$

Die Werte des ermittelten makrokinetischen Faktors betragen immerhin 8 bis 80 % des richtigen Wertes. Auch die effektive Reaktionsordnung wird fast immer richtig bestimmt und weicht höchstens 6 % von ihrem richtigen Wert ab.

5.4 Rücksimulationen

Zur Beurteilung des Auswertungsverfahrens werden verschiedene Simulationen nach der modifizierten Äquivalenten-Isothermen-Zeit-Methode als kinetik- oder transportkontrollierte Versuche ausgewertet. Anhand der auf diese Weise erhaltenen makrokinetischen Parameter werden Rücksimulationen durchgeführt, um die Qualität des Auswertungsverfahrens beurteilen zu können. Es werden jeweils drei Simulationen mit unterschiedlichen Reaktionstemperaturen bei ansonsten gleichen Parametern nach der modifizierten ÄIZ-Methode ausgewertet. Die Startparameter für die Simulationen sind: $E/R=12,000$ K, $k_{\infty,K}=1 \cdot 10^{12}$ l/mol s, $\varepsilon=0.5$, $m_A=0.1$, $\eta=0.04$ Ns/m² und $E_{A\infty K}=11$, weitere Startparameter sind in den Grafiken angegeben bzw. wie in Tabelle 3-1 gesetzt.

5.4.1 Auswertung im kinetikkontrollierten Regime

In Abbildung 5-23 sind drei Simulationen mit ihren Rücksimulationen bei niedrigen Hattazahlen dargestellt. Die gute Übereinstimmung der Kurven bei niedrigen Hattazahlen im kinetikkontrollierten Regime ist erkennbar.

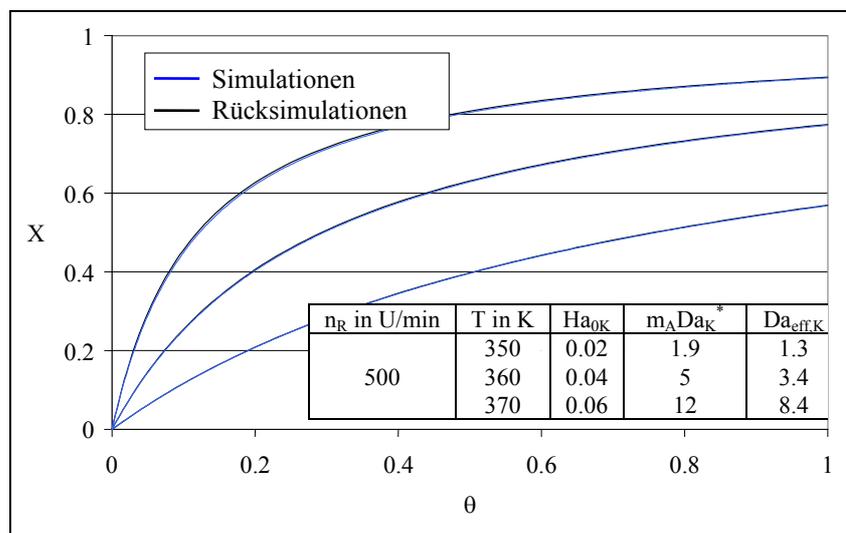


Abb. 5-23: Quasi-homogene Umsatzkurven über der dimensionslosen Zeit bei niedrigen Hattazahlen, $Sh_K=4.7$. Makrokinetische Parameter: $(E/R)^*=11967$ K, $(m_A k_{\infty})^*=6.5 \cdot 10^{10}$ l/mol s, $n_{eff}=1.99$

Für Anfangshattazahlen zwischen 0.1 bis 0.3 sind in Abb. 5-24 die Simulationen mit ihren Rücksimulationen gezeigt. Auch hier sind die Simulationskurven vollkommen deckungsgleich.

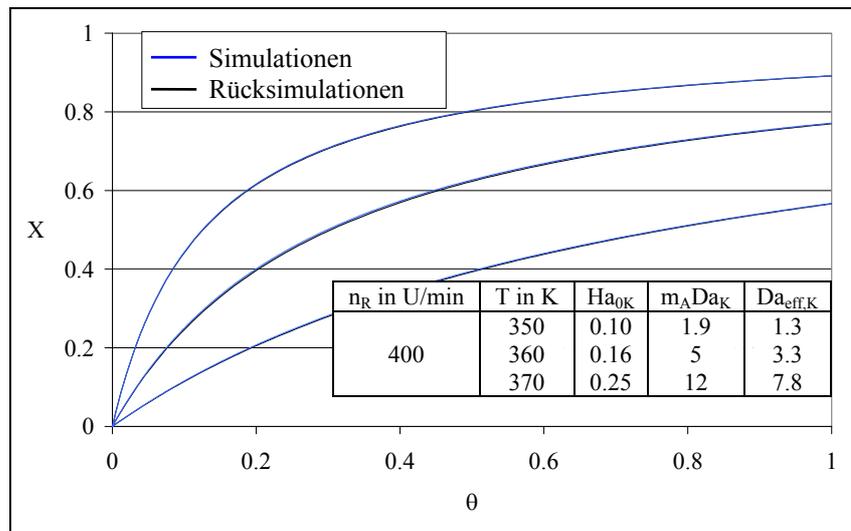


Abb. 5-24: Quasi-homogene Umsatzkurven über der dimensionslosen Zeit bei niedrigen Hattazahlen, $Sh_K=5.2$. Makrokinetische Parameter: $(E/R)^*=11711K$, $(m_A k_\infty)^*=3.1 \cdot 10^{10}$ l/mol s, $n_{eff}=1.97$

Bei Versuchen, die im Übergangsbereich I und im kinetikkontrollierten Regime erfolgen, wie in Abb. 5-25 gezeigt, liegen die Rücksimulationen im mittleren Umsatzbereich etwas unterhalb der Simulationskurven. Die quasi-homogenen Endumsätze der jeweiligen Simulationspaare stimmen jedoch überein.

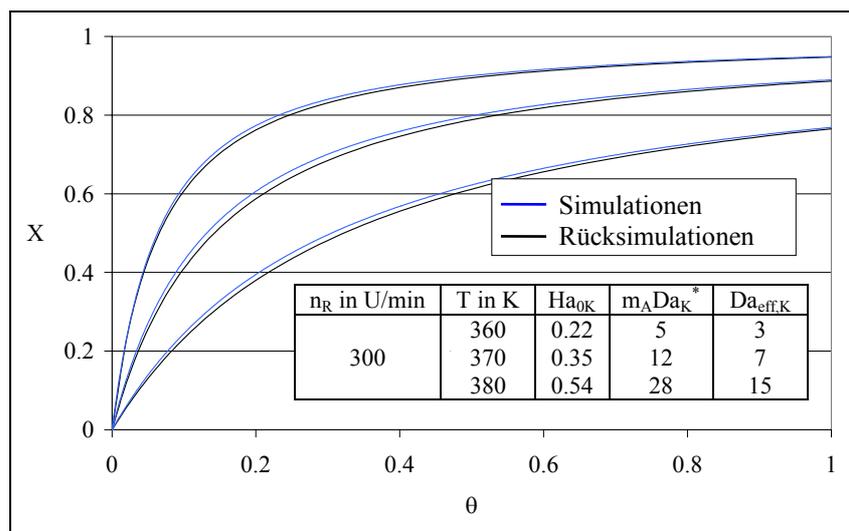


Abb. 5-25: Quasi-homogene Umsatzkurven über der dimensionslosen Zeit bei Anfangshattazahlen zwischen 0.2 und 0.6, $Sh_K=5.9$. Makrokinetische Parameter: $(E/R)^*=10896K$, $(m_A k_\infty)^*=3.1 \cdot 10^9$ l/mol s, $n_{eff}=1.90$

Simulationen aus dem Übergangsbereich I, bei Anfangshattazahlen zwischen 0.6 und 1.3 sind in Abb. 5-26 erkennbar.

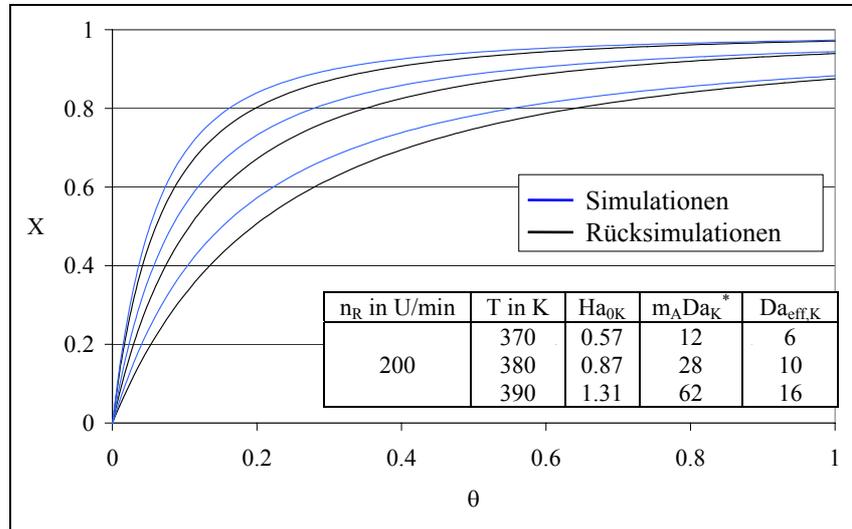


Abb. 5-26: Quasi-homogene Umsatzkurven über der dimensionslosen Zeit im Übergangsbereich I, $Sh_K=7.1$. Makrokinetische Parameter: $(E/R)^*=8485K$, $(m_A k_\infty)^*=3.6 \cdot 10^6$ l/mol s, $n_{eff}=1.67$

Die Rücksimulationen liegen im mittleren Umsatzbereich unterhalb der Simulationskurven. Die jeweiligen Endumsätze stimmen überein.

5.4.2 Auswertung im transportkontrollierten Regime

Für die Simulationen im Übergangsbereich I der Abbildung 5-26 ergibt sich ein anderes Bild, wenn nach der modifizierten ÄIZ-Methode für das transportkontrollierte Regime ausgewertet wird, wie es in Abb. 5-27 gezeigt ist. Hier verlaufen die Rücksimulationen im gesamten quasi-homogenen Umsatzbereich oberhalb der Simulationskurven. Die quasi-homogenen Endumsätze der Simulationspaare stimmen nicht überein.

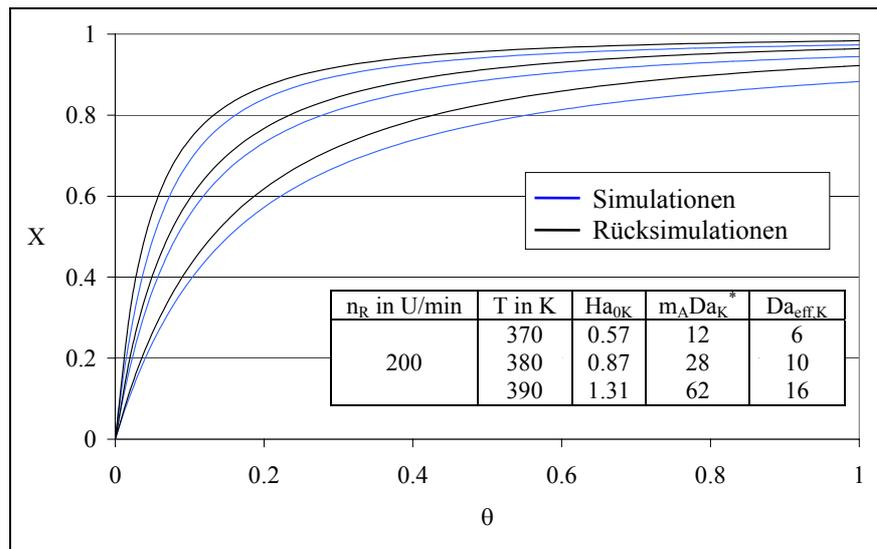


Abb. 5-27: Quasi-homogene Umsatzkurven über der dimensionslosen Zeit im Übergangsbereich I, $Sh_K=7.1$. Makrokinetische Parameter: $(E/R)^*=8485K$, $(a m_A \{k_\infty D_A\}^{0.5})^*=5.1 \cdot 10^6$, $n_{eff}=1.67$

In Abbildung 5-28 sind Simulationen mit ihren Rücksimulationen bei Anfangshattazahlen zwischen 2 und 4 dargestellt. Die annähernd vollständige Kongruenz der Simulationspaare im transportkontrollierten Regime ist sichtbar.

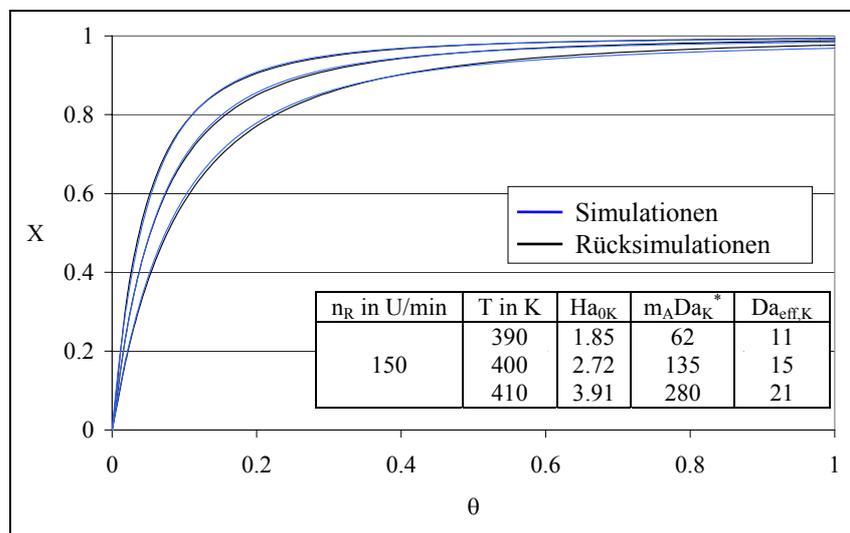


Abb. 5-28: Quasi-homogene Umsatzkurven über der dimensionslosen Zeit überwiegend im transportkontrollierten Regime, $Sh_K=8.1$. Makrokinetische Parameter: $(E/R)^*=5735K$, $(a m_A \{k_\infty D_A\}^{0.5})^*=260$, $n_{eff}=1.49$

Für Anfangshattazahlen zwischen 3 und 6 sind in Abb. 5-29 die weitgehend im Übergangsbereich II verlaufenden Simulationen mit ihren Rücksimulationen erkennbar. Hier sind geringe Abweichungen der Kurven bei mittleren Umsatzwerten sichtbar, wobei die Rücksimulationen unterhalb der Simulationen verlaufen.

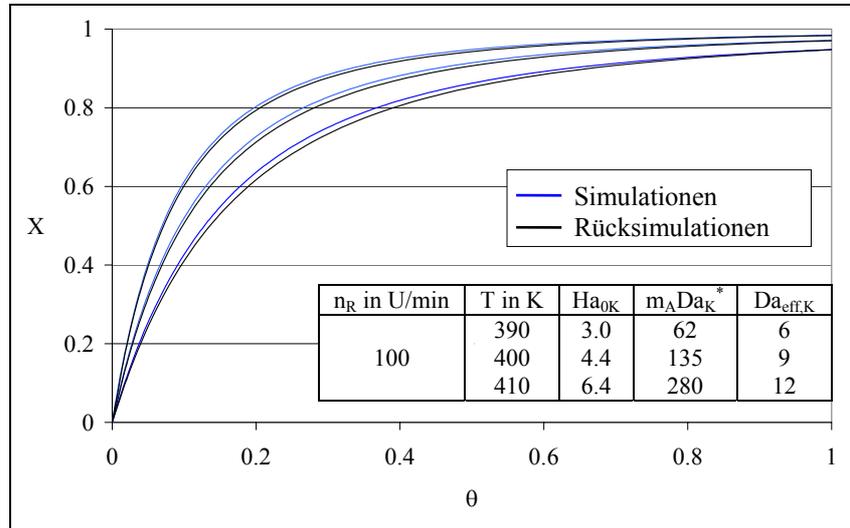


Abb. 5-29: Quasi-homogene Umsatzkurven über der dimensionslosen Zeit im Übergangsbereich II und transportkontrollierten Regime, $Sh_K=9.7$. Makrokinetische Parameter: $(E/R)^*=5135K$, $(a m_A \{k_\infty D_A\}^{0.5})^*=320$, $n_{eff}=1.43$

Nur wenig anders ergeben sich die Simulationen bei Anfangshattazahlen zwischen 6 und 12 (siehe Abbildung 5-30). Hier verlaufen die Simulationen vollständig im Übergangsbereich II. Die Rücksimulationen liegen ebenfalls unterhalb der Simulationskurven.

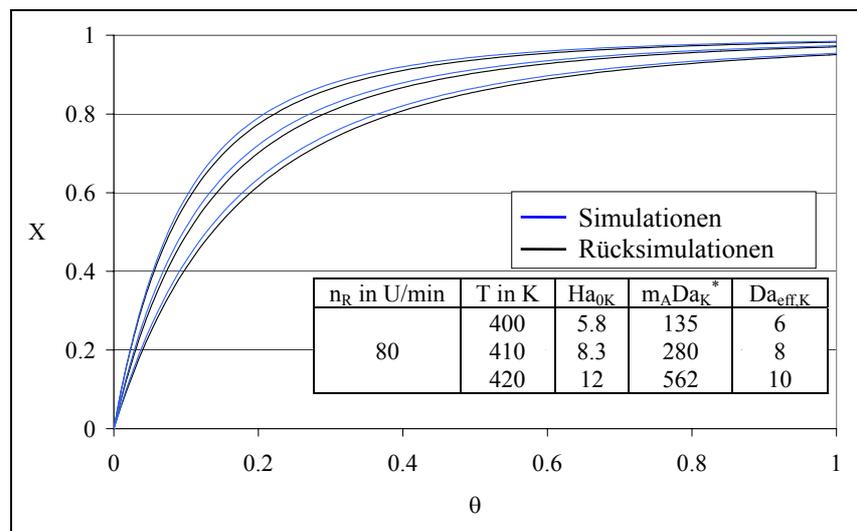


Abb. 5-30: Quasi-homogene Umsatzkurven über der dimensionslosen Zeit, vollständig im Übergangsbereich II, $Sh_K=10.7$. Makrokinetische Parameter: $(E/R)^*=4645K$, $(a m_A \{k_\infty D_A\}^{0.5})^*=68$, $n_{eff}=1.40$

Simulationen im spontanen Regime und im Übergangsbereich II sind in Abbildung 5-31 erkennbar. Die Rücksimulationen verlaufen weit unter den Simulationskurven. Die jeweiligen quasi-homogenen Endumsätze stimmen überein.

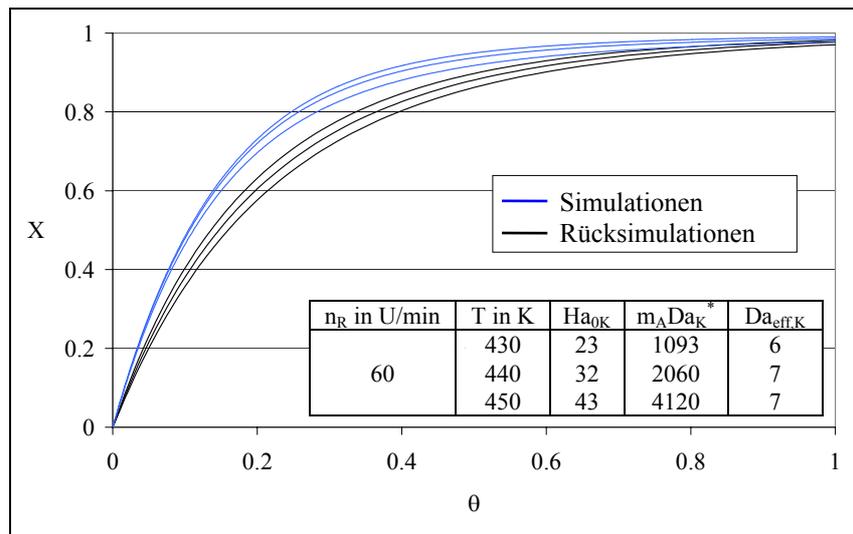


Abb. 5-31: Quasi-homogene Umsatzkurven über der dimensionslosen Zeit im spontanen Regime und Übergangsbereich II, $Sh_K=12.2$

Makrokinetische Parameter:

$$(E/R)^*=1567K, (a m_A \{k_{\infty} D_A\}^{0.5})^*=0.022, n_{eff}=1.14$$

5.4.3 Bewertung

Die Qualität des entwickelten Auswerteverfahrens lässt sich anhand des Vergleichs von Simulationen und Rücksimulationen wie folgt beurteilen: Wie bei der Auswertung im stark kinetikkontrollierten Regime bei Hattazahlen unter 0.06 in Abbildung 5-23 erkennbar ist, sind die Verläufe der Simulationskurven und der Rücksimulationen vollkommen deckungsgleich. Die Abweichungen der Umsatzkurven liegen unter 0.4 %.

Auch bei Hattazahlen zwischen 0.1 und 0.3, welche gerade noch im kinetikkontrollierten Regime verlaufen, sind die Kurven übereinstimmend (siehe Abb.5-24). Die maximale Abweichung der Umsatzkurvenpaare beträgt 0.6%. Obwohl die ermittelte Aktivierungstemperatur um zirka 2% unter dem vorgegebenen Wert der Aktivierungstemperatur liegt und der ermittelte makrokinetische Parameter nur 3% des vorgegebenen Wertes des Parameters entspricht, wird eine sehr gute Kongruenz erzielt.

Werden die drei Simulationen - an der Grenze zwischen dem kinetikkontrollierten Regime und dem Übergangsbereich I bei Hattazahlen zwischen 0.2 und 0.6 betrachtet (siehe Abb.5-25), so treten Differenzen von 2% zwischen den Simulationskurven und den Umsatzwerten der Rücksimulationen auf. Die Rücksimulationskurven verlaufen unterhalb der Simulationskurven, welches darauf zurückzuführen ist, dass die ermittelte Aktivierungstemperatur zu niedrig ist. Weil das Produkt aus Stoßfaktor und Verteilungskoeffizienten den „Fehler“ der ermittelten Aktivierungstemperatur ausgleicht, sind die jeweiligen Endumsätze der Versuchspaare gleich. Es ist offensichtlich, dass eine Auswertung an der Grenze zum Übergangsbereich I schlechtere Ergebnisse erzielt. Dies zeigt, dass zur Auswertung von Versuchen, welche an den Regimegrenzen verlaufen, die Identifikation des Reaktionsregimes für eine qualitativ hochwertige Auswertung unerlässlich ist.

In Abbildung 5-26 wird gezeigt, wie unterschiedlich die Umsatzverläufe im Übergangsbereich I aussehen können. Hier treten Abweichungen der einzelnen Kurvenpaare von maximal 8% auf. Die Umsätze der Rücksimulationskurven liegen unterhalb der Simulationskurven; die jeweiligen Endumsätze unterscheiden sich nur geringfügig. Beim Vergleich derselben Umsatz-Zeit-Verläufe mit den Rücksimulationen, die sich unter der Verwendung des transportkontrollierten Ansatzes für die Auswertung ergeben, werden ähnlich hohe Abweichungen zwischen den Simulations- und den Rücksimulationskurven erhalten (Abb. 5-27). In diesem Fall liegen die Rücksimulationskurven bis zu 5% über den Simulationskurven, weil die ermittelte Aktivierungstemperatur weit über dem richtigen Wert der halben Aktivierungstemperatur liegt, welche im transportkontrollierten Fall wirksam ist. Aus dem gleichen Grund unterscheiden sich auch die Endumsätze deutlich.

Bei der Betrachtung der durch Auswertung im transportkontrollierten Regime gewonnenen Umsatz-Zeit-Verläufe, die bei Hattazahlen zwischen 1.9 und 4 ablaufen, sind geringe Abweichungen der Kurven voneinander zu erkennen (siehe Abb. 5-28). Die Umsatzkurven bei der jeweiligen Reaktionstemperatur weichen weniger als 1% voneinander ab. Die Kurven der Rücksimulationen verlaufen aus dem oben genannten Grund unterhalb der Simulationen.

Liegen die Simulationen bei Hattazahlen zwischen 3 und 12, d. h. im transportkontrollierten Regime und im Übergangsbereich II, wie es in den Abbildungen 2-29 und 2-30 gezeigt ist, so sind ebenfalls maximale Abweichungen von 2% bei den Kurvenpaaren sichtbar.

Bei der Abbildung 5-31 liegen die Rücksimulationen weit unter den Simulationen, wobei die maximale Abweichung 13% beträgt. Hier verlaufen die Versuche mit Hattazah-

len zwischen 23 und 43 im Übergangsbereich II bis zur Grenze des spontanen Regimes. Auch an dieser Stelle zeigt sich die Bedeutung der Regime-Identifikation zur korrekten Bestimmung der makrokinetischen Parameter im transportkontrollierten Regime.

Wie anhand der vorliegenden Ergebnisse bezüglich der Rücksimulationen erkennbar ist, stellt die auf quasihomogene Reaktion übertragene Äquivalente-Isotherme-Zeit-Methode eine gebräuchliche Methode zur Ermittlung der makrokinetischen Parameter bei flüssig/flüssig-Reaktionen dar. Bei der Auswertung von Simulationskurven durch diese Methode werden Ergebnisse für die Anwendung der makrokinetischen Ansätze und des makrokinetischen Modells gewonnen, die um weniger als 1 % von den Ausgangswerten der Simulationen abweichen.

An dieser Stelle soll darauf hingewiesen werden, dass bei der Auswertung von experimentellen isothermen Versuchen nicht mit ähnlich geringen Abweichungen zu rechnen ist. Besonders das regelungsbedingte Überschwingen der Reaktionstemperatur bei Reaktionsbeginn kann zu großen Abweichungen führen. Üblicherweise werden diese Überschwinger durch Umrechnung der Daten mit geeigneten mathematischen Ansätzen geglättet. Dies ist jedoch bei der Auswertung von heterogenen Reaktionssystemen problematisch, weil hierbei eine Temperaturerhöhung nicht nur die Vergrößerung der mikrokinetischen Reaktionsgeschwindigkeit bewirkt, sondern auch die den Stofftransport beeinflussenden Parameter und damit die Stofftransportgeschwindigkeit verbessert. Werden beispielsweise isotherme Versuche mit Überschwingern von bis zu 5 K ausgewertet, deren Reaktionstemperaturen sich nur um 10 K unterscheiden, so besitzen die berechneten Auswertungsergebnisse nur geringe Aussagekraft.

6 Ansätze und Modelle

Nachdem im vorangehenden Kapitel das Auswertungsverfahren zur Bestimmung der Einflussgrößen im kinetik- und transportkontrollierten Regime entwickelt wurde, soll in diesem Kapitel der entwickelte makrokinetische Ansatz zur Bestimmung des Parameters P dargestellt werden, welcher in dieser Arbeit auch als Φ -Verhältnis bezeichnet wird.

Nachfolgend sollen die makrokinetischen Modelle, zum einen das Modell für Reaktionen in kontinuierlicher Phase und zum anderen das makrokinetische Modell für Reaktionen in disperser Phase, vorgestellt werden. Außerdem wird der Parameter P^* eingeführt, der bei bekannter Mikrokinetik einer Reaktion berechnet werden kann. Schließlich werden spezielle Ansätze für die einzelnen Reaktionsregime angeführt mit denen das jeweilige Verhalten in den einzelnen Reaktionsregimen beschrieben werden kann.

6.1 Makrokinetischer Ansatz zur Bestimmung von P (Φ -Verhältnis)

Der makrokinetische Ansatz wird durch das Einsetzen der Gleichung für die dimensionslose effektive Reaktionsgeschwindigkeit (siehe Tab. 2-2) in die Gleichung für die integrierte Stoffbilanz (Gl. 2-14) erhalten:

$$Da_{\text{eff}} = \int_0^{x_e} \frac{1 + P(1 - X)}{(1 - X)(1 - \lambda X)(1 + P)} dX \quad . \quad \text{Gl. 6-1}$$

Unter der Voraussetzung eines stöchiometrischen Verhältnisses von $\lambda=1$ und unter der Annahme einer Reaktion 2. Ordnung kann die Gleichung für die effektive Damköhlerzahl umgeformt werden, wobei $\Phi(X)$ die mikrokinetische dimensionslose Reaktionsgeschwindigkeit ist:

$$Da_{\text{eff}} = \int_0^{x_e} \left[\frac{1}{\Phi(X)(1 + P)} + \frac{P}{(1 - X)(1 + P)} \right] dX \quad . \quad \text{Gl. 6-2}$$

Wird allein die Gleichung der dimensionslosen effektiven Reaktionsgeschwindigkeit (siehe Tab. 2-2) betrachtet, so kann durch Umformung folgendes Verhältnis der dimensionslosen Reaktionsgeschwindigkeit erhalten werden:

$$\frac{\Phi(X)}{\Phi_M(X)} = \frac{1}{1+P} + \frac{P}{1+P}(1-X). \quad \text{Gl. 6-3}$$

Dieser Ansatz stellt das Φ -Verhältnis aus mikrokinetischer und makrokinetischer dimensionsloser Reaktionsgeschwindigkeit in Abhängigkeit des Parameters P und des Umsatzes dar. Das Verhältnis der dimensionslosen Reaktionsgeschwindigkeiten ist für alle Reaktionsregime sowie die Übergangsbereiche gültig.

Für große Werte von P ($P \rightarrow \infty$), d. h. hohe Reaktionsgeschwindigkeit im Vergleich zur Transportgeschwindigkeit, wenn ein stark transportkontrolliertes Regime vorliegt, ergibt sich für das Verhältnis:

$$\frac{\Phi(X)}{\Phi_M(X)} = (1-X) \quad \text{Gl. 6-4}$$

Es ist erkennbar, dass das Φ -Verhältnis bei Reaktionen mit niedrigen Transportgeschwindigkeiten nur von $(1-X)$ abhängig ist.

Wird das Φ -Verhältnis bei kleinen Werten von P ($P \rightarrow 0$) betrachtet (niedrige Reaktionsgeschwindigkeit im Vergleich zur Transportgeschwindigkeit), wenn ein kinetikkontrolliertes Regime vorliegt, wird folgender Zusammenhang gewonnen:

$$\frac{\Phi(X)}{\Phi_M(X)} = 1 \quad \text{Gl. 6-5}$$

Bei stark kinetikkontrollierter Reaktion, wo P sehr kleine Werte annimmt, ist demnach das Φ -Verhältnis der dimensionslosen Reaktionsgeschwindigkeiten konstant, d. h. es ist nicht mehr vom Umsatz abhängig und entspricht einem Wert von eins.

Einführend sind in Abbildung 6-1 die Φ -Verhältnisse für Zahlenwerte von P zwischen 0.001 und 1000 über $(1-X)$ aufgetragen.

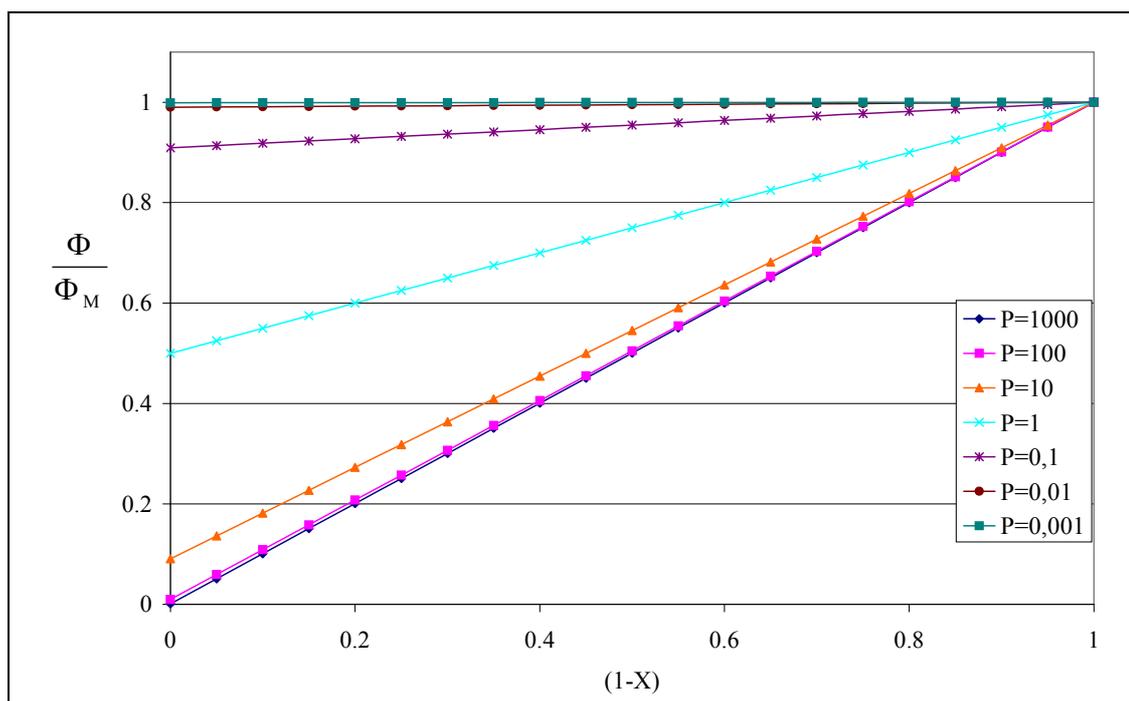


Abb. 6-1: Φ -Verhältnis bei P-Werten zwischen 1000 und 0.001

In Abbildung 6-1 sind die schon oben angeführten Grenzfälle sichtbar:

Im stark transportkontrollierten Regime, wenn sehr hohe Werte von P vorliegen, ist die Steigung in der Grafik eins, d. h. das Verhältnis der dimensionslosen Reaktionsgeschwindigkeiten entspricht dem Umsatz minus eins ($1-X$), denn der Quotient $(P/1+P)$ ist annähernd eins. Dies lässt sich mit der Gleichung für die dimensionslose Reaktionsgeschwindigkeit im sehr stark transportkontrollierten Regime, d. h. im spontanen Regime, ebenso berechnen.

Im stark kinetikkontrollierten Regime entspricht die effektive dimensionslose Reaktionsgeschwindigkeit der mikrokinetischen dimensionslosen Reaktionsgeschwindigkeit, weshalb das Φ -Verhältnis bei niedrigen P-Werten annähert eins ist.

In Abbildung 6-2 sind die Φ -Verhältnisse der dimensionslosen Reaktionsgeschwindigkeiten einer spontanen Reaktion sowie einer Reaktion bei unterschiedlichen Reaktionstemperaturen, die im transportkontrollierten Regime mit Hattazahlen von 6 ($T=410K$) und 3 ($T=390K$) beginnt und anschließend im Übergangsbereich I verläuft, aufgetragen.

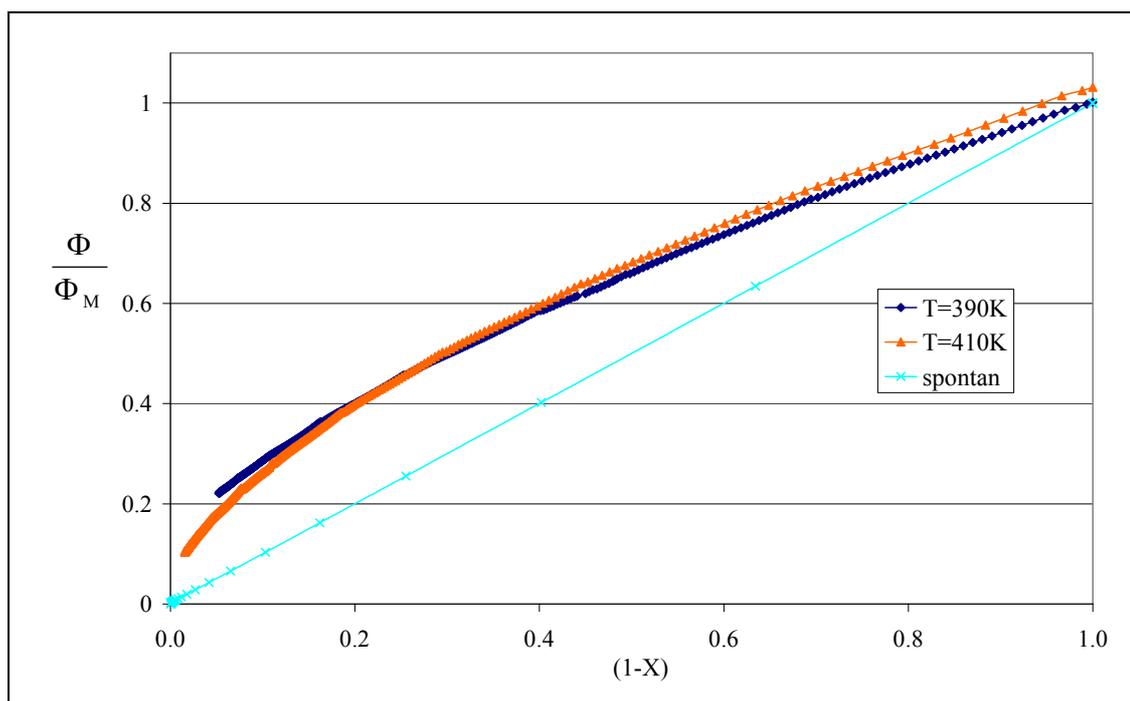


Abb. 6-2: Φ -Verhältnis einer spontanen Reaktion und von einer anfangs im transportkontrollierten und anschließend im Übergangsbereich I verlaufenden Reaktion bei zwei Reaktionstemperaturen (nach der Auswertung mit der Äquivalenten-Isothermen-Zeit-Methode)

In Abbildung 6-2 ist erkennbar, dass bei spontaner Reaktion – der Reaktion 1 - die Steigung ($P/1+P$) gleich eins ist, d. h. P ist sehr groß. In Tabelle 6-1 sind die vorgegebenen und die bei kleinen Umsatzwerten ermittelten P -Werte der Reaktion aufgeführt.

Tab. 6-1: P -Werte der Abbildung 6-2

	T / K	Steigung (ermittelt)	P (ermittelt)	P (vorgegeben)
Reaktion 1	430	1	-	861
Reaktion 2	410	0.64	1.78	135
	390	0.62	1.63	30

Bei der Reaktion 2 mit der Reaktionstemperatur von 410 K liegt bei kleinen X -Werten eine Steigung von 0.64 vor, dies entspricht einem P -Wert von 1.78. Hingegen beträgt der richtige P -Wert 135 und liegt demnach weit darüber. Bei der niedrigeren Reaktionstemperatur von 390 K ist die Steigung 0.62, welches einem P -Wert von 1.63 entspricht. Der richtige P -Wert liegt in diesem Fall bei 30 und ist ebenfalls viel größer als das ermittelte Ergebnis für P . Die Zahlenwerte der ermittelten P -Werte sind viel zu hoch, die richtige Tendenz ist erkennbar.

In Abbildung 6-3 sind die Φ -Verhältnisse einer Reaktion bei verschiedenen Rührerdrehzahlen mit Hattazahlen zwischen 0.5 und 3 aufgetragen. Die mit den Simulationen vorgegebenen Rührerdrehzahlen sind in der Legende erkennbar; die vorgegebenen P-Werte und die bei niedrigen Umsatzzahlen ermittelten P-Werte sowie weitere Zahlenwerte sind der Tabelle 6-2 zu entnehmen.

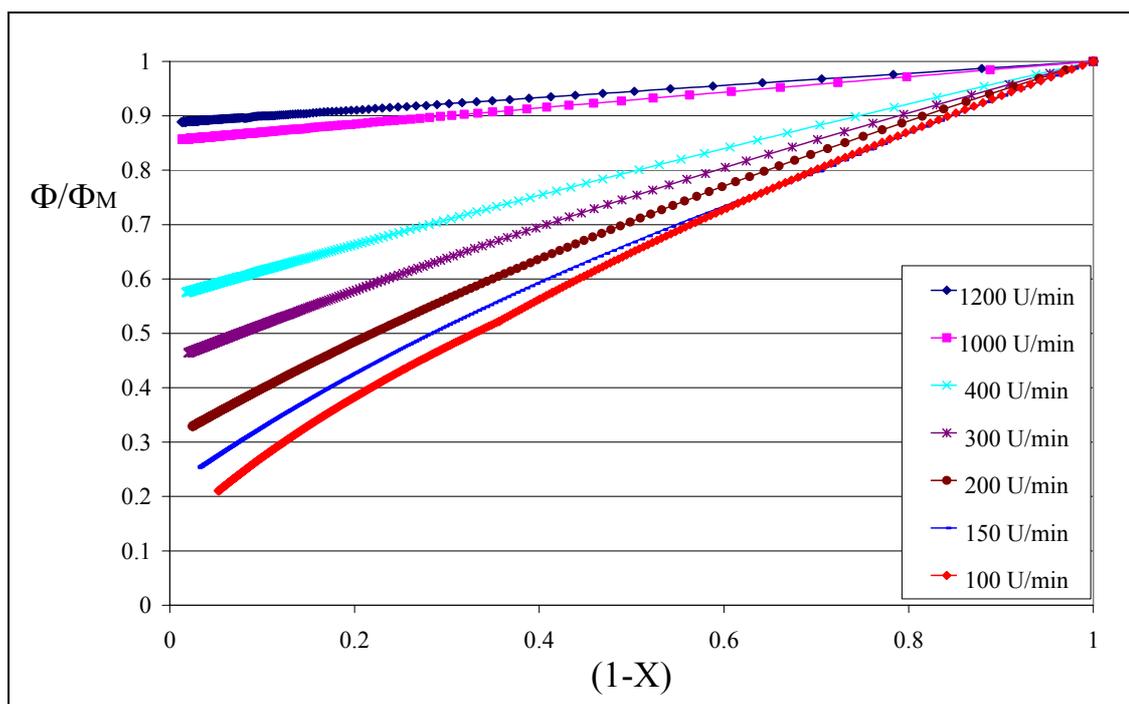


Abb. 6-3: Φ -Verhältnisse einer Reaktion bei verschiedenen Rührerdrehzahlen bei Hattazahlen zwischen 0.5 und 3

Tab. 6-2: Zahlenwerte zu Abbildung 6-3

n_R in U/min	1200	1000	400	300	200	150	100
Ha_{K0}	0.48	0.55	1.1	1.36	1.84	2.3	3.1
Da_{eff}	68	62	33	25	15	10	6
Sh_K	3.1	3.4	5.2	5.9	7.1	8.1	9.7
Ermittelte Steigung	0.12	0.15	0.41	0.49	0.56	0.67	0.70
P (ermittelt)	0.14	0.18	0.69	0.96	1.27	2.03	2.33
P (vorgegeben)	0.26	0.35	2.1	3.7	8.1	14	32

In Abbildung 6-3 liegt die Simulation mit der höchsten Rührerdrehzahl mit einer Hattazahl von 0.5 annähernd im kinetikkontrollierten Regime, hier unterscheiden sich die Φ -Werte der makrokinetischen und mikrokinetischen Reaktion sich nur wenig, weshalb

auch die Φ -Verhältnisse nahe 1 liegen. Der ermittelte P-Wert entspricht ungefähr dem halben richtigen P-Wert.

Mit steigenden Rührerdrehzahlen wird die Übereinstimmung der beiden Werte geringer. Bei der niedrigsten Rührerdrehzahl von 100 U/min findet die Reaktion anfangs im transportkontrollierten Regime und später im Übergangsbereich I statt; hier entspricht der ermittelte Wert nur noch 7 % des in der Simulation vorgegebenen Wertes für den Parameter P.

Wie in den zuvor gezeigten zwei Abbildungen erkennbar ist, lässt der gewählte Ansatz eine aussagekräftige Ermittlung des Parameters P nur im kinetikkontrollierten Regime zu. Im Übergangsbereich I bzw. transportkontrollierten Regime ist die richtige Tendenz des ermittelten Parameters erkennbar. Weiterführende Untersuchungen des vorgestellten Ansatzes bleiben einer anderen Arbeit vorbehalten. Folgendes sollte dabei jedoch berücksichtigt werden, welches an dieser Stelle durch Gleichung 6-6 dargestellt wird, indem in das Φ -Verhältnis im Zähler die Gleichung für die mikrokinetische dimensionslose Reaktionsgeschwindigkeit der Reaktion 2. Ordnung und im Nenner die Gleichung für die makrokinetische dimensionslose Reaktionsgeschwindigkeit (Gl. 5-9) eingesetzt wird:

$$\frac{\Phi(X)}{\Phi_M(X)} = \frac{(1-X)^2}{(1-X)^{n_{\text{eff}}}} \quad \text{Gl. 6-6}$$

Es ist erkennbar, dass sich rein rechnerisch das hier vorgestellte Φ -Verhältnis mit dem Exponenten $2-n_{\text{eff}}$ zur Basis $(1-X)$ ermitteln lässt. Deshalb hat neben dem makrokinetischen Umsatz nur die effektive Reaktionsordnung auf das hier vorgestellte Φ -Verhältnis Einfluss.

6.2 Makrokinetische Modelle bei Reaktion in kontinuierlicher und in disperser Phase

Zur Herleitung des makrokinetischen Modells für Reaktionen in der kontinuierlichen Phase wird die Bilanz an der Phasengrenzfläche betrachtet (siehe Kapitel 2.1.2). Wird die Gleichung für die Konzentration der Komponente A (Gl. 2-17) - bei der die Reaktionsgeschwindigkeit nicht mehr von der Konzentration der Komponente A in der inneren Reaktionsphase, sondern von der Konzentration der Komponente A an der Phasengrenzfläche abhängig ist - in die Gleichung für die Reaktionsgeschwindigkeit in der kontinuierlichen Phase eingesetzt (Gl. 2-16), ergibt sich folgender Zusammenhang für die Reaktionsgeschwindigkeit in kontinuierlicher Phase:

$$r_K = k_K \frac{a \beta_K}{(k_K c_{BK} + a \beta_K)} c_{AK,P} c_{BK} . \quad \text{Gl. 6-7}$$

Indem diese Gleichung als quasi-homogene Anfangsreaktionsgeschwindigkeit in die Definitionsgleichung der effektiven Damköhlerzahl eingesetzt (siehe Gl. 2-12, Gl. 2-26) sowie die mikrokinetische Damköhlerzahl (Gl. 2-28) und der Verteilungskoeffizient für das Konzentrationsverhältnis der Komponente A an der Phasengrenzfläche (Gl. 2-4) eingeführt wird, ergibt sich das makrokinetische Modell für die Reaktion in der kontinuierlichen Phase:

$$\frac{1}{Da_{\text{eff}}} = \frac{\varepsilon}{(1-\varepsilon)} \left(\frac{1}{m_A Da_K} + \frac{1}{(-v_A) a \beta_K m_A \tau_R} \right) . \quad \text{Gl. 6-8}$$

Ebenso kann das makrokinetische Modell für die Reaktion in der dispersen Phase hergeleitet werden. Hier werden die mikrokinetische Damköhlerzahl Da_D nach Gleichung 2-29 und der Verteilungskoeffizient für das Konzentrationsverhältnis der Komponente B an der Phasengrenzfläche (Gl. 2-5) eingeführt:

$$\frac{1}{Da_{\text{eff}}} = \frac{1}{m_B Da_D} + \frac{c_{A0D}}{(-v_A) a \beta_D m_B \tau_R c_{B0K}} . \quad \text{Gl. 6-9}$$

Durch entsprechende Umformung des makrokinetischen Modells für die Reaktion in der kontinuierlichen Phase kann der Parameter P im zweiten Term der Gleichung 6-8 erhalten werden. Der Parameter P stellt das Verhältnis aus Reaktions- und Transportgeschwindigkeit dar und ist definiert (Gl. 2-19):

$$P = \frac{(-v_A) k_K c_{B0K}}{a \beta_K} .$$

Für das makrokinetische Modell kann durch Umstellung der Gleichung nach P folgender Zusammenhang erhalten werden:

$$P = \frac{(1-\varepsilon) m_A Da_K}{\varepsilon Da_{\text{eff}}} - 1 . \quad \text{Gl. 6-10}$$

Auf gleiche Weise kann das Modell für die Reaktion in der dispersen Phase umgeformt werden, so dass für den Parameter P_D erhalten wird:

$$P_D = \frac{m_B Da_D}{Da_{\text{eff}}} - 1 . \quad \text{Gl. 6-11}$$

In Abbildung 6-4 sind beispielhaft die Werte des Parameters P dargestellt, die sich bei einer gewählten Reaktion in kontinuierlicher Phase mit verschiedenen Rührerdrehzahlen und Reaktionstemperaturen einstellen.

Die Reaktionen verlaufen bei kleinen Werten von P im kinetikkontrollierten, bei mittleren Werten im transportkontrollierten und bei hohen Werten im spontanen Reaktionsregime. Wie in der Grafik erkennbar ist, nimmt der Parameter P bei der gewählten Reaktion hohe Werte bei niedrigen Rührerdrehzahlen an, welches auf die Verringerung der Phasengrenzfläche und des Stofftransportkoeffizienten zurückzuführen ist. Ebenso bewirkt auch eine Temperaturerhöhung die Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit und damit die Erhöhung des Parameters P. Weil für die dargestellte Reaktion im Übergangsbereich II die Werte des Parameters bis 8000 steigen und hier die Einflüsse auf die niedrigen P-Werte gezeigt werden sollen, sind die P-Werte ab 100 abgeschnitten.

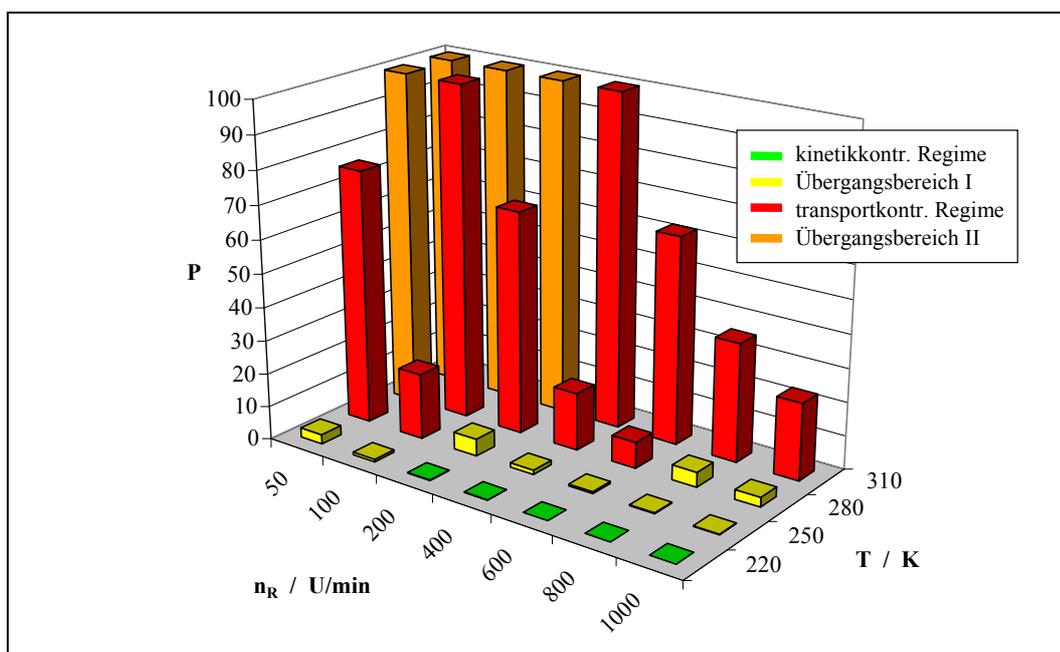


Abb. 6-4: Parameter P bei verschiedenen Rührerdrehzahlen und Reaktionstemperaturen bei Reaktion in kontinuierlicher Phase: $E/R=10,000$ K, $k_{\infty,K}=1 \cdot 10^{13}$ l/mol s, $\varepsilon=0.5$, $m_A=0.1$, $\eta=0.02$ Ns/m², $6 < Sh < 24$, $D_A=10^{-9}$ m²/s und $E_{A\infty K}=11$.

Anhand der oben angeführten makrokinetischen Gesetze kann unter der Voraussetzung, dass die makrokinetischen Parameter der untersuchten Reaktion im kinetikkontrollierten

Regime ermittelt werden können, der Parameter P^* anhand folgender Gleichung bei Reaktion in der kontinuierlichen Phase bestimmt werden (siehe Gl. 6-10):

$$P^* = \frac{(1-\varepsilon)(m_A Da_K)^*}{\varepsilon Da_{eff}} - 1 \quad \text{Gl. 6-12}$$

In der Abbildung 6-5 ist der ermittelte Parameter P^* bei verschiedenen Drehzahlen über der effektiven Damköhlerzahl dargestellt. Die transportkontrollierten Versuche sind durch vergrößert eingezeichnete Symbole dargestellt, die sich bildenden Parallelen im transportkontrollierten Regime sind erkennbar.

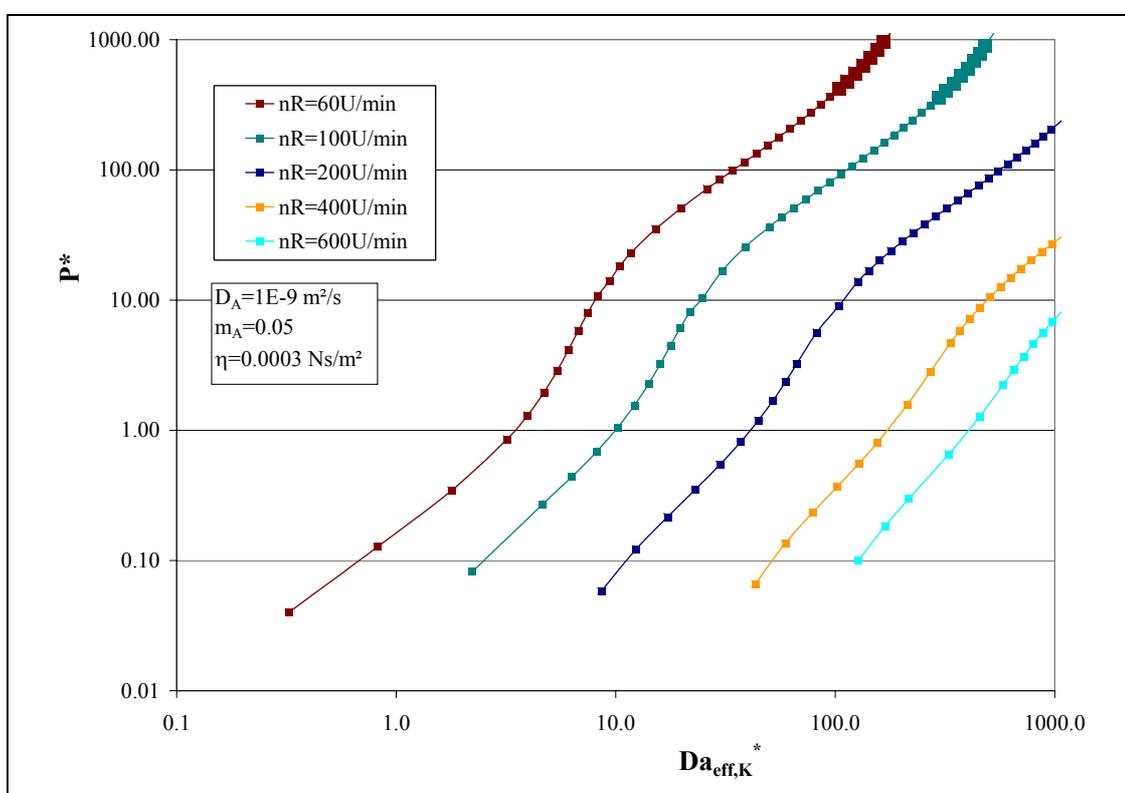


Abb. 6-5: Parameter P^* über der effektiven Damköhlerzahl bei verschiedenen Rührerdrehzahlen bei Reaktion in kontinuierlicher Phase: $E/R=12,000 \text{ K}$, $k_{\infty,K}=1*10^{12} \text{ l/mol s}$, $\varepsilon=0.5$, $35 < Sh < 100$, $E_{A\infty K}=51$.

Zur Veranschaulichung des Parameters P^* im kinetikkontrollierten Regime wird das Produkt aus der mikrokinetischen Damköhlerzahl und dem Verteilungskoeffizienten auf der Sekundärachse der Darstellung für den Parameters P^* über der effektiven Damköhlerzahl abgebildet (siehe Abb. 6-6).

Wie in der Grafik erkennbar ist, sind die P^* -Werte im kinetikkontrollierten Regime niedrig. Die rosafarbene Kurve zeigt die Werte des Produktes aus der mikrokinetischen Damköhlerzahl und dem Verteilungskoeffizienten. Anhand der Steigung der Kurve ist das kinetikkontrollierte Regime zu erkennen; hier ist die Steigung 1, weil das Verhältnis des Produktes von der mikrokinetischen Damköhlerzahl und dem Verteilungskoeffizienten zur effektiven Damköhlerzahl im kinetikkontrollierten Regime gleich bleibt. Die P^* -Kurven über der effektiven Damköhlerzahl sind im kinetikkontrollierten Regime als Parallelen erkennbar.

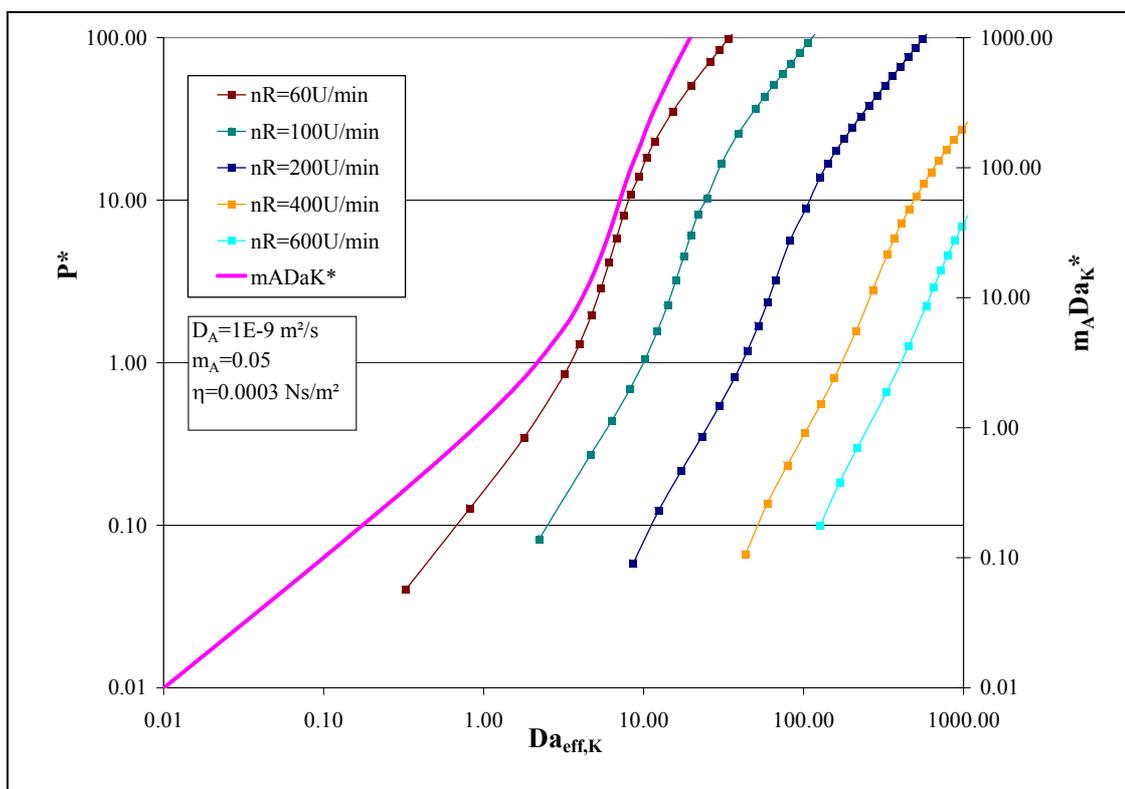


Abb. 6-6: Parameter P^* und $m_A Da_K^*$ über der effektiven Damköhlerzahl bei verschiedenen Rührerdrehzahlen bei Reaktion in kontinuierlicher Phase: $E/R=12,000 K$, $k_{\infty,K}=1*10^{12} l/mol s$, $\epsilon=0.5$, $35<Sh<100$, $E_{A\infty K}=51$.

Änderungen der Aktivierungstemperatur oder des Stoßfaktors haben keine Auswirkung auf die obige Darstellung der Parameters P^* . Allerdings tragen drei der Eingangsparameter bei den Simulationen zur Änderung des Verlaufs des Parameters P^* bei.

Den größten Einfluss auf den Parameter hat die dynamische Viskosität des flüssig/flüssig-Systems. Liegt eine niedrige dynamische Viskosität im System vor, so bewirkt dies eine Erhöhung des Stofftransportkoeffizienten (siehe Gl. 2-44) und damit auch eine Erhöhung der Sherwoodzahl. Obwohl durch Experimente eine vergleichbare Darstellung nicht erzeugt werden kann, wird zur Aufklärung der Abhängigkeiten in Abbildung 6-7 für eine konstante Drehzahl der Parameter P^* über der effektiven Damköhlerzahl bei verschiedenen dynamischen Viskositäten dargestellt.

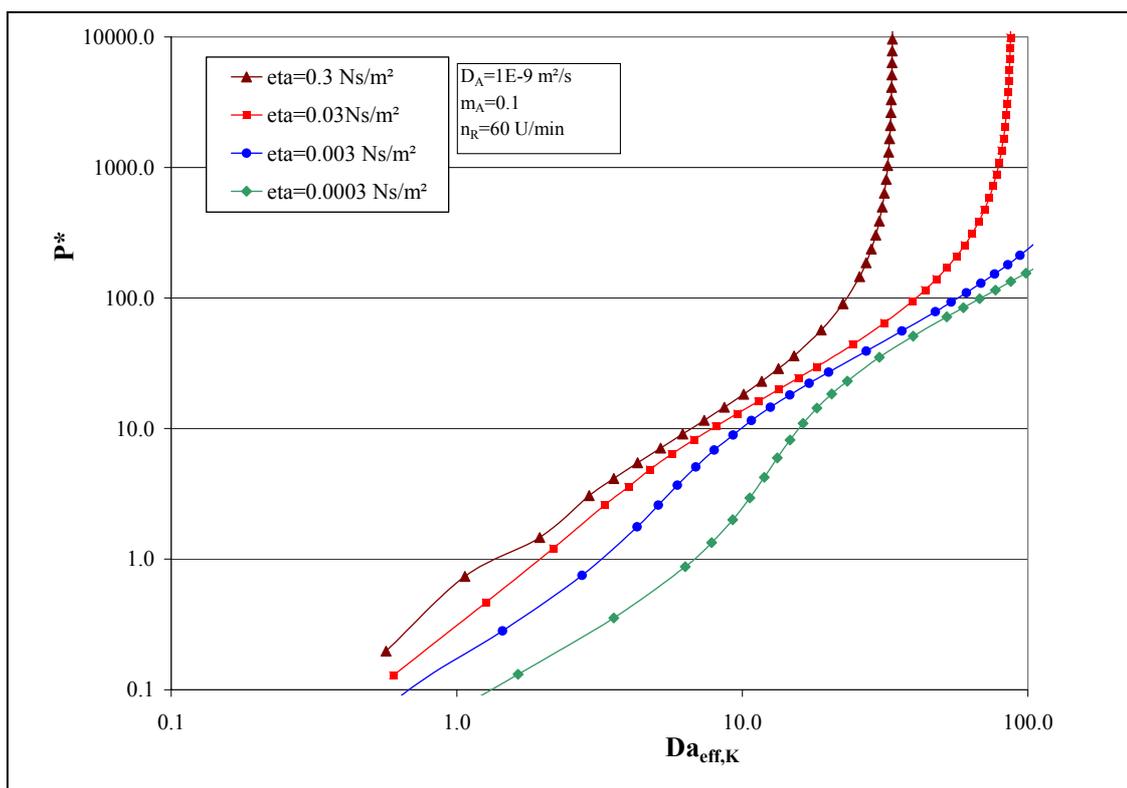


Abb. 6-7: Parameter P^* bei verschiedenen Viskositäten mit Reaktion in kontinuierlicher Phase: $\varepsilon=0.5$, $5 < Sh < 100$, $E_{A \rightarrow K} = 11$.

Wie in der Abbildung 6-7 erkennbar ist, nimmt der Parameter P^* höhere Werte bei größerer dynamischer Viskosität an, weil in diesem Fall der Stofftransport schlechter ist. Die transportkontrollierten Bereiche verschieben sich mit kleinerer dynamischer Viskosität zu höheren Werten von P^* und der effektiven Damköhlerzahl. Die vertikalen Kurvenverläufe zeigen die Versuche im spontanen Regime an. Die dynamische Viskosität hat Einfluss auf die Form der Kurvenverläufe des Parameters P^* .

Ein weiterer Eingangsparameter, der auf den Parameter P^* wirkt, ist der Diffusionskoeffizient der diffundierenden Komponente. Die Wirkung des Diffusionskoeffizienten wird für diesen Fall in Abbildung 6-8 bei einer festen Drehzahl gezeigt.

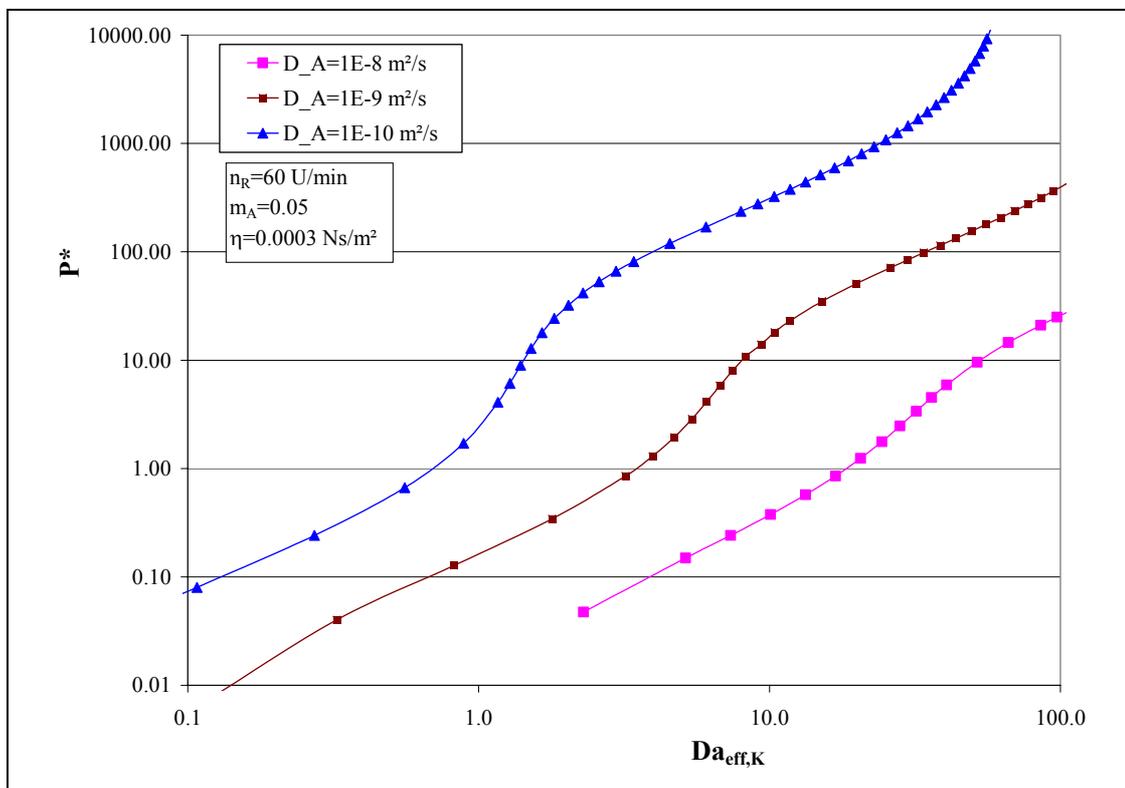


Abb. 6-8: Parameter P^* bei verschiedenen Diffusionskoeffizienten mit Reaktion in kontinuierlicher Phase: $\varepsilon=0.5$, $Sh=100$, $E_{A\infty K}=21$.

Es ist erkennbar, dass der Parameter P^* bei niedrigeren Diffusionskoeffizienten steigt, weil die Transportgeschwindigkeit abnimmt. Ein größerer Diffusionskoeffizient verschiebt die P^* -Kurven mit nur geringfügigen Abweichungen zu höheren effektiven Damköhlerzahlen.

Der dritte Eingangsparameter, der auf den Parameter P^* Einfluss ausübt, ist der Nernst'sche Verteilungskoeffizient. Seine Wirkung ist in der Abbildung 6-9 dargelegt.

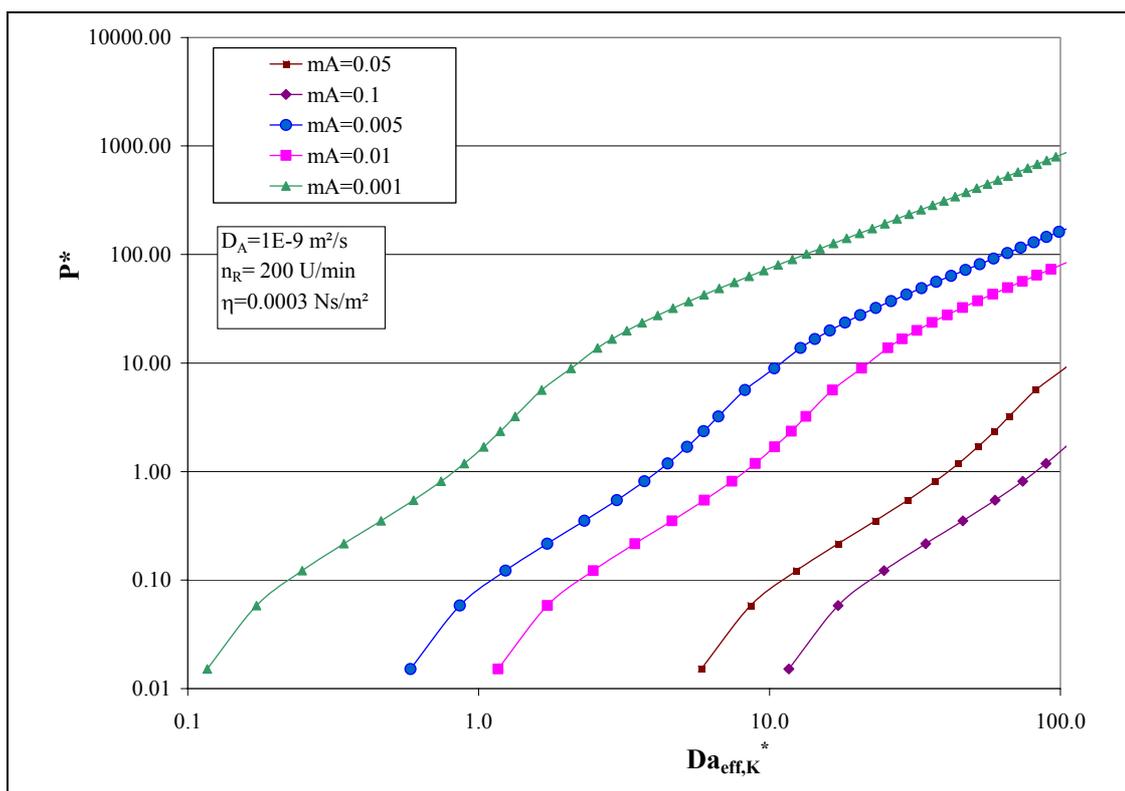


Abb. 6-9: Parameter P^* bei verschiedenen Nernst'schen Verteilungskoeffizienten mit Reaktion in kontinuierlicher Phase: $\varepsilon=0.5$, $Sh=100$, $11 < E_{A \rightarrow K} < 1001$.

Der Parameter P^* nimmt bei kleineren Verteilungskoeffizienten, die einen schlechteren Stofftransport hervorrufen, größere Werte an. Auch hier ist eine eindeutige Parallelverschiebung der P^* -Kurven zu erkennen. Die Kurven verschieben sich bei großen Nernst'schen Verteilungskoeffizienten zu höheren effektiven Damköhlerzahlen.

Insgesamt bewirkt allein die Änderung der Viskosität eine Umgestaltung der P^* -Kurven, alle anderen Kurvenverläufe sind im Übergangsbereich I und im transportkontrollierten Regime nahezu gleichförmig und werden mit geringen Abweichungen in Richtung der Abszisse verschoben.

An dieser Stelle wäre es sinnvoll eine Splines-Interpolation durchzuführen, um die Funktion von P^* in Abhängigkeit von der effektiven Damköhlerzahl mit ihren Einflussparametern zu erhalten. Dies konnte im Rahmen dieser Arbeit nicht erledigt werden. Unter der Voraussetzung, dass die Bestimmung der makrokinetischen Parameter im kinetikkontrollierten Regime durchzuführen ist, kann jedoch nach der Bestimmung der effektiven Damköhlerzahlen bei Versuchen im Übergangsbereich I und im transportkontrollierten Regime der Parameter P^* anhand der Gleichung 6-8 bzw. 6-9 ermit-

telt werden. Bei Kenntnis der Viskosität sollte eine Abschätzung des Kurvenverlaufes von P^* möglich sein.

6.3 Spezieller Ansatz im kinetikkontrollierten Regime

In diesem Reaktionsregime wird der spezielle Ansatz für eine Reaktion in der kontinuierlichen Phase gebildet, indem die Näherungsgleichung für die Anfangsreaktionsgeschwindigkeit bei kinetikkontrollierter Reaktion (Gl. 2-21) in die Gleichung der effektiven Damköhlerzahl eingesetzt wird:

$$Da_{\text{eff,K}} = \frac{(-v_A) m_A k_K c_{B0K} \tau_R (1-\varepsilon)}{\varepsilon} \quad \text{Gl. 6-13}$$

Entsprechend gilt für eine Reaktion in der dispersen Phase:

$$Da_{\text{eff,D}} = (-v_A) m_B k_D c_{B0K} \tau_R \quad \text{Gl. 6-14}$$

Durch Auswertung nach der modifizierten Äquivalenten-Isothermen-Zeit-Methode kann das Produkt aus mikrokinetischer Damköhlerzahl und dem Verteilungskoeffizienten ermittelt werden. In Abbildung 6-10 wird die effektive Damköhlerzahl über dem Produkt aus ermitteltem Verteilungskoeffizienten und mikrokinetischer Damköhlerzahl dargestellt.

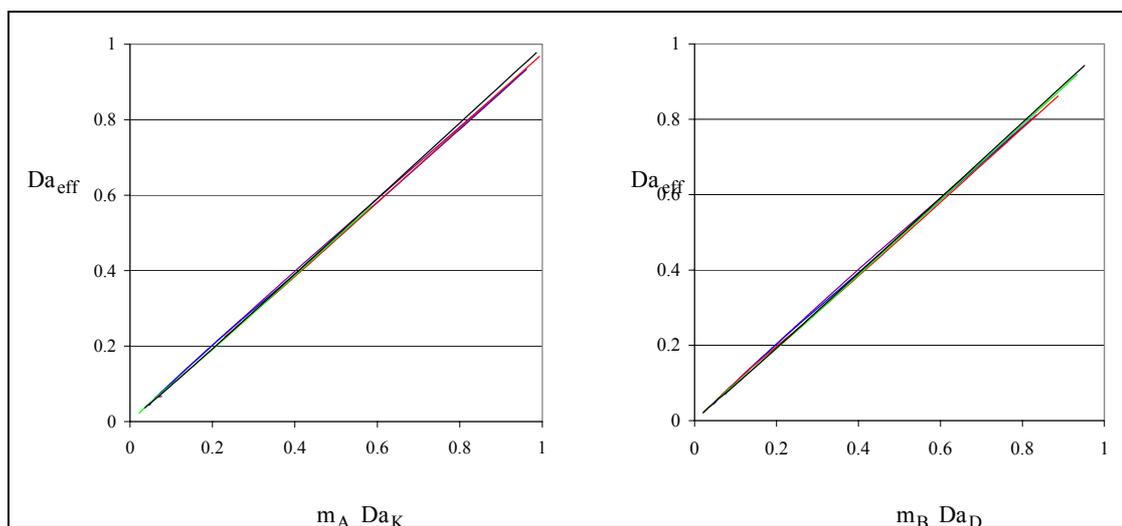


Abb. 6-10: Auswertungsergebnisse bei verschiedenen Rührerdrehzahlen, $Sh_{K,D}=12,14,16,22$, Reaktion in kontinuierlicher Phase (links), Reaktion in disperser Phase (rechts), $\varepsilon=0.5$

Die Kurven, die durch Auswertung nach der ÄIZ-Methode erstellt wurden, liegen mit nur geringen Abweichungen auf der Winkelhalbierenden des Diagramms. Ein mit der ÄIZ-Methode ermitteltes Produkt aus Verteilungskoeffizienten und mikrokinetischer Damköhlerzahl entspricht im kinetikkontrollierten Regime bis auf geringe Abweichungen der effektiven Damköhlerzahl, die in der ausgewerteten Simulation vorgegeben wurde.

Weil bei der Auswertung durch die modifizierte ÄIZ-Methode eine gemeinsame Aktivierungstemperatur für alle Simulationen ermittelt wird, jedoch die ausgewerteten Simulationen - insbesondere in den Übergangsbereichen - bei unterschiedlich makrokinetisch wirksamen Aktivierungsenergien verlaufen, ergeben sich Abweichungen zwischen einer in der Simulation vorgegebenen effektiven Damköhlerzahl und dem ermittelten Produkt aus mikrokinetischer Damköhlerzahl und Nernst'schem Verteilungskoeffizienten. Um diese Abweichungen darstellen zu können, wird der Damköhlerfaktor wie folgt gebildet:

$$F_{Da,KIN,K,(D)}^* = \frac{(m_A Da_{K(D)})^*}{Da_{eff,K(D)}} \quad \text{Gl. 6-15}$$

In Abbildung 6-11 sind die Damköhlerfaktoren über der mittleren Anfangshattazahl für verschiedene Drehzahlen links für niedrige und rechts für hohe Sherwoodzahlen bei Reaktion in kontinuierlicher Phase dargestellt. Die Damköhlerfaktoren für eine Reaktion in disperser Phase unterscheiden sich kaum von den hier dargestellten Faktoren, weshalb auf ihre Darstellung verzichtet wurde. Da bei den betrachteten Auswertungsergebnissen jeweils zwei Simulationen mit einer Temperaturdifferenz von 10 Kelvin zur Bestimmung der Parameter verwendet wurden, liegen auch jeweils zwei Damköhlerfaktoren vor, welche in der Abbildung jeweils mit gleicher Farbe gekennzeichnet sind.

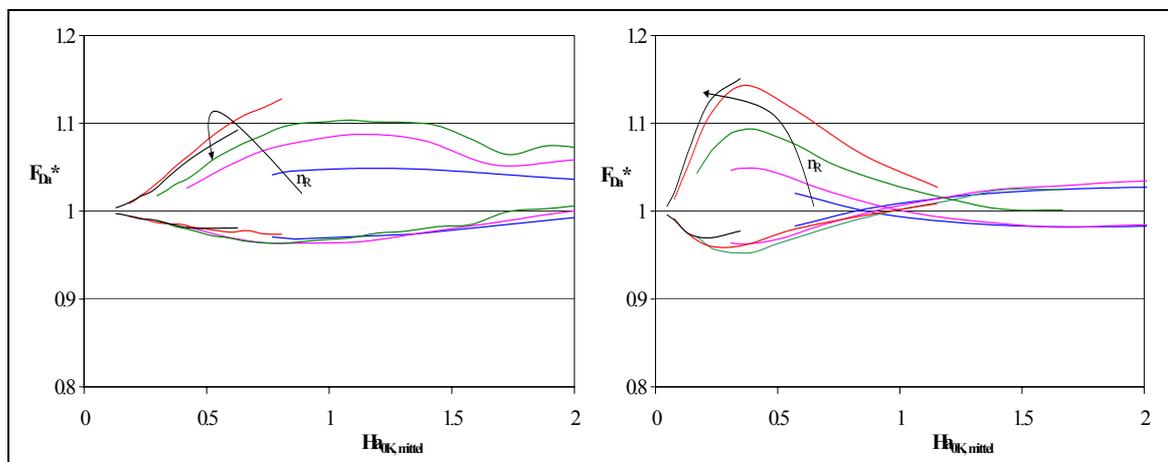


Abb. 6-11: Damköhlerfaktoren in Abhängigkeit der mittleren Anfangshattazahl bei verschiedenen Rührerdrehzahlen, niedrige Sherwoodzahlen (links), hohe Sherwoodzahlen (rechts), $\varepsilon=0.5$

Weil durch die modifizierte ÄIZ-Methode für zwei Simulationen eine gemeinsame Aktivierungstemperatur bestimmt wird, die beiden ausgewerteten Simulationen aber zumindest in den Übergangsbereichen unterschiedliche makrokinetisch wirksame Aktivierungsenergien annehmen, weisen auch die beiden Produkte aus mikrokinetischer Damköhlerzahl und Verteilungskoeffizient nicht den gleichen Wert auf. Der Damköhlerfaktor der niedrigen Reaktionstemperatur des ausgewerteten Simulationspaars liegt meist unterhalb des Damköhlerfaktors bei hoher Reaktionstemperatur, weil die makrokinetisch wirksame Aktivierungstemperatur bei höherer Reaktionstemperatur sinkt. Nur bei hohen Sherwoodzahlen ist es umgekehrt, wie in Kapitel 4.4 ausgeführt wird.

Bei hohen Drehzahlen liegt der höhere Damköhlerfaktor zirka 20% über dem niedrigen Damköhlerfaktor. Insgesamt unterscheidet sich das ermittelte Produkt aus Verteilungskoeffizienten und mikrokinetischer Damköhlerzahl im Übergangsbereich maximal um 15% von der effektiven Damköhlerzahl. Wird nur der Bereich betrachtet, in dem die Simulationen anhand des Identifikationsverfahrens als kinetikkontrolliert bestimmt wurden, so beträgt die Abweichung maximal 10% zwischen den beiden Damköhlerfaktoren.

6.4 Spezieller Ansatz im transportkontrollierten Regime

In diesem Reaktionsregime wird der spezielle Ansatz für eine Reaktion in der kontinuierlichen Phase gebildet, indem der sogenannte asymptotische Ansatz für die Anfangsreaktionsgeschwindigkeit (Gl. 2-24) in die Gleichung der effektiven Damköhlerzahl eingesetzt wird:

$$Da_{\text{eff,K}} = \frac{(-v_A) a m_A \sqrt{k_K c_{B0K} D_A} \tau_R (1-\varepsilon)}{\varepsilon} \quad \text{Gl. 6-16}$$

Entsprechend gilt für eine Reaktion in der dispersen Phase:

$$Da_{\text{eff,D}} = \frac{(-v_A) a m_B c_{B0K} \sqrt{k_D D_B} \tau_R}{\sqrt{c_{A0D}}} \quad \text{Gl. 6-17}$$

Durch Einsetzen der durch Auswertung nach der modifizierten Äquivalenten-Isothermen-Zeit-Methode ermittelten makrokinetischen Parameter in die obigen Gleichungen werden die Abweichungen zwischen der ermittelten und der vorgegebenen effektiven Damköhlerzahl ermittelt. Zur Darstellung der Abweichungen werden die Damköhlerfaktoren im transportkontrollierten Regime wie folgt definiert:

$$F_{\text{Da,TRA,K}} = \frac{(-v_A) \left(a m_A \sqrt{k_\infty D_A} \right)^* \exp\left(\left(\frac{E}{R} \right)^* \frac{1}{T} \right) \frac{(1-\varepsilon) \sqrt{c_{\text{BoK}}} \tau_R}{\varepsilon}}{\text{Da}_{\text{eff,K}}} \quad \text{Gl. 6-18}$$

Entsprechend gilt bei Reaktion in disperser Phase:

$$F_{\text{Da,TRA,D}} = \frac{(-v_A) \left(a m_B \sqrt{k_\infty D_B} \right)^* \exp\left(\left(\frac{E}{R} \right)^* \frac{1}{T} \right) \frac{c_{\text{BoK}} \tau_R}{\sqrt{c_{\text{A0D}}}}}{\text{Da}_{\text{eff,D}}} \quad \text{Gl. 6-19}$$

Zur einfacheren Beschriftung sollen die im Nenner der Gleichungen 6-18 und 6-19 stehenden Ausdrücke im Folgenden als $\text{Da}_{\text{eff,K}}^*$ und $\text{Da}_{\text{eff,D}}^*$ bezeichnet werden.

In Abbildung 6-12 sind die berechneten Damköhlerfaktoren über der mittleren Anfangshattazahl für verschiedene Drehzahlen links für $\text{Sh}_K=10$ und rechts für $\text{Sh}_K=100$ bei Reaktion in kontinuierlicher Phase dargestellt.

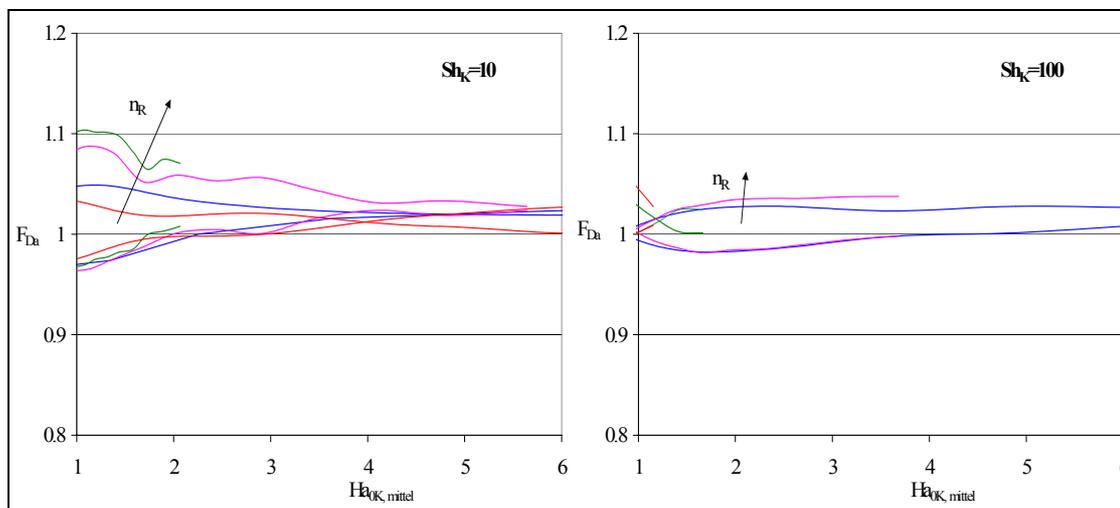


Abb. 6-12: Damköhlerfaktoren in Abhängigkeit von der mittleren Anfangshattazahl bei verschiedenen Rührerdrehzahlen bei niedrigen Sherwoodzahlen (links) und bei hohen Sherwoodzahlen (rechts), $\varepsilon=0.5$, $E_{A\infty}=11$

Weil jeweils zwei Versuche unterschiedlicher Reaktionstemperatur zusammen ausgewertet werden, liegen pro Auswertung zwei Damköhlerfaktoren vor, welche jeweils mit gleicher Farbe gekennzeichnet sind. Die Damköhlerfaktoren eines Auswertepaares weichen bei hohen Hattazahlen maximal um 5% voneinander ab, bei niedrigen Hattazahlen, d.h. im Übergangsbereich I, sind Abweichungen bis zu 15% erkennbar.

In Abbildung 6-13 ist die effektive Damköhlerzahl über der ermittelten effektiven Damköhlerzahl mit Anfangshattazahlen zwischen 1 und 8 bei einer Rührerdrehzahl von 100 U/min aufgetragen (blaue Kurve). Zum Vergleich ist ein im Übergangsbereich ablaufender Versuch mit Anfangshattazahlen zwischen 0.2 und 1.1 bei einer Rührerdrehzahl von 250 U/min aufgetragen (rosa Kurve). Es ist erkennbar, dass die blauen Kurven mit den hohen Anfangshattazahlen nahezu deckungsgleich sind. Die rosafarbenen Kurven, die bei niedrigen effektiven Damköhlerzahlen (d. h. niedrigen Hattazahlen) im kinetikkontrollierten Regime beginnen, unterscheiden sich im Übergangsbereich I deutlich voneinander. Bei Reaktion in disperser Phase sind die Abweichungen ähnlich.

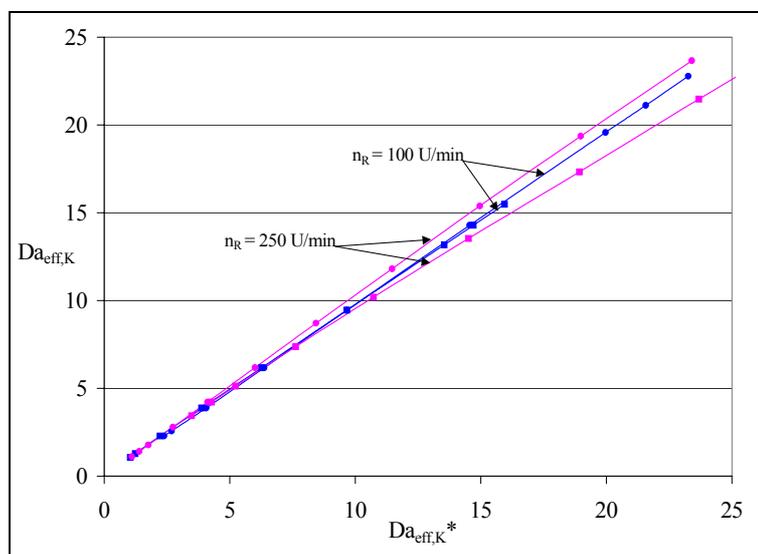


Abb. 6-13: Vorgegebene und ermittelte effektive Damköhlerzahlen

Wird im transportkontrollierten Regime die Gültigkeit des oben angegebenen speziellen Ansatzes angenommen, bei dem der Stofftransportkoeffizient keinen Einfluss auf die effektive Reaktionsgeschwindigkeit hat, so kann neben der Mikrokinetik und den als konstant angenommenen Verteilungs- und Diffusionskoeffizienten nur noch die spezifische Phasengrenzfläche einen Einfluss auf die effektive Damköhlerzahl haben. Eine Vergrößerung der spezifischen Phasengrenzfläche kann gemäß der in dieser Arbeit zugrunde gelegten Gesetzmäßigkeiten nur durch eine erhöhte Rührerdrehzahl erfolgen, was eine Verkleinerung des Tropfendurchmessers und damit die proportionale Vergrößerung der spezifischen Phasengrenzfläche und der effektiven Reaktionsgeschwindigkeit zur Folge hätte.

Um im transportkontrollierten Reaktionsregime den Einfluss der spezifischen Phasengrenzfläche auf die effektive Damköhlerzahl zu ermitteln, kann die makrokinetische

Gesetzmäßigkeit (Gl. 6-8) bei Reaktion in kontinuierlicher Phase in folgende Gleichung umgeformt werden:

$$\underbrace{\ln(Da_{\text{eff,K}})}_y = \underbrace{\frac{E}{R2} \frac{1}{T}}_{\substack{m \\ x}} + \underbrace{\ln(a) + \ln\left(\frac{(-v_A) m_A \sqrt{k_\infty c_{B0K} D_A \tau_R (1-\varepsilon)}}{\varepsilon}\right)}_b . \quad \text{Gl. 6-20}$$

Entsprechend gilt für eine Reaktion in der dispersen Phase:

$$\underbrace{\ln(Da_{\text{eff,D}})}_y = \underbrace{\frac{E}{R2} \frac{1}{T}}_{\substack{m \\ x}} + \underbrace{\ln(a) + \ln\left(\frac{(-v_A) m_B \sqrt{k_\infty D_B \tau_R}}{\sqrt{c_{A0D}}}\right)}_b . \quad \text{Gl. 6-21}$$

In Abbildung 6-14 sind die logarithmisch dargestellten effektiven Damköhlerzahlen für einige Simulationen bei verschiedenen Rührerdrehzahlen (60, 100, 200, 300, 400, 500 U/min) und Sherwoodzahlen zwischen 40 und 100 über der reziproken Temperatur dargestellt. Die gestrichelten Linien deuten den parallelen Verlauf der Kurven im transportkontrollierten Regime an. Die horizontalen Kurvenanteile stellen die Versuchsabläufe im spontanen Regime dar.

Wenn effektive Damköhlerzahlen bei zwei unterschiedlichen Rührerdrehzahlen (n_{R1} , n_{R2}) vorliegen und beide Versuche im transportkontrollierten Regime verlaufen, so kann das Verhältnis der spezifischen Phasengrenzflächen durch Berechnung des Verhältnisses der effektiven Damköhlerzahlen ermittelt werden:

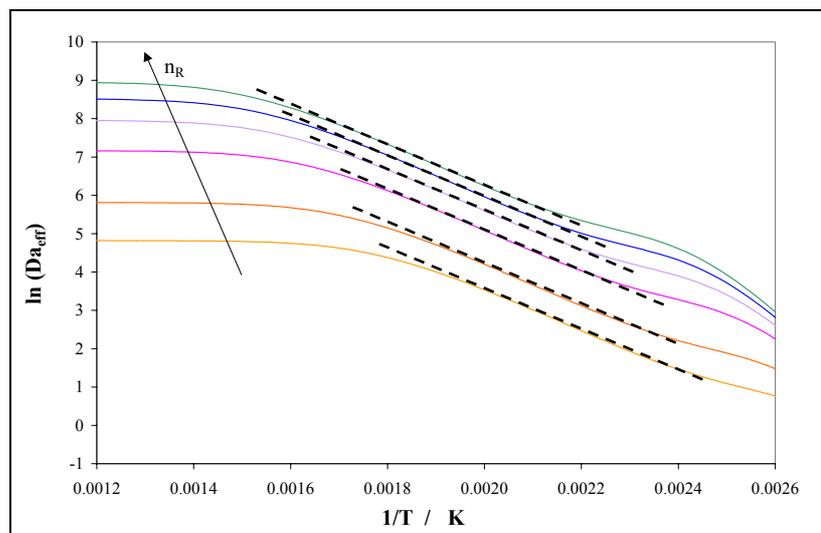


Abb. 6-14: Logarithmische effektive Damköhlerzahlen über der reziproken Temperatur für Simulationen bei $E/R=10000$ K, $m_A=0.02$, $E_{A\infty K}=51$, $\varepsilon=0.5$

$$\frac{a_2}{a_1} = \frac{Da_{\text{eff},2}}{Da_{\text{eff},1}} \quad \text{Gl. 6-22}$$

Mit Hilfe des Verhältnisses der spezifischen Phasengrenzflächen kann die Auswirkung einer Drehzahlerhöhung im transportkontrollierten Regime abgeschätzt werden.

6.5 Spezieller Ansatz im spontanen Regime

Im spontanen Reaktionsregime wird der spezielle Ansatz für die spontane Reaktionsgeschwindigkeit in kontinuierlicher Phase in die Gleichung der effektiven Damköhlerzahl eingesetzt (Gl. 2-25):

$$Da_{\text{eff},K} = \frac{(-v_A) a \beta_K m_A E_{A \infty K} \tau_R (1 - \varepsilon)}{\varepsilon} \quad \text{Gl. 6-23}$$

Entsprechend gilt für eine Reaktion in der dispersen Phase:

$$Da_{\text{eff},D} = \frac{(-v_A) a \beta_D c_{B0K} m_B E_{A \infty D} \tau_R}{c_{A0D}} \quad \text{Gl. 6-24}$$

Bei spontanen Reaktionen ist die effektive Damköhlerzahl nicht von der mikrokinetischen Damköhlerzahl abhängig. Um den Einfluss der Rührerdrehzahl auf die effektive Damköhlerzahl zu untersuchen, die im Fall der spontanen Reaktion nicht nur durch die spezifische Phasengrenzfläche, sondern auch durch den Stofftransportkoeffizienten beeinflusst wird, können Versuche bei verschiedenen Rührerdrehzahlen durchgeführt und ausgewertet werden. Auf diese Weise die proportionale Änderung der effektiven Damköhlerzahl bestimmt werden.

7 Zusammenfassung

Die Zielsetzung dieser Arbeit bestand darin, eine wissenschaftlich begründete Vorgehensweise zur Bestimmung der vom Reaktionsregime abhängigen Einflussgrößen einer flüssig/flüssig-Reaktion zu erarbeiten.

Zur Erstellung von Simulationsmodellen des isothermen flüssig/flüssig-Batchreaktors, die für alle Reaktionsregime gelten, wurde eine einfache irreversible Reaktion 2. Ordnung vorausgesetzt und zur Beschreibung des Stofftransports die Danckwertsche Penetrationstheorie zugrunde gelegt.

Zunächst wurde ein Auswertungsverfahren für makrokinetische Reaktionen konzipiert, welches aus der Identifikation der Reaktionsregime - durch Auswertung systematisch durchgeführter Versuche - sowie der Bestimmung der makrokinetischen Einflussparameter besteht, wobei die auf flüssig/flüssig-Reaktionen übertragene Äquivalente-Isotherme-Zeit-Methode Anwendung fand. Im Anschluss daran wurden auf den ermittelten Einflussparametern basierende makrokinetische Ansätze für das kinetik-, das transportkontrollierte und das spontane Regime entwickelt.

Die Regimeidentifikation einer Reaktion 2. Ordnung kann über die Bestimmung der effektiven Reaktionsordnung erfolgen oder in anderen Fällen, in denen die Reaktionsordnung gebrochen rationale Werte annimmt, nach dem entwickelten Identifikationsverfahren durchgeführt werden. Hierbei sollen die entwickelten Faktoren zur Regimeunterscheidung und die aufgestellten Auswerteregeln beachtet werden. Bei Verwendung der ermittelten Einflussparameter im kinetikkontrollierten oder spontanen Regime lassen sich die einzelnen Einflussgrößen der entwickelten makrokinetischen Ansätze zufrieden stellend berechnen. Im transportkontrollierten Regime ergeben sich teilweise große Diskrepanzen zwischen den mit der modifizierten Äquivalenten-Isothermen-Zeit-Methode ermittelten und den in den Simulationen vorgegebenen Werten der einzelnen Einflussgrößen.

Wie anhand der vorliegenden Ergebnisse bezüglich der Rücksimulationen erkennbar ist, stellt die auf quasihomogene Reaktion übertragene Äquivalente-Isotherme-Zeit-Methode eine sehr gut gebräuchliche Methode zur Ermittlung der makrokinetischen Parameter bei flüssig/flüssig-Reaktionen dar. Bei der Auswertung von Simulations- und Rücksimulationskurven im kinetik- und transportkontrollierten Regime mit dieser Methode wurden Ergebnisse für die makrokinetischen Ansätze und die makrokinetischen Modelle erzielt, die um weniger als 1 % von den Ausgangswerten der Simulationen abweichen.

Anhand der erhaltenen Ergebnisse ist es möglich, die makrokinetischen Ansätze im kinetik-, transportkontrollierten und im spontanen Regime zu bestimmen und eine sicherheitstechnische Beurteilung von einfachen flüssig/flüssig-Reaktionen vorzunehmen. Der in dieser Arbeit hergeleitete Parameter P^* kann zur sicherheitstechnischen Beurteilung von Versuchen beitragen, wenn die makrokinetischen Parameter im kinetikkontrollierten Regime berechnet werden können. An dieser Stelle muss darauf hingewiesen werden, dass für die sicherheitstechnischen Untersuchungen von flüssig/flüssig-Reaktionen im Labor- und im Betriebsreaktor auf Messungen der spezifischen Phasengrenzfläche oder einer adäquaten Größe nicht verzichtet werden kann:

- Wird eine im Laborreaktor durchgeführte Reaktion als kinetikkontrollierte Reaktion identifiziert, so lassen die Auswertungsergebnisse eine sicherheitstechnische Beurteilung der Reaktion im Betriebsreaktor nur für den Fall zu, wenn die Reaktion im Großmaßstab ebenfalls im kinetikkontrollierten Regime herrscht.
- Verläuft die Reaktion im Betriebsmaßstab jedoch im Übergangsbereich I, so sollten im ersten Schritt im Laborreaktor die Einflussparameter der Reaktion im kinetikkontrollierten Regime ermittelt werden (E/R^* , $m_A k_\infty^*$, n_{eff}^*). Im zweiten Schritt sollten Untersuchungen bei verschiedenen Drehzahlen durchgeführt werden, um anhand der makrokinetischen Modelle (Gl. 6-8,6-9) bei Kenntnis der spezifischen Phasengrenzfläche die Werte des Parameters P^* zu bestimmen.
- Bei einer im Labormaßstab als transportkontrolliert identifizierten Reaktion sollten mit dem Auswertungsverfahren die makrokinetischen Einflussparameter bestimmt werden (E/R^* , n_{eff} , $a_{A,B}(k_\infty D_{A,B})^{0.5}$). Wenn es möglich ist, die Einflussparameter der Reaktion im kinetikkontrollierten Regime zu ermitteln, kann der Parameter P^* bei unterschiedlichen Drehzahlen bestimmt werden. Andernfalls kann der Transportterm im transportkontrollierten Regime $m_{A,B}(k_\infty D_{A,B})^{0.5}$ durch Versuche bei unterschiedlichen Drehzahlen ermittelt werden. Weil in Laborreaktoren normalerweise größere spezifische Phasengrenzflächen als im Betriebsreaktor erzeugt werden können, muss bei der Maßstabsvergrößerung beachtet werden, dass sich hierbei Versuche vom transportkontrollierten Regime in den benachbarten Übergangsbereich I verschieben können, wo andere Gesetzmäßigkeiten gelten.
- Für eine Reaktion, die im Betrieb im Übergangsbereich II ablaufen soll, können – falls es möglich ist, Versuche im transportkontrollierten Regime zu fahren - im Laborreaktor die oben genannten Einflussparameter der Reaktion ermittelt werden. Für den Fall, dass die Größen der spezifischen Phasengrenzflächen bei der Umsetzung im Labor - als auch im Betrieb gleich sind, kann über die ermittelte Aktivierungstemperatur die effektive Damköhlerzahl auf die geplante Betriebstemperatur umge-

rechnet werden. Der sich dabei ergebende Wert liegt immer über dem „richtigen“ Wert der effektiven Damköhlerzahl.

- Für eine Reaktion im spontanen Regime sollte der Einfluss der Rührerdrehzahl auf die effektive Damköhlerzahl bestimmt werden.

Insgesamt ist es in dieser Arbeit gelungen, dem gesetzten Ziel zu entsprechen und ein gebräuchliches Verfahren zur Bestimmung der vom Reaktionsregime abhängigen Einflussgrößen zu entwickeln.

Das in dieser Arbeit erstellte Simulationsmodell konnte nicht experimentell verifiziert werden, jedoch wurden die Simulationskurven des erstellten Semibatchreaktor-Modells mit den von Steensma² veröffentlichten Kurvenverläufen gründlich verglichen. Hierbei wurde die vollständige Übereinstimmung der Simulationskurven von Steensma mit dem des angefertigten Modells festgestellt. Das Modell von Steensma wurde in der Arbeit von Zaldivar³ verifiziert.

Die gewählte Stofftransporttheorie nach Danckwerts, die zur Beschreibung instationärer Stofftransportvorgänge dient, mag für den behandelten Fall des gerührten flüssig/flüssig-Batchreaktors unter Berücksichtigung der bei kalorimetrischen Messungen auftretenden Abweichungen als zu komplex erscheinen. In den bisherigen Arbeiten zur Ermittlung der Einflussparameter bei flüssig/flüssig-Reaktionen wurde die Filmtheorie als Stofftransporthypothese ausgewählt, mit deren Hilfe eine hinreichend genaue Anpassung der Modelle unter Berücksichtigung der bei den ermittelten Einflussparametern auftretenden Abweichungen erfolgen konnte. Die Filmtheorie, in der der Stofftransport als stationärer Vorgang durch reine Diffusion angesehen wird, kann jedoch aus theoretischer Sicht in gerührten Behältern nicht zur umfassenden Beschreibung der Stofftransports dienen. In gerührten Behältern können durch effiziente Dispergierorgane verursachte turbulente Strömungen auftreten; die turbulenten Strömungen verursachen wellige Phasengrenzflächen, wofür die Penetrationstheorie ursprünglich entwickelt wurde. Verursacht durch optimierte Dispergierorgane in den Reaktoren oder durch den Einsatz verbesserter Stoffaustauschapparate kann es in flüssig/flüssig-Systemen zur Oberflächenerneuerung und dem damit verbesserten Stofftransport gemäß der Penetrationstheorie kommen. Der Stofftransport durch reine Diffusion kann jedoch für den Fall auftreten, dass sehr kleine Tropfen im Reaktor vorliegen. Dies kann jedoch nicht für alle flüssig/flüssig-Reaktionen sowohl im Labor- als auch im Betriebsmaßstab gelten.

Dadurch, dass die erstellten Simulationsmodelle auf der Penetrationstheorie basieren, als Grundlage für das Auswertungsverfahren jedoch Näherungsgleichungen im kinetik-kontrollierten und im transportkontrollierten Regime verwendet wurden, traten größere Abweichungen zwischen den Auswertungsergebnissen und den Startwerten der Simula-

tionen auf, als sie bei Verwendung der Filmtheorie aufgetreten wären. Aus diesem Grund ist das auf diese Weise erarbeitete Auswertungsverfahren für Reaktionen gemäß der Penetrationstheorie und der Filmtheorie gültig.

8 Ausblick

Das im Rahmen dieser Arbeit entwickelte Auswertungsverfahren für flüssig/flüssig-Reaktionen konnte bisher nicht durch Experimente verifiziert werden. Deshalb sollte der nächste Schritt darin bestehen, die Anwendbarkeit des ausgearbeiteten Auswertungsverfahrens anhand einiger ausgewählter Reaktionen in den verschiedenen Reaktionsregimen zu überprüfen. Hierbei müssen gegebenenfalls bisher nicht beachtete Einflüsse berücksichtigt werden, wie beispielsweise die Abhängigkeit des Verteilungskoeffizienten von der Konzentration, oder der Einfluss der Reaktionstemperatur auf den Diffusionskoeffizienten. Diese Werte wurden bei den durchgeführten Simulationen als konstant angenommen.

Mit dem entwickelten Auswertungsverfahren können einfache irreversible Reaktionen 2. Ordnung ausgewertet werden; die Gültigkeit des Verfahrens für Reaktionen mit gebrochen rationalen Reaktionsordnungen sollte noch bewiesen werden.

Der in dieser Arbeit unter Kapitel 6.1 dargestellte makrokinetische Ansatz zur Bestimmung des P-Wertes sollte in einer folgenden Arbeit weiterentwickelt werden.

Anhand der in dieser Arbeit vorgestellten Abhängigkeit des Parameters P^* von der effektiven Damköhlerzahl (siehe Abb. 6-5 bis Abb. 6.9) kann durch eine geeignete Interpolation der Funktionskurven ein umfassendes Modell berechnet werden, welches in allen 3 Reaktionsregimen sowie in den Übergangsbereichen gültig ist. Mit einem auf diese Weise erstellten Modell kann die Abhängigkeit des Parameters P^* - durch Auswertung von einigen Versuchen im kinetikkontrollierten Regime sowie mehreren Versuchen in einem der anderen Regime oder der Übergangsbereiche – von der effektiven Damköhlerzahl bestimmt werden.

Überdies wäre es wünschenswert, auch auf dem Gebiet der Maßstabsübertragung von Labor- auf Betriebsreaktoren Untersuchungen unter Beachtung der Ähnlichkeitstheorie durchzuführen.

Im Übergangsbereich I wurden anhand der Simulationen bei hohen Sherwoodzahlen bzw. bei großen Hinterlandverhältnissen Aktivierungstemperaturen bestimmt, die unterhalb des halbierten Wertes der Aktivierungstemperatur lagen. Eine Überarbeitung des Modells durch Vergleich von Simulationen und Experimenten ist in diesem Bereich sinnvoll.

Schließlich wäre es sinnvoll, die Übertragbarkeit des ausgearbeiteten Verfahrens auf andere heterogene Reaktionssysteme zu untersuchen.

9 Anhang A: gPROMS-Programm für den isothermen flüssig/flüssig-Batchreaktor

Isothermer flüssig/flüssig-Batchreaktor mit Reaktion in kontinuierlicher Phase

DECLARE

```

TYPE
aktiv_temp      = 1E4 : 0 : 1E5  Unit="K"
dichte          = 1E3 : 500 : 5E3  Unit="g/l"
diff_koeff     = 1E-9 : 0 : +1   Unit="mE2/s"
dim_los        = 1 : 0 : 1E20  Unit="-"
dim_los_2      = 1E10 : 0 : 1E20  Unit="-"
dim_los_3      = 2 : 1 : 1E20  Unit="-"
drehzahl       = 150 : 5 : 1E5   Unit="U/min"
dyn_visk       = 1E-3 : 1E-6 : 1E3   Unit="kg/m/s"
geschw         = 1 : 1E-6 : 1E6   Unit="m/s"
geschw_koeff   = 1E10 : 0 : 1E20  Unit="mol/l s"
konz           = 1 : 0 : 5E1   Unit="mol/l"
r_durchmesser  = 1E-1 : 2E-2 : 1     Unit="m"
t_durchmesser  = 3E-3 : 1E-9 : 5E-2  Unit="m"
ober_spannung = 5E-2 : 1E-2 : 5     Unit="N/m"
rea_enthalpie  = 1E2 : 0 : 1E3   Unit="J/mol"
rea_geschw     = 0 : 0 : 1E6   Unit="mol/l s"
spez_flaeche   = 1E2 : 0 : 1E6   Unit="mE2/mE3"
stoechio_koeff = 0 : -5 : 5     Unit="-"
stoffmenge     = 1 : 0 : 1E10  Unit="mol"
temperatur     = 300 : 100 : 1E3   Unit="K"
temperatur_diff = 1 : 0 : 1000  Unit="K"
trans_koeff    = 1E-4 : 0 : 1E6   Unit="m/s"
volumen        = 1 : 0 : 5E4   Unit="l"
zahl           = 0 : 0 : 1E8   Unit="-"
zeit           = 0 : 0 : 1E8   Unit="s"
END

```

MODEL REACTOR

PARAMETER

INTEGERZAHL AS INTEGER

VARIABLE

```

a_BR           as spez_flaeche
Al             as dim_los
B              as dim_los
beta           as trans_koeff
eta            as visko
eta_PGF        as dim_los_0_1
c_AD,c_BH      as konz
c_CD,c_DH      as konz
c_A0D, c_B0H   as konz
delta_T_ad     as temperatur_diff
d_R            as r_durchmesser
d_tr           as t_durchmesser

```

Da_eff	as dim_los
Da_B_St	as dim_los
D_A, D_B	as diff_koeff
E_A_0, E_A	as dim_los_2
E_AC0, E_AC0_0	as dim_los_3
E_Arech, E_A_0rech	as dim_los_2
E_A_oo, E_A_oo_0	as dim_los_2
E_A_hilf, E_A_hilf_0	as dim_los
E_Aglaett, E_Aueber	as dim_los_2
E_R	as aktiv_temp
eps	as dim_los
Ha, Ha_0	as dim_los
k_oo,k	as geschw_koeff
lambda	as dim_los
m_A	as dim_los
n	as array(NoTank) of stoffmenge
ny	as array(NoTank) of stoecho_koeff
n_A0	as stoffmenge
n_B0	as stoffmenge
n_eff	as n_eff_ein
n_R	as drehzahl
P_R	as leistung
P	as dim_los
phi	as phi_ein
r, r_0	as rea_geschw
r_EA, r_0_EA	as rea_geschw
roh	as dichte
Sh	as dim_los
sigma	as ober_spannung
St	as dim_los
T, T_K	as temperatur
T_diff	as temperatur_diff
tau_r	as zeit
teta	as dim_los
V, V_H, V_D_BR	as volumen
We	as dim_los
X	as umsatz_ein
zeit	as zeit

EQUATION

#stoichiometrisches Verhaeltnis

lambda = ny(2) / ny(1) * n_A0 / n_B0;

#Volumina, Stoffmengen und Konzentrationen

V = V_H + V_D_BR;

eps = V_D_BR / V;

n_A0 = c_A0D * V_D_BR;

n_B0 = c_B0H * V_H;

n(1) = n_A0 * (1 - X);

n(2) = n_B0 * (1 - (lambda * X));

n(3) = n_A0 * ny(3)/(-ny(1)) * X;

n(4) = n_A0 * ny(4)/(-ny(1)) * X;

```

c_AD = n(1) / V_D_BR;
c_BH = n(2) / V_H;
c_CD = n(3) / V_D_BR;
c_DH = n(4) / V_H;

#Geschwindigkeitskoeffizient und phi
k = k_oo*exp(-E_R/T);

#damit keine Fehlermeldungen produziert werden
if r > 1E-10 then
  phi * r_0 = r;
else
  phi = 0;
end

#Parameter P
P = -ny(1)*k*c_BH/a_BR/beta;

#Wirkungsgrad an der Phasengrenzfläche
eta_PGF = 1/(1+A1*(Ha^2));

#Reaktionsgeschwindigkeit fuer die schnelle Reaktion
r_EA = a_BR * beta * E_Arech * c_AD * m_A;
r_0_EA = a_BR * beta * E_A_0rech * c_A0D * m_A;

#Berechnung des Verstaerkungsfaktors
if Ha>2 then
  E_A = E_AC0;
else
  E_A = E_Aglaett;
end
if Ha_0>2 then
  E_A_0 = E_AC0_0;
else
  E_A_0 = (1+Ha_0^2)^0.5-(1/((1+A1*(Ha_0^2))*(1+Ha_0^2)^0.5));
end

#Verstaerkungsfaktor im Übergangsbereich
E_Aueber = (1+Ha^2)^0.5-(1/((1+A1*(Ha^2))*(1+Ha^2)^0.5));

# Fließender Uebergang damit kein Sprung auftritt, weil E_A(Ü1)>E_AC0(Ü2).
# Es wird erst dann mit E_A gerechnet, wenn E_A=E_AC0
if E_Aueber>E_AC0 then
  E_Aglaett = E_AC0;
else
  E_Aglaett = E_Aueber;
end

#Verstaerkungsfaktor nur fuer den schnellen Bereich bei C_AK,Kern=0
#E_A_hilf ist zum fehlerlosen Durchlaufen notwendig
E_AC0 = (1+(Ha^2*E_A_hilf))^0.5;
E_A_hilf = (E_A_oo-E_AC0)/(E_A_oo-1);
E_AC0_0 = (1+(Ha_0^2*E_A_hilf_0))^0.5;
E_A_hilf_0 = (E_A_oo_0-E_AC0_0)/(E_A_oo_0-1);

```

```

#Maximaler Verstaerkungsfaktor fuer den spontanen Bereich
E_A_oo =(1+((-ny(1)*D_B*c_BH)/(-ny(2)*D_A*c_AD*m_A))*
        ((D_A/D_B)^0.5));

E_A_oo_0=(1+((-ny(1)*D_B*c_B0H)/(-ny(2)*D_A*c_A0D*m_A))*
        ((D_A/D_B)^0.5));

#Allgemeine Stoffbilanz mit der Damkoehlerzahl in der Reaktionsphase
$X = Da_eff * phi;

# Kennzahlen Stoff/Waerme
Da_eff = -ny(1) * r_0 * tau_r / n_A0 * V_H;
Da_B_St_ = Da_eff * B / St;
B = E_R * delta_T_ad / T / T;

# Kennzahlen Impuls/Stoff
Ha = (k * D_A * c_BH)^0.5 / beta;
Ha_0 = (k * D_A * c_B0H)^0.5 / beta;

# Berechnung von Sh und beta
P_R = 4 * roh * (n_R/60)^3 * d_R^5;
beta = 0.13 * (P_R * eta / (V_D_BR/1000) / roh^2)^0.25 / (eta / roh / D_A)^(2/3);
Sh = beta * d_tr / D_A;

#Berechnung des Tropfendurchmessers nach Tavlarides aus Weber
#und der Flaechen
We = roh * n_R^2 * d_R^3 / sigma / 60^2;
d_tr * (We^(0.6)) = 0.081 * (1 + (4.47*eps)) * d_R;
a_BR = 6 * eps / d_tr;

#weitere Kennzahlen
Al * ((d_tr+2*D_A/beta)^3-d_tr^3)/(d_tr^3) = (1-eps)/eps;

#Waermebilanz pseudoisotherm
delta_T_ad * $X = St * (T - T_K);
T_diff = T-T_K;

#teta ist die Systemzeit, tau_r wird vorgegeben
zeit = teta * tau_r;
$teta = 1;

END # Model REACTOR

PROCESS p

UNIT
  Z AS REACTOR

MONITOR
  Z.X;
  Z.We;
  Z.V_H;
  Z.V_D_BR;
  Z.tau_r;
  Z.T;

```

```
Z.Sh;  
Z.phi;  
Z.P;  
Z.n_R;  
Z.n_eff;  
Z.m_A;  
Z.lambda;  
Z.k_oo;  
Z.Ha;  
Z.eps;  
Z.eta_PGF;
```

```
SET Within Z Do
```

```
  Notank := 4 ;
```

```
END
```

```
ASSIGN # Degrees of freedom
```

```
Within Z DO
```

```
  c_A0D := 2;  
  c_B0H := 2;  
  D_A := 1E-9;  
  D_B := 1E-9;  
  d_R := 0.04;  
  delta_T_ad := 10;  
  E_R := 10000;  
  k_oo := 1E12;  
  m_A := 0.1;  
  n_R := 100;  
  ny(1) := -1;  
  ny(2) := -1;  
  ny(3) := 1;  
  ny(4) := 1;  
  roh := 2000;  
  eta := 0.04;  
  sigma := 5E-2;  
  St := 10;  
  T := 300;  
  tau_r := 7200;  
  V_D_BR := 0.4;  
  V_H := 0.4;
```

```
END
```

```
INITIAL # Initial conditions
```

```
Within Z DO
```

```
  X = 0;
```

```
  teta = 0;
```

```
END
```

```
SOLUTIONPARAMETERS
```

```
BlockDecomposition := On;
```

```
Integrator := "SRADAU" ;
```

```
Reportinginterval := 0.002;
```

```
OutputLevel := 2;  
gexceloutput:= "dat";
```

```
SCHEDULE # Operating procedure  
CONTINUE FOR 1
```

```
END # Process P
```

10 Anhang B: Wirkung erhöhter Startvariablen im Simulationsmodell²

$c_{A0} \uparrow$	$\Gamma_{KIN} \uparrow \sim$		$\Gamma_{KIN} \uparrow \sim$
	$\Gamma_{TRA} \uparrow \sim$		$\Gamma_{TRA} \uparrow \sim$
	$\Gamma_{SPO} \uparrow \sim$		$\Gamma_{SPO} \uparrow$
	$\lambda \uparrow \sim$		$\lambda \uparrow \sim$
	$E_{A\infty K} \downarrow$	$\Gamma_{SPO} \downarrow \sim$	$E_{A\infty K} \downarrow$
		Σ	

$c_{B0K} \uparrow$	$\Gamma_{KIN} \uparrow \sim$		$\Gamma_{KIN} \uparrow \sim$
	$\Gamma_{TRA} \uparrow \sim$		$\Gamma_{TRA} \uparrow \sim$
	$r_{SPO} \uparrow \sim$		$r_{SPO} \uparrow$
	$E_{A\infty K} \uparrow$	$r_{SPO} \uparrow \sim$	$E_{A\infty K} \uparrow$
	$\lambda \downarrow \sim$		$\lambda \downarrow \sim$
		Σ	

$d_R \uparrow$	$We \uparrow \sim^3$	$d_{TR} \downarrow \sim^{0.6}$	$a \uparrow \sim$	$r_{KIN} \uparrow \sim$			Σ	$r_{KIN} \uparrow$
				$r_{TRA} \uparrow \sim$			Σ	$r_{TRA} \uparrow$
				$r_{SPO} \uparrow \sim$			Σ	$r_{SPO} \uparrow$
			$\beta_K \uparrow \sim$	$Ha \downarrow \sim$	$r_{KIN} \downarrow$			$We \uparrow \sim^3$
				$r_{TRA} \uparrow$				$d_{TR} \downarrow \sim^{1.8}$
				$r_{SPO} \uparrow \sim$				$a \uparrow \sim^{1.8}$
				$Al_K \uparrow$	$r_{KIN} \uparrow$			$\beta_K \uparrow \sim^{1.8}$
			$Al_K \downarrow$	$r_{KIN} \downarrow$				$Ha_K \downarrow \sim^{1.8}$
							Σ	$Al_K -$

$D_A \uparrow$	$\beta_K \uparrow \sim$	$Ha_K \downarrow \sim$	$r_{KIN} \downarrow$	Σ	$r_{KIN} \uparrow$
		$\Gamma_{TRA} \uparrow$		Σ	$\Gamma_{TRA} \uparrow$
		$r_{SPO} \uparrow \sim$		Σ	$r_{SPO} \uparrow$
		$Al_K \uparrow$	$r_{KIN} \uparrow$	Σ	$\beta_K \uparrow \sim$
	$Ha_K \uparrow$	$r_{KIN} \uparrow$		Σ	$Ha_K \downarrow$
	$Al_K \downarrow$	$r_{KIN} \downarrow$		Σ	$Al_K -$
	$E_{A\infty K} \downarrow$	$r_{SPO} \downarrow \sim$		Σ	$E_{A\infty K} \downarrow$

$D_B \uparrow$	$E_{A\infty K} \uparrow$	$\Gamma_{SPO} \uparrow \sim$	$\Gamma_{KIN} -$
			$\Gamma_{TRA} -$
			$\Gamma_{SPO} \uparrow$
			$E_{A\infty K} \uparrow$

$m_A \uparrow$	$\Gamma_{KIN} \uparrow \sim$		$\Gamma_{KIN} \uparrow \sim$
	$\Gamma_{TRA} \uparrow \sim$		$\Gamma_{TRA} \uparrow \sim$
	$r_{SPO} \uparrow \sim$		$\Gamma_{SPO} \uparrow$
	$E_{A\infty K} \downarrow$	$r_{SPO} \downarrow \sim$	$E_{A\infty K} \downarrow$
		Σ	

² Kursiv geschriebene Variablen kommen mehrfach vor

n_R	\uparrow	We	$\uparrow \sim^2$	d_{TR}	$\downarrow \sim^{0.6}$	a	$\uparrow \sim$	r_{KIN}	$\uparrow \sim$	r_{TRA}	$\uparrow \sim$	r_{SPO}	$\uparrow \sim$	r_{KIN}	\downarrow	Σ	r_{KIN}	\uparrow
																Σ	r_{TRA}	\uparrow
																Σ	r_{SPO}	$\uparrow \sim^{2.4}$
																	We	$\uparrow \sim^2$
																	d_{TR}	$\downarrow \sim^{1.2}$
																	a	$\uparrow \sim^{1.2}$
																	β	$\uparrow \sim^{0.7}$
																	Ha_K	$\downarrow \sim^{0.7}$
																Σ	Al_K	-

β_K	\uparrow	Sh_K	$\uparrow \sim$	Ha_K	$\downarrow \sim$	r_{KIN}	\downarrow	Σ	r_{KIN}	\uparrow
				r_{TRA}	\uparrow				r_{TRA}	\uparrow
				r_{SPO}	$\uparrow \sim$				r_{SPO}	$\uparrow \sim$
				Al_K	\uparrow	r_{KIN}	\uparrow		Sh_K	$\uparrow \sim$
									Ha_K	$\downarrow \sim$
									Al_K	\uparrow

V_D	\uparrow	n_A	$\uparrow \sim$	λ	$\uparrow \sim$			Σ	r_{KIN}	\downarrow	
		ε	$\uparrow \sim$	Al_K	$\downarrow \sim$	r_{KIN}	\downarrow	Σ	r_{TRA}	\downarrow	
				a	\uparrow	r_{KIN}	$\uparrow \sim$	Σ	r_{SPO}	\downarrow	
						r_{TRA}	$\uparrow \sim$		n_A	$\uparrow \sim$	
						r_{SPO}	$\uparrow \sim$		ε	$\uparrow \sim$	
				d_{TR}	\uparrow	a	$\downarrow \sim$	r_{KIN}	λ	$\uparrow \sim$	
								r_{TRA}	$\downarrow \sim$		
								r_{SPO}	$\downarrow \sim$		
						β_K	$\downarrow \sim$	Ha_K	$\uparrow \sim$	r_{KIN}	$\uparrow \sim$
						r_{TRA}	\downarrow				
						r_{SPO}	$\downarrow \sim$				
						Al_K	\downarrow	r_{KIN}	\downarrow		
						Al_K	\uparrow	r_{KIN}	\uparrow		

V_K	\uparrow	n_B	$\uparrow \sim$	λ	$\downarrow \sim$			Σ	r_{KIN}	\uparrow	
		ε	$\downarrow \sim$	Al_K	$\uparrow \sim$	r_{KIN}	\uparrow	Σ	r_{TRA}	\uparrow	
				a	\downarrow	r_{KIN}	$\downarrow \sim$	Σ	r_{SPO}	\uparrow	
						r_{TRA}	$\downarrow \sim$		n_B	$\uparrow \sim$	
						r_{SPO}	$\downarrow \sim$		ε	$\downarrow \sim$	
				d_{TR}	\downarrow	a	$\uparrow \sim$	r_{KIN}	λ	$\downarrow \sim$	
								r_{TRA}	$\uparrow \sim$		
								r_{SPO}	$\uparrow \sim$		
						β_K	$\uparrow \sim$	Ha_K	$\downarrow \sim$	r_{KIN}	$\downarrow \sim$
						r_{TRA}	\uparrow				
						r_{SPO}	$\uparrow \sim$				
						Al_K	\uparrow	r_{KIN}	\uparrow		
						Al_K	\downarrow	r_{KIN}	\downarrow		

$v_A \uparrow$	$\lambda \downarrow \sim$	r_{KIN}	-
	$E_{A\infty K} \uparrow$	r_{TRA}	-
	$r_{SPO} \uparrow \sim$	r_{SPO}	\uparrow
		λ	$\downarrow \sim$
		$E_{A\infty K}$	\uparrow

$v_B \uparrow$	$\lambda \uparrow \sim$	r_{KIN}	-
	$E_{A\infty K} \downarrow$	r_{TRA}	-
	$r_{SPO} \downarrow \sim$	r_{SPO}	\downarrow
		λ	$\uparrow \sim$
		$E_{A\infty K}$	\downarrow

$\rho \uparrow$	$We \uparrow \sim$	$d_{TR} \downarrow \sim^{0.6}$	$a \uparrow \sim$	r_{KIN}	$\uparrow \sim$	Σ	r_{KIN}	\uparrow
				r_{TRA}	$\uparrow \sim$	Σ	r_{TRA}	\uparrow
				r_{SPO}	$\uparrow \sim$	Σ	r_{SPO}	$\uparrow \sim^{1.2}$
	$\beta_K \uparrow \sim$			Ha_K	$\downarrow \sim$		We	$\uparrow \sim$
				r_{TRA}	\uparrow		d_{TR}	$\downarrow \sim^{0.6}$
				r_{SPO}	$\uparrow \sim$		a	$\uparrow \sim^{0.6}$
				Al_K	\uparrow		β_K	$\uparrow \sim^{0.6}$
				r_{KIN}	\downarrow		Ha_K	$\downarrow \sim^{0.6}$
				r_{KIN}	\uparrow		Σ	Al_K
				r_{KIN}	\downarrow			-

$\sigma \uparrow$	$We \downarrow$	$d_{TR} \uparrow \sim^{0.6}$	$a \downarrow \sim$	r_{KIN}	$\downarrow \sim$	Σ	r_{KIN}	\downarrow
				r_{TRA}	$\downarrow \sim$	Σ	r_{TRA}	\downarrow
				r_{SPO}	$\downarrow \sim$	Σ	r_{SPO}	$\downarrow \sim^{1.2}$
	$\beta_K \downarrow \sim$			Ha_K	$\uparrow \sim$		We	\downarrow
				r_{TRA}	\downarrow		d_{TR}	$\uparrow \sim^{0.6}$
				r_{SPO}	$\downarrow \sim$		a	$\downarrow \sim^{0.6}$
				Al_K	\downarrow		β_K	$\downarrow \sim^{0.6}$
				r_{KIN}	\uparrow		Ha_K	$\uparrow \sim^{0.6}$
				r_{KIN}	\downarrow		Σ	Al_K
				r_{KIN}	\uparrow			-

11 Symbolverzeichnis

Lateinische Buchstaben

a	m^2/m^3	spezifische Phasengrenzfläche
A	-	Reaktionspartner A
Al	-	Hinterlandverhältnis
b	-	Achsabschnitt
B	-	Reaktionspartner B
C	-	Reaktionspartner C
c_{AD}	mol/l	Konzentration der Unterschusskomponente A in der dispersen Phase
c_{AK}	mol/l	Konzentration der Unterschusskomponente A in der kontinuierlichen Phase
$c_{AK,P}$	mol/l	Konzentration der Unterschusskomponente A an der Phasengrenzfläche der kontinuierlichen Phase
c_{BD}	mol/l	Konzentration der Komponente B in der dispersen Phase
c_{BK}	mol/l	Konzentration der Komponente B in der kontinuierlichen Phase
$c_{BK,P}$	mol/l	Konzentration der Komponente B an der Phasengrenzfläche der kontinuierlichen Phase
c_p	J/kg K	spezifische Wärmekapazität
d_R	m	Rührerdurchmesser
d_{TR} messer	m	mittlerer Tropfendurchmesser = Sauterdurch-
D	-	Reaktionspartner D
$D_{A,B}$	m^2/s	Diffusionskoeffizient der Komponente A, B
Da	-	Damköhlerzahl
E	J/mol	Aktivierungsenergie
E_A	-	Verstärkungsfaktor
E_{AK}	-	Verstärkungsfaktor bei Reaktion in kontinuierlicher Phase

$E_{A\infty}$	-	maximaler Verstärkungsfaktor
$E_{A\infty K}$	-	maximaler Verstärkungsfaktor bei Reaktion in kontinuierlicher Phase
E/R	K	Aktivierungstemperatur
$f_1(c)$	mol/l s	Faktor bei der Berechnung der Reaktionsgeschwindigkeit im transportkontrollierten Regime
$f_2(Ha)$	-	Faktor bei der Berechnung der Reaktionsgeschwindigkeit im transportkontrollierten Regime
F_A	-	Achsabschnittsfaktor
F_{Da}	-	Damköhlerfaktor
F_{Ha}	-	Hattafaktor zur Regime-Identifikation
F_θ	-	θ -Faktor zur Regime-Identifikation
$F_{1,2}$	-	Faktoren bei der Berechnung des Sauterdurchmessers
Fo	-	Fourierzahl
$h(\theta)$	-	dimensionslose äquivalente isotherme Reaktionszeit
Ha	-	Hattazahl
k	l/mol s	Reaktionsgeschwindigkeitskonstante zweiter Ordnung
k_∞	l/mol s	Häufigkeitsfaktor einer Reaktion 2. Ordnung
$m_{A,B}$	-	Verteilungskoeffizient der Komponente A, B
$n_{A,B}$	mol	Stoffmenge der Komponente A,B
n_{eff}	-	effektive Reaktionsordnung
n_R	U/min	Rührerdrehzahl
N	-	Anzahl der Tropfen
Ne	-	Newtonzahl bzw. Leistungskennzahl
r	mol/l s	Reaktionsgeschwindigkeit
r_0	mol/l s	Anfangsreaktionsgeschwindigkeit
P	-	Parameter, Verhältnis aus Reaktions- und Transportgeschwindigkeit
P_R	J/s	Rührerleistung
R	J/mol K	ideale Gaskonstante

Re	-	Reynoldzahl für gerührte Systeme
Sh	-	Sherwoodzahl
t	s	Zeit
T	K	Reaktionstemperatur
T_B	K	Bezugstemperatur
\dot{Q}	W/s	thermischer Energiestrom
V	l	Reaktionsvolumen
V_D	l	Volumen der dispersen Phase
$V_{D,GS}$	l	Grenzschichtvolumen der dispersen Phase
V_K	l	Volumen der kontinuierlichen Phase
$V_{K,GS}$	l	Grenzschichtvolumen der kontinuierlichen Phase
We	-	Weberzahl
x	-	x-Wert der Geradengleichung $y=mx+b$
X	-	quasi-homogener Umsatz der Komponente A
X'	-	homogener Umsatz der Komponente A
y	-	y-Wert der Geradengleichung $y=mx+b$

Griechische Buchstaben

β	m/s	Stofftransportkoeffizient
δ	m	Grenzschichtdicke
ε	-	Volumenverhältnis
ε_{SBR}	-	Volumenverhältnis beim SBR, $V_{Dosier}/V_{Vorlage}$
Φ	-	dimensionslose Reaktionsgeschwindigkeit
η	-	dynamische Viskosität des flüssig/flüssig-Systems
η_P	-	Wirkungsgrad der Phasengrenzfläche
λ	-	stöchiometrisches Einsatzverhältnis
ν	-	stöchiometrischer Koeffizient
θ	-	dimensionslose Reaktionszeit
ρ	kg/l	Dichte des flüssig/flüssig-Systems
σ	N/m	Oberflächenspannung des flüssig/flüssig-Systems

τ_R s maximale Reaktionszeit

Wichtige Indizes

A, B der Komponente A, B
AD der Komponente A in disperser Phase
AK der Komponente A in kontinuierlicher Phase
BD der Komponente B in disperser Phase
BK der Komponente B in kontinuierlicher Phase
chem chemisch
D (in) der dispersen Phase
E Ende
eff effektiv
GS der Grenzschicht
K (in) der kontinuierlichen Phase
KIN kinetikkontrolliert
M makrokinetisch
mittel gemittelt
P an der Phasengrenzfläche
SPO spontan
TRA transportkontrolliert
0 Anfangszustand
 Σ Summe

Wichtige Exponenten

TM Trademark (Markenname)
x Exponent der Weberzahl
* mit der ÄIZ-Methode ermittelt

12 Literaturverzeichnis

- ¹ Steinbach J.: *Chemische Sicherheitstechnik*, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim 1995
- ² Steensma M. : *Runaway and thermally safe operation of batch and semi-batch reactors*, Dissertation, Sneldruk b. v. Enschede, The Netherlands 1990
- ³ Zaldivar J. M.: *Mathematical modelling and numerical simulation of aromatic nitrations by mixed acid in discontinuous reactors*, Enschede, The Netherlands 1995
- ⁴ van Woezik B. A. A., Westerterp K. R.: *The nitric acid oxidation of 2-octanol. A model reaction for multiple heterogeneous liquid-liquid reactions*, Chem. Eng. Process., **39**, 2000, (521-537)
- ⁵ van Woezik B. A. A., Westerterp K. R.: *Measurement of interfacial areas with the chemical method for a system with alternating dispersed phases*, **39**, 2000 (299-314)
- ⁶ Brauer H., Mewes D.: *Stoffaustausch einschließlich chemischer Reaktionen* Verlag Sauerländer, Aarau und Frankfurt am Main, 1971
- ⁷ Kronig R., Brink J. C.: *On the theory of extractions from falling droplets*, Appl. Sci. Res. **A2**, 1959 (142-154)
- ⁸ Ritter J., Kraume M.: *Untersuchungen zur Maßstabsvergrößerung und Rührerauswahl für gerührte flüssig/flüssig-Systeme*, 12. Seminar Verfahrenstechnik und Chemischer Apparatebau, TU-Berlin 1998
- ⁹ Coualoglou C. A., Tavlarides L. L.: *Drop Size Distributions and Coalescence Frequencies of Liquid-Liquid Dispersions in Flow Vessels*, Aiche J., **22**, No. 2, March 1976 (289-297)
- ¹⁰ Calderbank P. H., Mooyoung M. B.: *The continuous phase heat and mass transfer properties of dispersions*, Chem. Eng. Sci. **16**(1-2), 1961, (39-54)

-
- ¹¹ Perry R. H., Green D. W.: *Perry's Chemical Engineers' Handbook, 7. Ed., Fluid dynamics*, The McGraw-Hill Companies, (6-35), 1997
- ¹² van Krevelen D. W., Hoftijzer P. J.: *Kinetics of Gas-Liquid Reactions. 1. General Theory*, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas **67** (9-10), 1948 (563-586)
- ¹³ Danckwerts P. V.: *Gas-Liquid Reactions*, MacGraw-Hill, London 1970
- ¹⁴ Westerterp K. R., van Swaaij W. P. M., Beensnacker A. A. C. M.: *Chemical reactor design and operation*, J. Wiley & Sons, Chichester 1984
- ¹⁵ Ousterhout J.: *Tcl und Tk: Entwicklung grafischer Benutzerschnittstellen für das X Windows System*, Addison-Wesley Deutschland GmbH, Bonn 1995
- ¹⁶ Weast R. C.: *Handbook of Chemistry and Physics*, 56. Edition, CRC-Press, Ohio 1974-1975
- ¹⁷ Mersmann A.: *Thermische Verfahrenstechnik, Grundlagen und Methoden*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York 1980
- ¹⁸ Atherton J. H.: *Methods for study of reaction mechanisms in liquid/liquid and liquid/solid reaction systems and their relevance to the development of fine chemical processes*, Trans. Inst. Chem. Eng. **71**, 1993 (111-118)
- ¹⁹ Hanson C.: *Mass transfer with simultaneous chemical reaction; Recent advances in liquid-liquid extraction*, Pergamon Press, Oxford 1971 (429-453)
- ²⁰ Hugo P.: *Allgemeine Regeln und Auswertverfahren für thermokinetische Messungen*, Chem. Ing. Tech., **65**, 1993
- ²¹ Gnewikow T.: *Theoretische und experimentelle Untersuchungen zur Bestimmung der Reaktionskinetik mit Methoden der Differenzanalyse (DTA bzw. DSC)*, Dissertation, TU-Berlin 1990
- ²² Hugo P., Leonhardt J. Wagner S.: *Sichere Handhabung chemischer Reaktionen*, Praxis der Sicherheitstechnik Nr. 3, DECHEMA e.V., Frankfurt 1995
- ²³ Leonhardt J.: *Thermokinetische Meßverfahren im Vergleich*, Dissertation, Wissenschaft & Technik Verlag, Berlin 1997