CHIMIA

Volumen 17 Fasc. 7 1963 Pag. 217–248

Ziele und Probleme der chemischen Reaktionstechnik*

Von D. W. van Krevelen

Algemene Kunstzijde Unie N.V., Arnhem (Holland)

Summary

Chemical Reaction Engineering is one of the youngest branches of chemical engineering in general.

It aims at controlling the chemical conversions on a technical scale and at developing the scientific methods for successful reactor design.

The whole field of interest may be divided into two main chapters:

the basic knowledge and
the application thereof on the behaviour of reactors.

A survey is given of the present status of the basic knowledge. This consists of reaction dynamics on the one hand and transport dynamics on the other. Most important are the interrelations and interactions of these two.

Models play an important part:

kinetic models on the one hand,
transfer and residence time models on the other.

In the applications of the basic knowledge on reactor behaviour, one may distinguish: static behaviour, dynamic behaviour and economic control. In the latter field the problem of selectivity of chemical conversions is discussed. With the aid of selectivity diagrams the influence of the numerous reaction parameters is explained and illustrated with practical examples.

* Vortrag, gehalten am 13. Dezember 1962 vor der Basler Chemischen Gesellschaft.

Einleitung

Die chemische Reaktionstechnik ist eine der jüngsten Zweige der chemischen Verfahrenstechnik. Sie befaßt sich mit chemischen Umsetzungen im technischen Maßstab. Ihr Arbeitsgebiet könnte man in zwei Hauptkapitel unterteilen:

A. Die Grundkenntnisse
B. Die Anwendungen dieser Grundkenntnisse auf das Verhalten von Reaktoren.

A. DIE GRUNDKENNTNISSE

Chemische Umsetzungen im technischen Maßstab können nur aus *Zusammenhang und Wechselwirkung* zwischen *Reaktionsdynamik* einerseits, und *Transportdynamik* (d.h. Übertragung von Moment, Stoff und Wärme) andererseits, verstanden werden[1].

Die Struktur der chemischen Reaktionstechnik und deren Grundpfeiler werden in Abb. 1 dargestellt[2].

[1] Syllabus, *Chemical Reaction Engineering* (Proceedings of the First European Symposium on Chemical Reaction Engineering, Amsterdam 1957), London 1957.

[2] D. W. van Krevelen, *Chem.-Ing.-Techn. 34* (1962) 728.

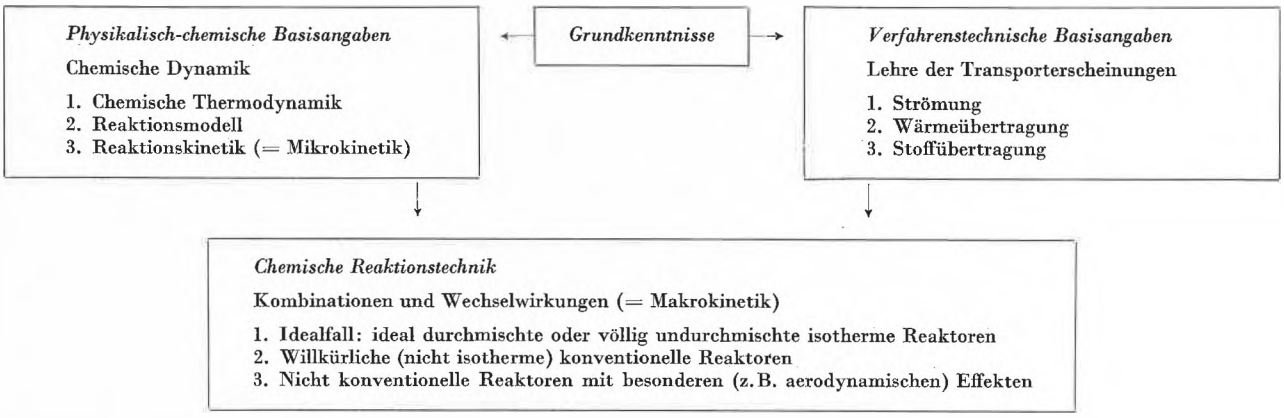


Abb. 1. Struktur der chemischen Reaktionstechnik

Überblicken wir zuerst den heutigen Stand dieser Grundkenntnisse. Wie haben diese sich indessen entwickelt?

I. Die Reaktionsdynamik

In unserem Schema umfaßt diese:

1. die chemische Thermodynamik,
2. die Reaktionsmodelle,
3. die chemische Kinetik.

Chemische Thermodynamik

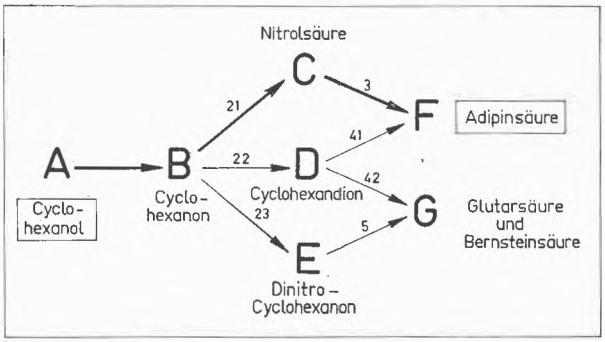
Innerhalb des Bereiches der chemischen Thermodynamik ist die Lage am günstigsten. Einmal hat in den letzten zwanzig Jahren die Anzahl numerischer Angaben enorm zugenommen, zum anderen steht eine Anzahl von Näherungsmethoden zur Verfügung, auf Grund deren man beurteilen kann, ob eine Reaktion überhaupt stattfinden kann oder nicht, bzw. welchen Gleichgewichtswert sie theoretisch erreichen kann. Wir denken hierbei an die Berechnung der freien Enthalpie aus Gruppenbeiträgen[3]. Allerdings bestehen noch große Lücken, z. B. in den Grundkenntnissen über den Einfluß extrem hoher Drucke, extrem hoher Viskositäten und hoher Elektrolytkonzentrationen auf die Lage des chemischen Gleichgewichts.

Kinetische Modelle und Reaktionskinetik

Das Reaktionsmodell wird in unserem Schema als ein gesonderter Faktor neben der Reaktionskinetik aufgeführt. Die weitverbreitete Annahme, daß die Einsicht in den Reaktionsmechanismus *aus* dem Studium der Kinetik folge, ist meines Erachtens irrig. Meistens wird das Reaktionsmodell auf unabhängige Weise, z. B. durch Identifizierung von Zwischenprodukten, durch Zugabe von Markierungsstoffen, usw. ermittelt; danach wird auf Grund der nunmehr gewonnenen qualitativen Einsicht in den Mechanismus ein kinetisches Modell aufgestellt, anhand dessen die Reaktionsgeschwindigkeitsmessungen interpretiert werden. In einem solchen Fall wird reaktionskinetische Einsicht somit der Einsicht in den Mechanismus entnommen und nicht umgekehrt. In einigen Fällen ist das Reaktionsmodell sogar wesentlich für die Wahl des Reaktortyps.

Ein interessantes Beispiel für ein genau erforschtes kinetisches Modell ist die Oxydation von Cyclohexanol mit Salpetersäure unter dem Einfluß eines gemischten Katalysators: Kupfernitrat-Ammoniumvanadat (Abb. 2). Diese Reaktion wurde von meinem Mitarbeiter VAN ASSELT in seiner Doktorarbeit[4] untersucht.

Alle Einzelreaktionen dieses kinetischen Modelles wurden erforscht und ihre Reaktionsgeschwindigkeiten bestimmt. Dies konnte erst geschehen, nachdem das Reaktionsmodell selbst durch chromatographische Untersuchung des Reaktionsgemisches und Versuche mit Markierungsstoffen aufgestellt worden war.



F = HO(O)C-$(CH_2)_4$-C(O)OH = Adipinsäure

C = HO(O)C-$(CH_2)_4$-C(NOH)NO_2 = Nitrolsäure

Abb. 2. Reaktionsmodell der Cyclohexanol-Oxydation mittels Salpetersäure

Eine rezente Klassifikation kinetischer Modelle wurde von HORN[5] gemacht. HORN teilt die chemischen Reaktionsprozesse nach der Zahl der unabhängigen Differentialgleichungen, durch die die zu untersuchende Umsetzung beschrieben werden kann, in Klassen ein. Jede Klasse läßt sich wieder in reversible und irreversible Umsetzungen unterteilen. Abb. 3 veranschaulicht die kinetischen Modelle der Klasse II, das sind also die Um-

Type	Völlig irreversible Konversion	Teilweise reversible Konversion
Konsekutive Reaktionen		
a) Das erwünschte Produkt ist Zwischenprodukt	$R \rightarrow P \rightarrow S$	$R \rightleftarrows P \rightarrow S$ $R \rightarrow P \rightleftarrows S$ $R \rightleftarrows P \rightleftarrows S$
b) Das erwünschte Produkt ist Endprodukt	$R \rightarrow S \rightarrow P$	$R \rightleftarrows S \rightarrow P$ $R \rightarrow S \rightleftarrows P$ $R \rightleftarrows S \rightleftarrows P$
Konkurrenzreaktionen (Nebenreaktionen)	$R \begin{cases} \rightarrow P \\ \rightarrow S \end{cases}$	$R \begin{cases} \rightleftarrows P \\ \rightarrow S \end{cases}$ $R \begin{cases} \rightarrow P \\ \rightleftarrows S \end{cases}$ $R \begin{cases} \rightleftarrows P \\ \rightleftarrows S \end{cases}$
Parallelreaktionen	$\begin{cases} R \rightarrow P \\ R' \rightarrow S \end{cases}$	$\begin{cases} R \rightleftarrows P \\ R' \rightarrow S \end{cases}$ $\begin{cases} R \rightarrow P \\ R' \rightleftarrows S \end{cases}$ $\begin{cases} R \rightleftarrows P \\ R' \rightleftarrows S \end{cases}$

Abb. 3. Reaktionsprozesse der Klasse II (nach HORN)

[3] D. W. VAN KREVELEN und H. A. G. CHERMIN, *Chem. Eng. Sci. 1* (1951) 66.

[4] W. J. VAN ASSELT, Doktorarbeit, Delft 1960.

[5] F. HORN, *Z. Elektrochem. 65* (1961) 242.

setzungen, die durch zwei unabhängige Differentialgleichungen beschrieben werden können. In diesem Fall kann unterschieden werden zwischen Folge-, Konkurrenz- und Parallel-Teilreaktionen. Bei allen drei Reaktionsarten stellt R das Ausgangsmaterial, P das erwünschte Produkt und S das Nebenprodukt dar. Jede Teilreaktion kann der Ordnung 0 bis einschließlich 2 sein, und auch die stöchiometrischen Koeffizienten können verschiedene Werte haben. Je höher die Klasse, desto komplizierter die Durchrechnung der Gesamtkinetik des Prozesses.

II. Transport- und Strömungsmodelle

Auch für die Transporterscheinungen und die Verweilzeitprobleme spielen *Modelle* eine wichtige Rolle. Abb. 4 gibt eine Übersicht der verwendeten Modelle. Sowohl bei den *Verweilzeitmodellen* als auch bei den *Transportmodellen* kann man unterscheiden zwischen

Man kann auch, die idealen Grenztypen als Schaltelemente benutzend, die Realfälle durch Schaltungen diesen Bauelementen (jedes mit seiner eigenen charakteristischen mittleren Verweilzeit) annähern, in ähnlicher Weise, wie man das rheologische Verhalten viskoelastischer Materialien durch Schaltungen aus Federn und Dämpfungskolben simuliert.

Diese Modelle sind sehr nützlich, weil sich auf diese Weise die Probleme zur Berechnung eignen. Heute sind sie mit Hilfe moderner elektronischer Rechenanlagen der Untersuchung zugänglich. Kombinationen von kinetischen und Transportmodellen lassen sich insbesondere mit Hilfe von Analogrechnern simulieren.

B. DAS VERHALTEN DER REAKTOREN

Die übrigen Aspekte der Struktur der chemischen Reaktionstechnik werden in Abb. 5 unter dem Titel «Verhalten der Reaktoren» dargestellt[2].

	Verweilzeitmodelle[6]	Phasentransportmodelle
Ideale Grenztypen	1. Idealer Mischer	1. Bodenmodell (theoretischer Boden)
	2. Ideales Strömungsrohr	2. Diffusions (Penetrations)-Modell (HIGBIE)[11]
Annäherungsmodelle für Realfälle	1. Kanalmodell[7]	1. «Film»-Modell (WHITMAN-LEWIS-HATTA)[12]
	2. Turbulenzdiffusionsmodell (TAYLOR)[8]	2. Turbulenzfilmmodell (SHERWOOD-RYAN; KISHINEVSKY)[13]
	3. Zellen (bzw. Element)-Modell (KRAMERS-ALBERDA)[9]	3. Oberflächenaustauschmodell (DANCKWERTS)[14]
	4. Vermischungs-Segregationsmodell (ZWIETERING)[10]	4. Film-Penetrationsmodell (TOOR-MARCHELLO)[15]

Abb. 4. Modelle in der chemischen Reaktionstechnik

den idealen Grenzmodellen (gekennzeichnet durch vollständige Durchmischung bzw. durch völliges Fehlen makroskopischer Durchmischung) und den Annäherungsmodellen für Realfälle. In letztgenannter Gruppe kann man deutliche Analogien zwischen den Verweilzeit- und den Transportmodellen feststellen: man kann den Reaktionsraum unterteilen in einzelne Zonen, einen «Turbulenzdiffusions»-Koeffizienten einführen, diffusive und konvektive Vermischung nacheinander stattfinden lassen; man kann auch eine kompliziertere «Synthese» der einfachen Grenzfälle einführen.

Der Begriff Verhalten der Reaktoren umfaßt alle mit Prozeßbeherrschung in Zusammenhang zu bringenden Aspekte. Abb. 5 enthält eine Detaillierung dieser Aspekte.

Unter *statischem Verhalten* kann man all dasjenige zusammenfassen, was erforderlich ist, um den Reaktor in seinem stationären Zustand beschreiben zu können.

Was das statische Verhalten betrifft, sind – abhängig von der Verfügbarkeit von Basisangaben – ziemlich genaue Berechnungen möglich. Bis jetzt wurden all diese Berechnungen jedoch ausgehend von numerischen Angaben der genannten Größen ausgeführt. Es besteht zur-

[6] H. HOFMANN, *Chem. Eng. Sci. 14* (1961) 193.
[7] R. B. MCMULLIN und M. WEBER, *Trans. Amer. Inst. Chem. Eng. 31* (1935) 409; G. JOSSELIN DE JONG, *Trans. Geophys. Univ. 39* (1958) 67; P. G. SAFFMAN, *Chem. Eng. Sci. 11* (1957) 125; *Fluid Mech. 6* (1959) 321 und *7* (1960) 194.
[8] G. I. TAYLOR, *Proc. Roy. Soc. 1953*, Ser. A 219, 186, und *1954*, A 223, 446.
[9] H. KRAMERS und G. ALBERDA, *Chem. Eng. Sci. 2* (1953) 173.
[10] TH. N. ZWIETERING, *Chem. Eng. Sci. 11* (1959) 1; P. V. DANCKWERTS, *Chem. Eng. Sci. 8* (1958) 93.
[11] R. HIGBIE, *Trans. Amer. Inst. Chem. Eng. 31* (1935) 365.
[12] W. K. LEWIS und W. G. WHITMAN, *Ind. Eng. Chem. 16* (1924) 1215; S. HATTA, *Technol. Rep. Tohoku Imp. Univ. 10* (1932) 119.
[13] T. K. SHERWOOD und J. M. RYAN, *Chem. Eng. Sci. 11* (1959) 81; M. KISHINEVSKY, *J. Appl. Chem.* (Moskau) *22* (1949) 1173 und *27* (1954) 359.
[14] P. V. DANCKWERTS, *Ind. Eng. Chem. 43* (1951) 1460.
[15] H. L. TOOR und J. M. MARCHELLO, *Amer. Inst. Chem. Eng. J. 4* (1958) 97.

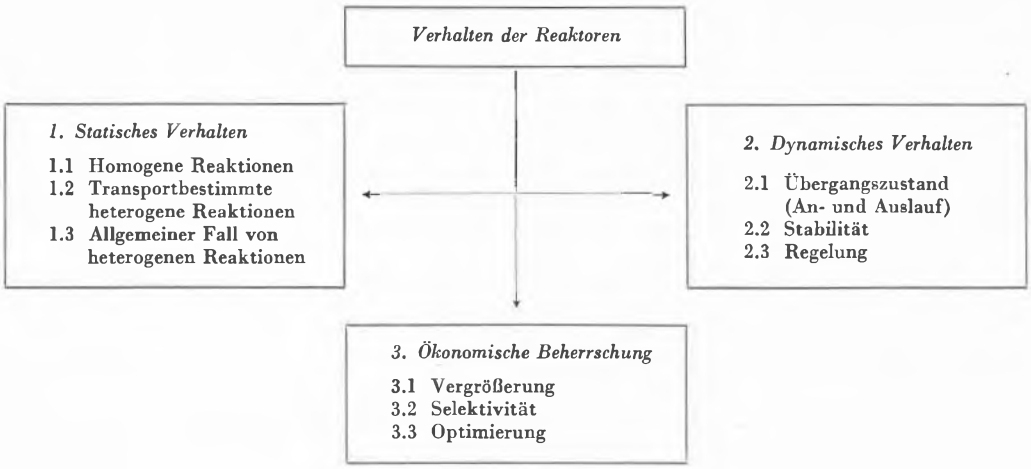


Abb. 5

zeit das Bedürfnis nach Berechnungen, die uns über den Einfluß von Ungleichmäßigkeiten in den Prozeßparametern informieren, d.h. nach Berechnungen, die nicht von numerischen Werten, sondern von Verteilungsfunktionen ausgehen, wie z.B. die Verteilungsfunktionen der Konzentration, Temperatur, Verweilzeit, Korngrößen, Poren, Berührungsflächen, Grenzflächenspannung, Molekulargewichte.

Das *dynamische Verhalten* umfaßt den Übergangszustand (An- und Auslaufperioden), die Stabilitätsaspekte und – als wichtigsten Faktor – die Regelung.

Die *ökonomische Beherrschung* umfaßt endlich alle Probleme, die mit Vergrößerung, Erhöhung der Selektivität und Optimierung zusammenhängen.

Beide Gebiete stehen zurzeit im Mittelpunkt des Interesses. Die Zahl der Veröffentlichungen nimmt sehr schnell zu; sie nehmen einen immer mehr spezialisierten und mathematischen Charakter an. Das große Interesse für diese Themen hängt selbstverständlich eng mit den in den letzten Jahren gemachten Fortschritten auf dem Gebiet der Automatisierung zusammen.

Mit einem Thema aus diesem Arbeitsbereich, nämlich der Selektivität chemischer Umsetzungen und der dazugehörenden Optimierung der Selektivität, möchte ich mich in dem weiteren Teil meines Vortrages speziell befassen.

Selektivität

In der heutigen Zeit wird dem Problem der Selektivität chemischer Reaktionen große Bedeutung beigemessen. Als Problem erhebt es sich bei solchen Umsetzungen, bei denen außer der erwünschten Reaktion eine oder mehrere störende Nebenreaktionen stattfinden. Letztere sollen durch selektive Verfahren soweit wie möglich vermieden werden, denn heutzutage werden ja immer höhere Anforderungen an die Reinheit und Homogenität des Rohstoffes und der Endprodukte gestellt. Dies trifft ganz besonders für bestimmte neue Zweige der Technologie, wie etwa die Synthesefaserindustrie, zu. Um ein hochwertiges Endprodukt herstellen zu können, muß der Ausgangsstoff einen manchmal kaum vorstellbar hohen Reinheitsgrad aufweisen. Demzufolge kommt man ohne hohe Selektivität im Produktionsverfahren nicht aus. In bestimmten Fällen ist dies der Technologie recht gut gelungen.

Es muß allerdings zugegeben werden, daß die Natur unsere technischen Fähigkeiten bei weitem übertrifft. Keine andere Synthese verläuft selektiver als die biochemischen Prozesse. Besonders sind dabei die Biosynthesen der Proteine zu erwähnen. Es ist eine außerordentliche Leistung, daß ein Reaktionsgemisch, das mehr als zwanzig Aminosäuren enthält, ein Reaktionsprodukt ergibt, dessen einzelne Moleküle aus vielen Einheiten bestehen, die ausnahmslos nach einem festen Schema angeordnet sind; nicht nur das Schema, sondern auch die Zahl der Einheiten ist immer identisch. Diese besondere Eigenschaft ist es, der jedes Protein seine vollkommene Individualität verdankt.

Die Fähigkeit der Natur, einen derart vollkommen selektiven Prozeß bewirken zu können, rührt vom Vorhandensein von Molekülmatrizen (den Nucleinsäuren im Zellkern) her sowie auch von der Selektivwirkung sehr spezieller Katalysatoren. Es zeigt sich, daß ein derartiger biochemischer Prozeß alle hinsichtlich der Selektivität zu stellenden Anforderungen erfüllt, die später noch besprochen werden.

Nun wollen wir uns aber mit den technischen Prozessen befassen, um die Selektivität als technologisches Problem zu studieren. Dieses Problem entsteht also bei komplizierteren chemischen Reaktionen.

In der Literatur findet man zwei einschlägige Diagramme, die die Selektivität eines Umwandlungsprozesses darstellen. Das erste stammt von WHEELER[16] und gibt die funktionelle Beziehung zwischen dem Umsatz in das erwünschte Produkt (y-Achse) und dem Gesamtumsatz (x-Achse) wieder (s. Abb. 6).

[16] A. WHEELER, *Advances in Catalysis III* (1951) 249.

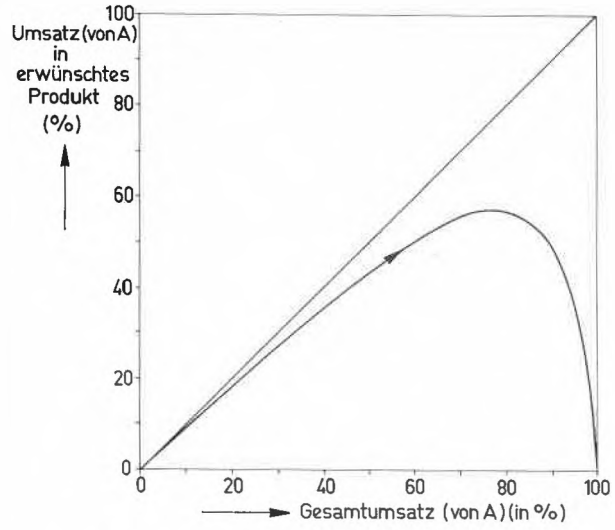


Abb. 6. Selektivitätsdiagramm nach WHEELER

Das zweite Diagramm wurde von WEBER[17] aufgestellt; es stellt den Umsatz in das erwünschte Produkt (y-Achse) als Funktion des Umsatzes in das unerwünschte Produkt (x-Achse) dar (s. Abb. 7).

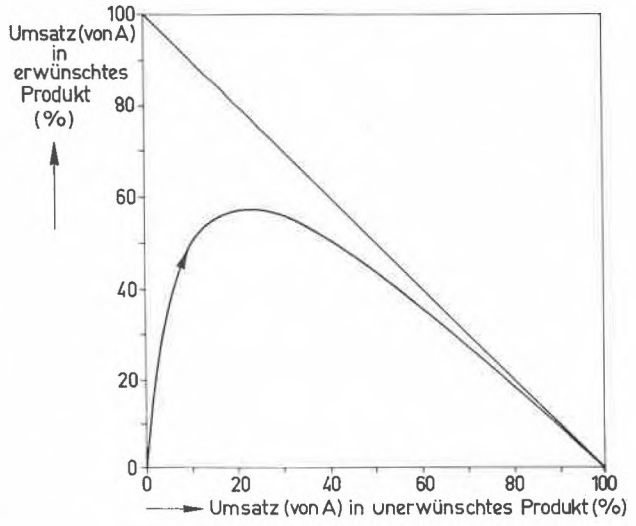


Abb. 7. Selektivitätsdiagramm nach WEBER

In diesen beiden Diagrammen wird der Verlauf der Reaktion durch Kurven dargestellt. Je ausgeprägter die «Spitze» der Kurve, desto selektiver der Prozeß. Eine der Aufgaben der chemischen Reaktionstechnik ist es, diesen Kurven die bestmögliche Form zu erteilen, ihren Verlauf zu beherrschen und deshalb den Verlauf zu erklären und eventuell vorauszuberechnen.

Abb. 8 gibt als Beispiel das Selektivitätsdiagramm für eine einfache Folgereaktion.

[17] A. B. R. WEBER, Doktorarbeit, Delft 1957.

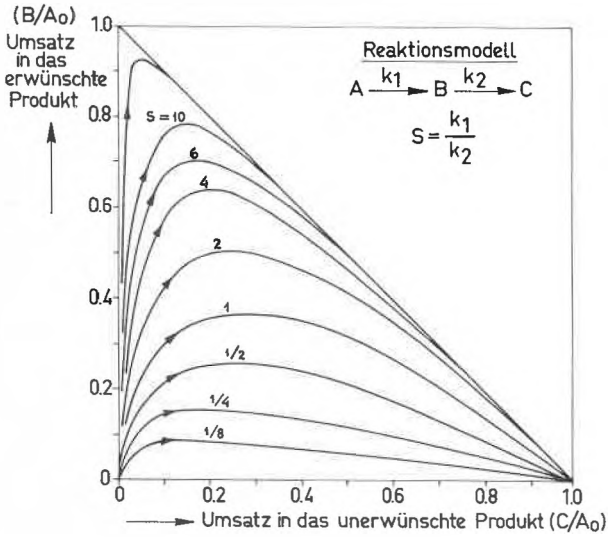


Abb. 8. Konsekutive Reaktionen der ersten Ordnung

BEHERRSCHUNG UND OPTIMIERUNG DER SELEKTIVITÄT

Eines der Ziele der chemischen Reaktionstechnik ist die Ermittlung oder Vorausberechnung der optimalen Verhältnisse. Die Geschwindigkeit aller chemischen Reaktionen hängt von einer großen Zahl von Parametern ab: der Konzentration der Reaktionskomponenten, der Reaktionszeit und der Temperatur; wenn es sich um heterogene Reaktionen handelt, spielt auch noch die Art und Struktur der Berührungsfläche eine Rolle. Bei jedem Parameter kann zwischen dem «Niveau» und der «*Verteilungsfunktion*» unterschieden werden (s. Tabelle 1). Die Selektivitätsbeherrschung beruht auf genauer Regulierung der genannten Parameter.

Tabelle 1: Parameter, welche die Selektivität beherrschen

Parameter	Niveau	Verteilungsfunktion
Natur des Katalysators	Anfangs-, Mittlere Aktivität	Verteilung der Aktivität (auch zeitabhängig)
Konzentrationen	Anfangs-, Mittlere Konzentration	Konzentrationsverteilung
Reaktionszeit	Mittlere Verweilzeit	Verweilzeitspektrum
Temperatur	Anfangs-, Mittlere Temperatur	Temperaturprofil
Aktivität der festen Phase (des festen Katalysators)	Mittlere Aktivität	Aktivitätsspektrum
Struktur der festen Phase (des festen Katalysators)	Mittlere Abmessung der Poren	Porenverteilung
Kontaktoberfläche Gas – fest	Mittlere Korngröße	Verteilung der Korngrößen
Kontaktoberfläche Gas – flüssig	Mittlere Kontaktoberfläche	Flüssigkeitsverteilung über die Füllkörper
		Tropfengrößeverteilung
		Blasengrößeverteilung

I. Art des Katalysators

Kein anderer Parameter ist so wichtig wie die Art des Katalysators. Nie wurde der überragende Einfluß der Katalysatoren auf die Selektivität besser erläutert als durch NATTAS[18] Arbeiten über die Synthese der isotaktischen Polymere.

Mit seinen Katalysatoren ist es zum erstenmal gelungen, eine Selektivität zu erreichen, die etwa mit der der biochemischen Prozesse vergleichbar ist (s. Abbildungen 9 und 10).

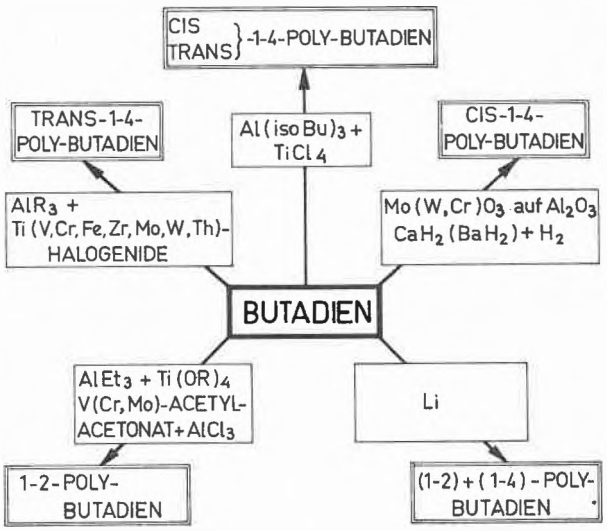


Abb. 9. Möglichkeiten der selektiven Butadien-Polymerisation

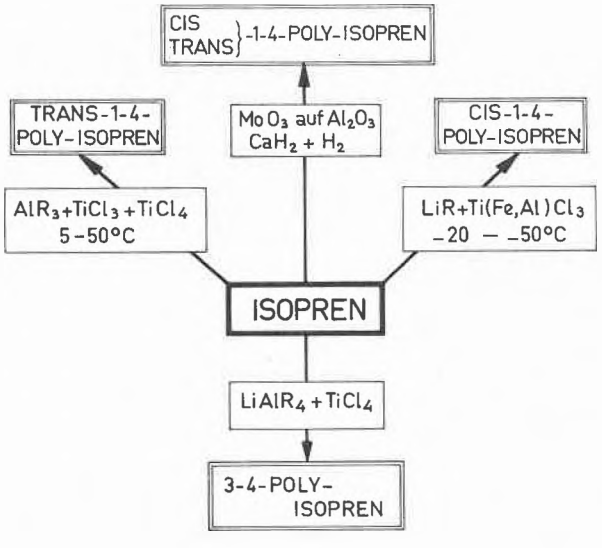


Abb. 10. Möglichkeiten der selektiven Isopren-Polymerisation

Jedoch gibt es sehr gute Beispiele für selektive Wirkungen, die schon früher bekannt waren. Abb. 11 ist eine bereits klassische Darstellung der chemischen Synthesen, die von Kohlenoxyd und Wasserstoff ausgehen. Die Wahl des Katalysators, die Temperatur und der Druck geben uns hier die Mittel in die Hand, eine Reihe verschiedener Produkte zu erzeugen, die in ihrer Gesamtheit ein weites Gebiet der aliphatischen Chemie erschließen.

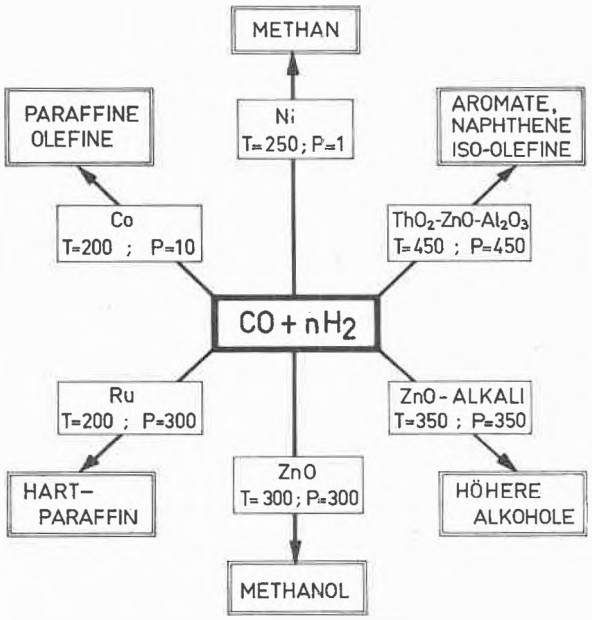


Abb. 11. Selektive katalytische Synthesen auf Kohlenoxyd-Wasserstoff-Basis

Ein weiteres interessantes Beispiel ist das bereits erwähnte kinetische Modell der Cyclohexanol-Oxydation (Abb. 2). Ohne einen Vanadatkatalysator ist Reaktion 41 unmöglich und findet nur Reaktion 42 statt; mit Katalysator kann 41 mehr als zehnmal schneller als 42 verlaufen.

Allerdings besitzt kein Katalysator ewiges Leben; alle Katalysatoren verlieren allmählich ihre Wirkung und können vergiftet werden. Deshalb ist ihre Aktivität keine konstante, sondern eine veränderliche Größe, der besondere Aufmerksamkeit gewidmet werden muß.

II. Die Konzentrationen

a) Es gibt folgende Möglichkeiten, um durch Einstellung der *Konzentrationsniveaus* die Selektivität zu steigern:

1. Die Konzentrationen der miteinander reagierenden Stoffe können durch Steigerung (oder Verringerung) des Druckes oder Zugabe von Lösungsmitteln selektiv eingestellt werden. In diesem Zusammenhang haben CHERMIN und VAN KREVELEN[19] gezeigt, daß zur Erzielung guter Selektivität bei den Folgereaktionen die Konzentrationen oder Anfangsdrucke so niedrig wie möglich sein müssen, wenn die erste Teilreaktion einer niedrigeren Ordnung als die zweite angehört; umgekehrt

[18] G. NATTA, *Angew. Chem. 68* (1956) 393.

[19] H. A. G. CHERMIN und D. W. VAN KREVELEN, *Chem. Eng. Sci. 14* (1961) 58.

müssen möglichst hohe Drucke oder Konzentrationen gewählt werden, wenn die zweite Reaktion einer niedrigeren Ordnung als die erste angehört.

2. Die Konzentration des erwünschten Produktes kann man sehr gering halten, wenn man es ständig aus dem Reaktionsmilieu entfernt. Dann ist das Produkt vor unerwünschten Nebenreaktionen sicher. Zu diesem Zweck können folgende Methoden angewandt werden: selektive Extraktion, Verdampfung, Sublimation und Ausfällung des erwünschten Produktes.

Ein gutes Beispiel für eine selektive Extraktion dieser Art ist die Umwandlung von Xylose in Furfurol (unter Verwendung von Tetralin als Extraktionsmittel), die von SCHOENEMANN[20] untersucht wurde.

Abb. 12 zeigt die Selektivität dieser Umwandlung als Funktion des Extraktionsparameters (w).

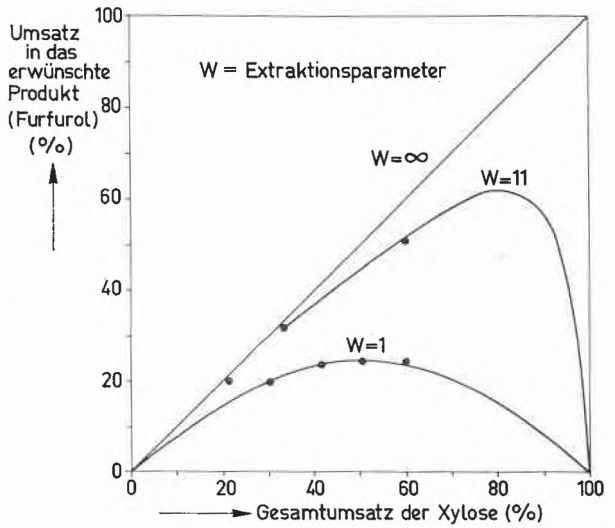


Abb. 12. Umsatz von Xylose in Furfurol mit gleichzeitiger selektiver Extraktion

b) Die *Konzentrationsverteilungsfunktion* kann beherrscht werden durch die Einstellung des Homogenitätsgrades, indem man entweder das ideale Strömungsrohr oder den idealen Rührkessel verwendet.

Abb. 13 zeigt den Einfluß des Verteilungsschemas der Konzentrationen auf die Selektivität für ein System von Folgereaktionen. Je stärker die Homogenisierung, desto geringer die Selektivität.

Man kann auch einen der Reaktionskomponenten an verschiedenen Stellen einführen.

III. Reaktionszeit

a) Im allgemeinen gibt es einen Optimalwert für die Reaktionszeit. Bei Folgereaktionen vom Typ

$$R \longrightarrow P \longrightarrow S$$

[20] K. SCHOENEMANN, *Chem. Eng. Sci. 14* (1961) 39.

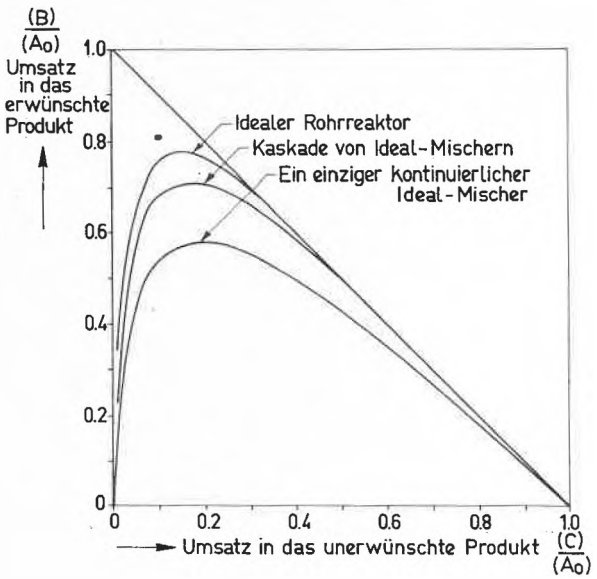


Abb. 13. Einfluß der Konzentrations-Verteilungsfunktion auf die Selektivität konsekutiver Reaktionen

ist oft eine relativ kurze Reaktionszeit günstig. Ein extremes Beispiel für diesen Fall ist die Herstellung von Acetylen durch partielle Verbrennung, wie von SACHSSE und BARTHOLOMÉ[21] ausgearbeitet. Hier wird die Reaktion plötzlich unterbrochen, um eine brauchbare Ausbeute zu erhalten. Jedoch kann die Regulierung der Reaktionszeit nicht unabhängig von der Temperatursteuerung gesehen werden.

IV. Temperatur

Auch hier kann sehr genau unterschieden werden zwischen solchen Faktoren, die *das Niveau* und solchen, die das *Verteilungsspektrum* beeinflussen.

a) Temperatur-*Niveau*. Die Höhe der Durchschnittstemperatur ist bei den stark exothermen Reaktionen besonders wichtig. Als Beispiel können bestimmte schnelle organische Reaktionen angeführt werden, die bei Überhitzung zur Verharzung führen. Man muß bei solchen Umsetzungungen für außerordentlich schnelle Durchmischung und wirksame Wärmeabfuhr sorgen.

CHERMIN und VAN KREVELEN[19] haben darauf hingewiesen, daß zur Erhaltung optimaler Selektivität bei den Folgereaktionen das Temperaturniveau so niedrig wie möglich gewählt werden muß, wenn die Aktivierungsenergie der ersten Reaktion geringer als die der zweiten, jedoch so hoch wie möglich, wenn sie höher als die der zweiten Reaktion ist.

b) Temperatur-*Verlauf*. Durch genaue Steuerung des Temperaturverlaufs im Reaktor kann die Selektivität beträchtlich verbessert werden. Dieses Problem wurde von BILOUS und AMUNDSON[22] für einfache Folgereak-

[21] H. SACHSSE und E. BARTHOLOMÉ, *Chem.-Ing.-Techn. 21* (1949) 129 und *26* (1954) 245, 253.

[22] O. BILOUS und N. R. AMUNDSON, *Chem. Eng. Sci. 5* (1956) 81, 115.

tionen eingehend studiert. Diese Forscher haben nachgewiesen, daß die Reaktionen immer bei genügend hoher Temperatur beginnen müssen; beim Fortschreiten der Reaktion soll die Temperatur dann gesenkt werden.

Wenn bei konsekutiven Reaktionen die Aktivierungsenergie der ersten Reaktion höher als die der zweiten ist, wirkt sich eine möglichst kurze Reaktionszeit bei möglichst hoher Temperatur günstig aus; wenn die Aktivierungsenergie der zweiten Reaktion größer als die der ersten ist, braucht man eine möglichst lange Reaktionszeit bei möglichst niedriger Temperatur.

Die Bedingungen für optimale Selektivität einer Folgereaktion zweier irreversibler Teilreaktionen können somit in nachstehender Weise zusammengefaßt werden (Tabelle 2).

Tabelle 2: Optimierung von Temperaturprofil und Verweilzeit bei konsekutiven Reaktionsprozessen

Parameter	$E_1 - E_2 > 0$	$E_1 - E_2 < 0$
Anfangstemperatur	möglichst hoch	möglichst niedrig
Reaktionszeit	möglichst kurz	möglichst lang
Optimales Temperaturprofil	abnehmende Temperatur bei fortschreitender Reaktion	abnehmende Temperatur bei fortschreitender Reaktion

V. Art und Struktur der festen Phase

Die Beschaffenheit der festen Phase spielt bei heterogenen Reaktionen eine wichtige Rolle. Auch bei nichtkatalytischen Reaktionen ist die Beschaffenheit der Oberfläche sehr wesentlich. Gute Beispiele sind die Vergasung von Koks und die Gewinnung von Metallen aus Erzen.

Ich möchte diesen Vortrag mit einigen Bemerkungen über den Effekt der Porenverteilung in der festen Phase auf die Selektivität von Reaktionen zwischen gasförmigen und festen Stoffen beschließen.

Die Porenverteilung in der festen Phase z. B. in Katalysatoren

Nach der Theorie der Kombination von Diffusion und chemischer Reaktion ist der nach THIELE[23] benannte Parameter

$$\varphi = \frac{L}{d^{1/2}} \left(\frac{k}{D}\right)^{1/2}$$

L = Länge der Poren
d = Durchmesser der Poren

bestimmend dafür, ob eine Reaktion im wesentlichen an der Oberfläche oder vielmehr im Innern der Katalysatorkörner stattfindet. Wenn $\varphi < 1$, findet die Reaktion im ganzen Korn statt, ist $\varphi > 1$, dann wird nur eine dünne Schicht ausgenutzt.

Der Wert φ ist klein, wenn die Poren kurz und weit sind; er ist groß, wenn die Poren lang und schmal sind.

Außerdem lehrt die Theorie, daß die Brutto-Reaktionsgeschwindigkeit selbst ebenfalls durch den Wert φ bedingt wird.

für $\varphi < 1$, $r \sim k$; also $r_1/r_2 \sim k_1/k_2$

für $\varphi > 1$, $r \sim \sqrt{k\,D}$; also $r_1/r_2 \sim \sqrt{k_1/k_2}$

Folglich wird die größte Selektivität erreicht, wenn φ klein ist, m. a. W. wenn die Poren kurz und weit sind. Das bedeutet im allgemeinen geringe Korngröße des Katalysators. Dies wird in Abb. 14 erläutert.

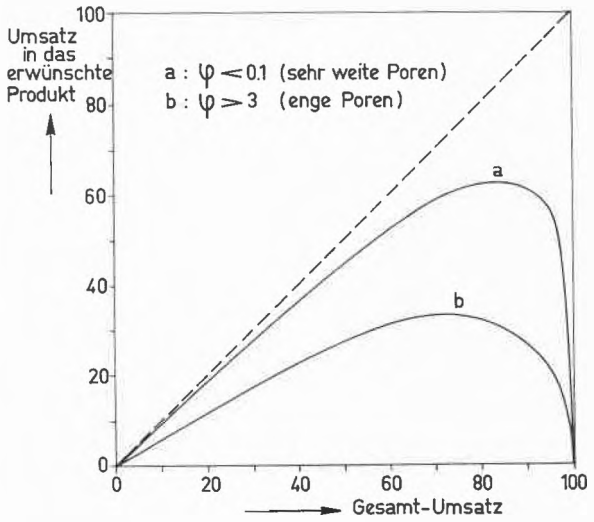


Abb. 14. Selektivität im Falle konsekutiver Reaktionen mit porigen Katalysatoren

Ein technisches Beispiel liefert die Herstellung von Phthalsäureanhydrid durch die Oxydation von Naphthalin. Diese Reaktion kann in einem Festbettreaktor oder einem Wirbelschichtreaktor erfolgen.

Im letzteren Fall ist tatsächlich kleinkörniges Katalysatormaterial vorhanden und eine genaue Temperatursteuerung möglich, aber gleichzeitig erfolgt eine innige Durchmischung. Im erstgenannten Fall können Rohrreaktoren verwendet werden, aber dann soll der Katalysator auch grobkörniger sein. Um trotzdem gute Selektivität zu erzielen, werden Körner mit massiven inerten Kernen verwendet, die mit aktivem Material mit kurzen, weiten Poren beschichtet sind.

Schlußbemerkung

Obwohl diese systematische Beschreibung der Selektivitätsbeherrschung keinerlei Anspruch auf Vollständigkeit erhebt, möchte ich meinen Vortrag an dieser Stelle beenden. Ich glaube, die Möglichkeiten der Selektivitätsbeherrschung ausreichend umrissen zu haben. In vielen

[23] E. W. THIELE, *Ind. Eng. Chem. 31* (1939) 916.

Fällen wird sich nur mit einer Kombination dieser Möglichkeiten eine optimale Beherrschung ermöglichen lassen.

Es ist eine Tatsache, daß die wissenschaftliche Steuerung chemischer Prozesse ständig an Bedeutung zunimmt. Für die Herstellung von Polymeren zum Beispiel wird die Untersuchung des Problems der optimalen Verteilung der Molekulargewichte und der optimalen taktischen Beschaffenheit noch sehr viel Zeit in Anspruch nehmen.

Die chemische Reaktionstechnik wird eine wichtige Rolle bei der Lösung dieser und ähnlicher Probleme sowie bei der Durchführung von chemischen Verfahren im technischen Maßstab spielen.