

Reaktorstabilität und sichere Reaktionsführung

Herrn Professor Dr. Fritz Fetting zum 60. Geburtstag

Gerhart Eigenberger und Hans Schuler*

Stabiles Betriebsverhalten chemischer Reaktoren und Stabilität im Sinne der Stabilitäts-Theorie chemischer Prozesse sind in der Praxis durchaus nicht immer synonyme Begriffe. So kann an einem instabilen Betriebspunkt durch geeignete Regelung ein sicherer Betrieb möglich sein, während selbst globale Stabilität ein Durchgehen der Reaktion nicht notwendigerweise ausschließt. Letzteres ist der Fall, wenn stark exotherme Reaktionen durch eine ausgeprägte parametrische Empfindlichkeit gekennzeichnet sind. Zur Abgrenzung der Begriffe werden „Stabilität“ und „parametrische Empfindlichkeit“ zunächst am Beispiel von Rührkessel- und Rohrreaktoren mit stark exothermer Reaktion erläutert. Dabei wird sowohl auf die in der Reaktionstechnik übliche Betrachtungsweise wie auf die in der Sicherheitstechnik gebräuchliche Theorie der Wärme-Explosion näher eingegangen. Anschließend werden praktische Probleme der sicheren Reaktionsführung am Beispiel der Regelung von Batch-Reaktoren, der Führung von Semibatch-Reaktoren und dem Verhalten von Rohrbündel-Reaktoren diskutiert.

Reactor stability and safe reaction engineering. Stable operating behaviour of chemical reactors and stability in the sense of stability theory of chemical processes are by no means synonymous concepts. Thus, appropriate control can permit reliable operation at an unstable operating point, while even global stability will not necessarily rule out a runaway reaction. The latter is the case when strongly exothermal reactions are characterized by a pronounced parametric sensitivity. In order to delineate the concepts, "stability" and "parametric sensitivity" are explained first for stirred tank and tubular reactors with strongly exothermal reaction. Both the conventional view of reaction engineering and the theory of heat explosion commonly used in reaction engineering are considered in detail. Practical problems of safe reaction engineering are subsequently discussed for the control of batch reactors, the control of semibatch reactors, and the behaviour of bundled-tube reactors.

1 Einleitung

Fragen der Reaktorstabilität und der sicheren Reaktionsführung wurden in der Vergangenheit sowohl auf dem Gebiet der chemischen Reaktionstechnik wie auf dem Gebiet der Sicherheitstechnik bearbeitet. Dabei wurden in beiden Bereichen durchaus unterschiedliche Wege beschritten. Die Reaktionstechnik legte einen Schwerpunkt auf die Erforschung der Stabilität chemischer Prozesse, wobei das mathematische Stabilitätsproblem und die Beschränkung auf relativ einfache, ideale Reaktormodelle im Vordergrund standen. Demgegenüber konzentrierte sich die Sicherheitstechnik auf die experimentelle Ermittlung spezieller sicherheitstechnischer Kenndaten, wobei sich Auswertung und Interpretation sicherheitstechnischer Messungen nahezu ausschließlich auf die Theorie der Wärme-Explosion stützten.

Vom praktischen Standpunkt der sicheren Reaktionsführung aus waren beide Vorgehensweisen nicht voll befriedigend. Neben ihrer mitunter sehr theoretisch-abstrakten Darstellung haben reaktionstechnische Arbeiten zur Reaktorstabilität auch deswegen nur eine eingeschränkte praktische Bedeutung erlangt, weil Stabilität und sichere Reaktionsführung in der Praxis durchaus nicht immer synonyme Begriffe sind. So kann an einem instabilen Betriebspunkt eines Reaktors durch eine geeignete Regelung ein sicherer Betrieb möglich sein, während selbst globale Stabilität ein Durchgehen der Reaktion nicht notwendigerweise ausschließt. Letzteres ist bei stark exothermen Reaktionen mit ausgeprägter parametrischer Empfindlichkeit der Fall, wenn sich Änderungen der Betriebsbedingungen mit sehr großer Verstärkung auf die Wärmefreisetzung der Reaktion auswirken.

Auf der anderen Seite beruht die Auswertung und Interpretation sicherheitstechnischer Messungen auf der stark idealisierenden Theorie der Wärme-Explosion. Mit den so erhaltenen sicherheitstechnischen Kennzahlen lassen sich daher Fragen der sicheren Reaktionsführung nicht immer vollständig beantworten.

Im folgenden sollen zunächst die Begriffe „Stabilität“ und „parametrische Empfindlichkeit“ am Beispiel von idealen Rührkessel- und Rohrreaktoren mit stark exothermer Reaktion dargestellt werden. Die Theorie der Wärme-Explosion von *Semonov* folgt dabei als Sonderfall für Batch-Reaktionen 0. Ordnung.

Danach wird auf einige praktische Probleme der sicheren Reaktionsführung bei Batch-, Semibatch- und Rohrbündel-Reaktoren näher eingegangen. Diese Probleme beruhen auf der unkontrollierten Wärmefreisetzung der Reaktion bei beschränkter Wärmeabfuhr.

Zweck der gemeinsamen Darstellung der reaktions- und sicherheitstechnischen Problemstellungen ist ein Plädoyer für eine stärkere Durchdringung und wechselseitige Ergänzung der beiden Arbeitsgebiete.

2 Theoretische Grundlagen

Die wesentlichen theoretischen Grundlagen der thermischen Stabilität wurden weitgehend unabhängig voneinander sowohl für chemische Reaktionen als auch für chemische Reaktoren entwickelt. Noch heute stützt sich das Arbeitsgebiet Sicherheitstechnik im wesentlichen auf die Theorie der Wärme-Explosion [1–3], während in der Reaktionstechnik hauptsächlich die Arbeiten zur Reaktorstabilität bekannt sind. Im folgenden soll ein kurzer Überblick über beide Gebiete gegeben werden.

1) Eine Zusammenstellung der Formelzeichen befindet sich am Schluß des Beitrages.

* Prof. Dr.-Ing. G. Eigenberger, Institut für Chemische Verfahrenstechnik, Universität Stuttgart, Böblingerstr. 72, 7000 Stuttgart 1, und Dr.-Ing. H. Schuler, BASF AG, Technische Entwicklung/Informatik, 6700 Ludwigshafen/Rh.

2.1 Kontinuierlicher Rührkessel-Reaktor mit exothermer Reaktion

Der ideale kontinuierliche Rührkessel-Reaktor mit einer einfachen exothermen Reaktion ist das bekannteste und am besten untersuchte Beispiel für Reaktorstabilität. Seine Modellgleichungen lauten:

Materialbilanz für die Konzentration C einer Schlüsselkomponente¹⁾:

$$V \frac{dC}{dt} = q(C_0 - C) - Vr(C, T) \quad (1)$$

Energiebilanz mit Zulauftemperatur T_0 gleich Kühltemperatur T_C :

$$V \rho c_p \frac{dT}{dt} = (q \rho c_p + UA)(T_C - T) + V(-\Delta H_R)r(C, T) \quad (2)$$

Das stationäre und dynamische Verhalten dieses Modellsystems soll im folgenden in seinen Grundzügen dargestellt werden.

2.1.1 Stationärer Zustand

Da im stationären Ruhezustand die zeitlichen Ableitungen in den Gln. (1) und (2) verschwinden, erhält man die stationäre Temperatur und Konzentration als Lösung von zwei nichtlinearen Gleichungen. Es ist üblich, sich diese Lösung graphisch zu veranschaulichen. Dazu sind zwei verschiedene Darstellungsmethoden gebräuchlich. Die bekanntere von beiden ist die Darstellung über die Wärme-Erzeugungskurve \dot{Q}_E und Wärme-Abführungsgerade \dot{Q}_A gemäß Abb. 1a. Sie folgt aus der stationären Energiebilanz, wobei die Konzentrationsabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit mit Gl. (1) ersetzt wurde (der Index S steht im folgenden für den stationären Zustand):

$$\underbrace{(q \rho c_p + UA)(T_S - T_C)}_{\dot{Q}_A} = \underbrace{V(-\Delta H_R)r(C_S(T_S), T_S)}_{\dot{Q}_E} \quad (3)$$

Für die folgende Diskussion eignet sich besser eine Darstellung nach Abb. 1b, weil sie direkt auf die Zustandsebene zur Darstellung des dynamischen Verhaltens führt. Sie folgt aus der linearen Beziehung TG („Transportgerade“) und der nichtlinearen Beziehung RK („Reaktionskurve“) zwischen stationärer Temperatur und Konzentration:

$$\underbrace{V(-\Delta H_R)r(C_S, T_S)}_{RK} = \underbrace{q(-\Delta H_R)(C_0 - C_S)}_{TG} = (q \rho c_p + UA)(T_S - T_C) \quad (4)$$

In Abb. 1 läßt sich die Änderung von stationärer Temperatur und Konzentration bei Änderung der Betriebsparameter leicht diskutieren. Für den Betriebsparameter Kühltemperatur ist das Verhalten in Abb. 2 dargestellt. Offensichtlich ist zwischen zwei Grundmustern zu unterscheiden. Je nach Steigung der Transportgeraden gibt es für den stationären Zustand entweder nur eindeutige Lösungen (Abb. 2a), oder es können in einem begrenzten Parameterbereich drei stationäre Lösungen auftreten (Abb. 2b).

Im ersten Fall spricht man von hoher parametrischer Empfindlichkeit, wenn eine kleine Änderung eines Betriebsparameters (ΔT_C) zu einer großen Verschiebung des stationären Zustands (ΔT_S) führt. Das System ist aber stets in dem Sinne stabil, daß hinreichend kleine Parameteränderungen auch den stationären Zustand nur hinreichend wenig verändern (Abb. 2c).

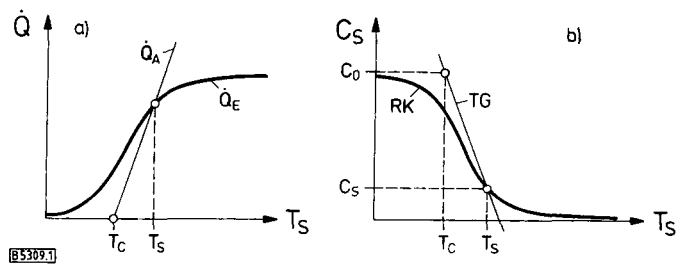


Abb. 1. a) Wärme-Erzeugungskurve \dot{Q}_E und Wärme-Abführungsgerade \dot{Q}_A eines kontinuierlichen Rührkessel-Reaktors. Der Schnittpunkt der Kurven legt die stationäre Temperatur T_S fest. b) Transportgerade TG und Reaktionskurve RK. Zusätzlich erhält man aus diesem Diagramm die stationäre Konzentration C_S und eine Interpretation der stationären Punkte in der Zustandsebene.

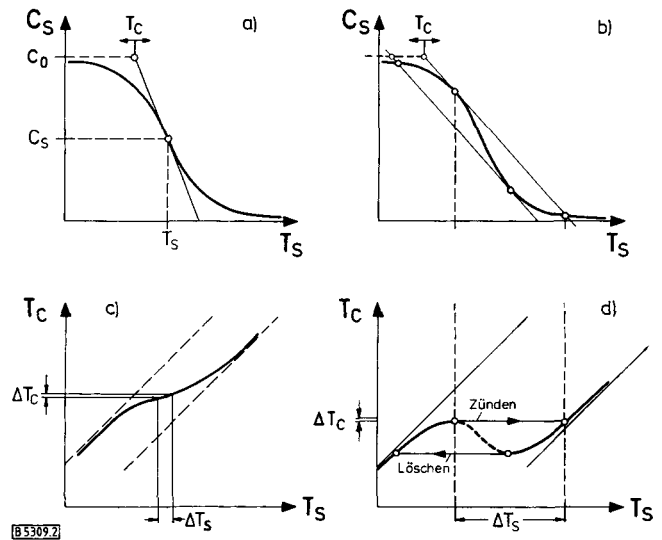


Abb. 2. Stationäres Verhalten eines Rührkessel-Reaktors; a) und c): eine stabile stationäre Ruhelage, die durch parametrische Sensitivität gekennzeichnet ist; b) und d): drei Ruhelagen mit Zünd-/Lösch-Erscheinungen und Hysterese.

Im zweiten Fall (Abb. 2b) gibt es Betriebszustände, in denen bei einer beliebig kleinen Änderung eines Betriebsparameters (ΔT_C) zwei stationäre Lösungen zusammenfallen und verschwinden, so daß sich der verbleibende dritte stationäre Zu-

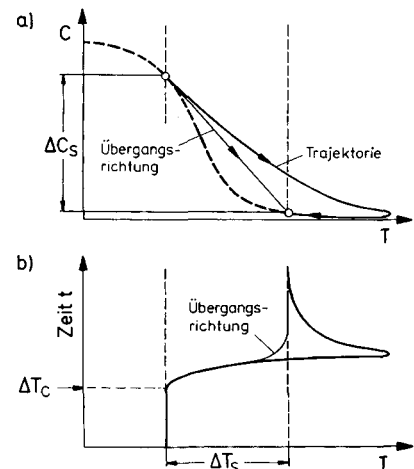


Abb. 3. Dynamischer Übergang vom ungezündeten in den gezündeten stationären Zustand a) in der Zustandsebene und b) als Temperaturverlauf als Funktion der Zeit t .

stand einstellen muß. Je nach Bewegungsrichtung wird dieser un stetige Übergang als Zünden oder Löschen des Reaktors bezeichnet (Abb. 2d). Dieses Phänomen der Instabilität ist somit direkt mit dem Auftreten mehrfacher stationärer Lösungen und der Hysterese zwischen Zünden und Löschen des Reaktors verknüpft.

2.1.2 Dynamisches Verhalten

Die stationäre Betrachtungsweise der Abb. 2b und 2d läßt während des Zündvorgangs ein überschwingungsfreies Einlaufen auf den neuen stationären Zustand vermuten. Die tatsächliche Trajektorie ist aber nicht mit der stationären Übergangsrichtung identisch. Vielmehr kommt es in der Regel zu einem charakteristischen Überschwingen der Temperatur über den stationären Endwert hinaus (Abb. 3). Dies hat seine Ursache darin, daß während des Übergangsvorgangs zusätzlich zu der zugeführten Menge der im Reaktor gespeicherte Konzentrationsanteil ΔC_S abreagiert. Da Speicher-

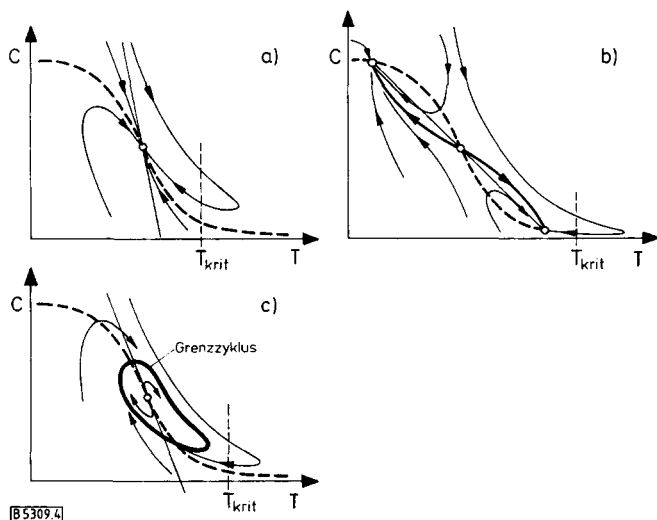


Abb. 4. Zustandsebene mit Trajektorien der drei wichtigsten Verhaltensmuster des kontinuierlichen Rührkessel-Reaktors; a) einfache, stabile stationäre Ruhelage, b) drei stationäre Ruhelagen, von denen die mittlere instabil ist, c) instabile stationäre Ruhelage mit Dauerschwingung (Grenzzyklus).

mengen (Kapazitäten) in den stationären Gleichungen nicht enthalten sind, sind die stationären Beziehungen alleine zur Beschreibung des Gesamtverhaltens grundsätzlich nicht ausreichend.

Für Systeme mit zwei Zustandsgrößen bietet sich die Darstellung in der sog. Zustands- oder Phasenebene $C(t)$ über $T(t)$ an (Abb. 3a). Die Phasenbahnen oder Trajektorien zeigen die gleichzeitige Veränderung von Konzentration und Temperatur während des Übergangsvorgangs. Zum Erkennen der zeitlichen Änderung ist eine gesonderte Darstellung erforderlich (Abb. 3b). In Abhängigkeit der Betriebsbedingungen gibt es eine Reihe von charakteristischen Grundmustern der Trajektorien von Rührkessel-Reaktoren mit einer exothermen Reaktion. Detaillierte Untersuchungen dazu stammen von Uppal, Ray und Poore [4, 5] sowie Vaganov et al. [6].

Abb. 4 zeigt die drei häufigsten Grundmuster. Abb. 4a und 4c gelten für ähnliche stationäre Bedingungen. Je nach den Stoff- und Wärmekapazitäten des Systems kann der einzige stationäre Betriebspunkt dynamisch stabil oder instabil sein. In beiden Fällen nähern sich die Trajektorien aus größerer Entfernung dem stationären Betriebspunkt. Im ersten Fall wird der stationäre Punkt nach hinreichend langer Zeit erreicht (Abb. 4a), im zweiten Fall stellt sich eine Dauerschwingung von

Konzentration und Temperatur ein: die Trajektorien münden auf einen Grenzzyklus um den stationären Punkt (Abb. 4c). Treten drei stationäre Lösungen auf, so zeigt Abb. 4b den am häufigsten vorkommenden Fall. Wie schon an den Abb. 2b und 2d diskutiert, nähern sich die Trajektorien nur den beiden äußeren stationären Punkten, die mittlere Lösung ist stets instabil. Das läßt sich bereits aus den stationären Beziehungen ableiten, am einfachsten anhand der stationären Wärmebilanz gemäß Abb. 1a (siehe z. B. [24]).

2.1.3 Stabilität und Sicherheit

Setzt man dem üblichen Sprachgebrauch folgend Stabilität und Betriebssicherheit gleich, so wäre zu vermuten, daß bei Bedingungen gemäß Abb. 4a Betriebssicherheit stets gewährleistet ist, während ein Betrieb unter den Bedingungen von 4b und 4c aus Sicherheitsgründen vermieden werden muß. Tatsächlich werden in der Praxis aber eine große Zahl technischer Reaktoren an instabilen Betriebspunkten betrieben. Voraussetzung dafür sind geeignete Stellgrößen und Regler, um ein Wegdriften vom eingestellten Betriebspunkt zu vermeiden. (Wie Aris und Amundson zeigen [7], läßt sich die stabilisierende Wirkung einer Proportional-Regelung als Aufsteilen der Transportgeraden in Abb. 1b interpretieren.) Definiert man eine kritische Temperatur T_{krit} , oberhalb der Phasenumwandlungen des Reaktionsgemischs, Zersetzungsreaktionen, Werkstoffschädigungen oder sonstige unerwünschte Auswirkungen zu erwarten sind, so erkennt man andererseits, daß diese Grenze auch unter den stabilen Betriebsbedingungen von Abb. 4a überschritten werden kann. Ein deutliches Überschwingen der Temperatur tritt stets dann auf, wenn sich im Reaktor zu Beginn des Übergangsvorgangs eine größere Menge unreaktierter Einsatzstoffe befindet. Das kann u. a. dann der Fall sein, wenn die Reaktion infolge einer zu niedrigen Reaktortemperatur oder einer Katalysatorschädigung nicht wie erwartet angesprochen ist. Diese Problematik wird in Abschnitt 3.1.2 an einem Beispiel ausführlicher untersucht.

An dieser Stelle sei zunächst festgehalten, daß eine Gleichsetzung von Stabilität mit Betriebssicherheit für den kontinuierlichen Rührkessel-Reaktor mit exothermer Reaktion nicht gerechtfertigt ist.

2.2 Batch-Reaktor mit exothermer Reaktion

2.2.1 Verhalten mit Reaktion 0. Ordnung

So verbreitet wie die stationäre Stabilitätsanalyse des kontinuierlichen Rührkessel-Reaktors in der Reaktionstechnik ist die Betrachtung des Verhaltens einer Batch-Reaktion 0. Ordnung in der Sicherheitstechnik. Grundlegende Untersuchungen dieses Reaktionssystems stammen von Semonov [2, 8]. Die in diesen Arbeiten gebräuchliche Beschränkung auf eine Reaktion 0. Ordnung beruht auf der Überlegung, daß für das Anspringen einer exothermen Reaktion der Stoffverbrauch zunächst vernachlässigt werden kann.

Die maßgebenden Modellgleichungen bestehen wiederum aus der Material- und der Energiebilanz. Sie lauten für den Batch-Reaktor:

Materialbilanz:

$$V \frac{dC}{dt} = -\delta V k_0 \exp(-E/(RT)) \quad , \quad (5)$$

Energiebilanz:

$$V \rho c_p \frac{dT}{dt} = UA(T_c - T) + \delta V(-\Delta H_R) k_0 \exp(-E/(RT)) \quad . \quad (6)$$

Im Reaktions-Term ist die Arrheniussche Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit explizit angegeben. Das Kronecker-Symbol δ besagt, daß der Reaktions-Term nur existiert, solange Ausgangsstoff vorhanden ist, d. h.

$$\delta = 1 \text{ für } C > 0 \quad , \quad (7)$$

$$\delta = 0 \text{ für } C \leq 0 \quad .$$

Ergebnisse typischer Modellrechnungen zeigen die Abb. 5 und 9a. Dargestellt sind der Temperaturverlauf über der Zeit bzw. die Trajektorien der Phaseebene in Abhängigkeit der Starttemperatur $T(t=0)$. Am Knickpunkt der Kurven in Abb. 5 ist jeweils der Ausgangsstoff verbraucht, es folgt die Abkühlung auf Kühltemperatur T_C . Für hinreichend hohe Starttemperaturen erfolgt die Abreaktion so schnell, daß während der

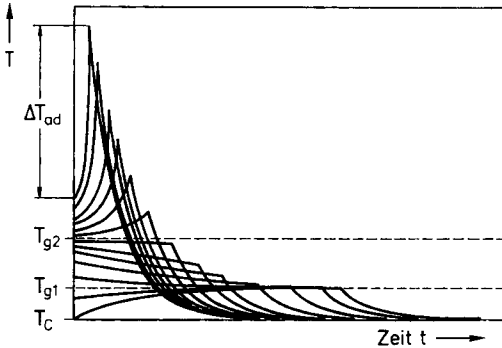


Abb. 5. Temperaturverläufe einer gekühlten Reaktion 0. Ordnung mit endlichem Vorrat an Reaktanden.

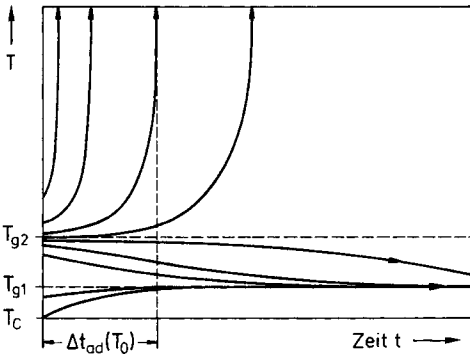


Abb. 6. Temperaturverläufe einer gekühlten Reaktion 0. Ordnung mit sehr großem Vorrat an Reaktanden (sehr große adiabate Temperaturerhöhung).

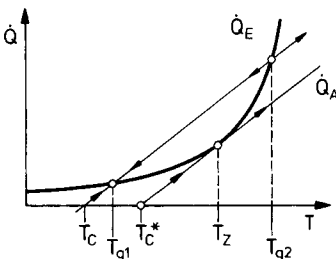


Abb. 7. Semonov-Diagramm für eine exotherme Reaktion 0. Ordnung.

Reaktionsphase die Wärmeabfuhr an die Umgebung gegenüber der Wärmeproduktion vernachlässigt werden kann. Der Temperaturhub der Reaktion nähert sich der adiabaten Temperaturerhöhung

$$\Delta T_{ad} = C_0 (-\Delta H_R) / (\rho c_p) \quad (8)$$

Man erkennt, daß in Abhängigkeit von der Starttemperatur eine kontinuierliche Folge von Übergangsverläufen auftritt. Der stationäre Endzustand ist stets durch $T = T_C$ und $C = 0$ gekennzeichnet. Mehrfache stationäre Zustände mit Zünd- und Löschgrenzen treten nicht auf, das Verhalten des Batch-Reaktors ist stets eindeutig und stabil. Diese Aussage gilt ganz allgemein für alle Batch- und Semibatch-Reaktoren mit beliebiger Reaktion.

2.2.2 Theorie der Wärme-Explosion

In den Abb. 5 und 9a treten zwei ausgezeichnete Starttemperaturen, T_{g1} und T_{g2} auf. Sie grenzen jeweils die Bereiche ein, in denen die Temperatur zunächst ansteigt oder abfällt. Für $T_0 = T_{g1}$ und $T_0 = T_{g2}$ bleibt die Temperatur so lange konstant, bis alle Ausgangsstoffe verbraucht sind. Während dieser Zeit liegt offensichtlich ein vorübergehender Gleichgewichtszustand vor, in dem die durch Reaktion erzeugte Wärmemenge gerade gleich der durch Kühlung abgeführten Wärmemenge ist:

$$\underbrace{U A (T_g - T_C)}_{\dot{Q}_A(T_g)} = \underbrace{V \delta (-\Delta H_R) k_0 \exp(-E/(R T_g))}_{\dot{Q}_E(T_g)} \quad (9)$$

Die möglichen Gleichgewichts-Temperaturen T_g lassen sich anhand von Abb. 7 graphisch bestimmen. Zusätzlich zu den gezeigten Lösungspunkten existiert noch ein weiterer Schnittpunkt bei sehr hohen Temperaturen in einem physikalisch nicht mehr sinnvollen Temperaturbereich.

Betrachtet man eine Reaktion mit wesentlich größerer adiabater Temperaturerhöhung (Abb. 6), so wird der Grenzcharakter von T_{g2} noch deutlicher. Diese Verhältnisse liegen der Theorie der Wärme-Explosion von Semonov zugrunde. In dieser Theorie werden analytische Kriterien angegeben, mit denen sich quasi-adiabate und quasi-isotherme Verhaltensmuster des Prozesses unterscheiden lassen. Gemäß Abb. 7 gibt es eine kritische Kühl- oder Umgebungstemperatur T_C^* , oberhalb der ein vorübergehender Gleichgewichtszustand im sinnvollen Temperaturbereich nicht möglich ist. Für T_C^* gelten offensichtlich die Bedingungen

$$\dot{Q}_A(T_g) = \dot{Q}_E(T_g) \quad ; \quad d\dot{Q}_A/dT_g = d\dot{Q}_E/dT_g \quad (10)$$

Mit Gl. (9) folgt daraus:

$$\ln \left\{ \frac{E}{R T_Z^2} \frac{V}{A} \frac{(-\Delta H_R) k_0 \exp(-E/(R T_Z^2))}{U} \right\} = 0 \quad (11)$$

Gl. (11) ist eine Standardbeziehung für die Auswertung sicherheitstechnischer Messungen zur thermischen Stabilität von Substanzen. In der Darstellung nach Abb. 8a erlaubt sie die Bestimmung der charakteristischen Probengröße, ausgedrückt durch das Verhältnis V/A , als Funktion der Selbstentzündungs-Temperatur T_Z . Aus der Steigung in Abb. 8a läßt sich die Aktivierungsenergie E/R bestimmen. Für Probengrößen $V/(A T_Z^2)$ oberhalb dieser Kurve steigt die Temperatur stets solange an, bis alle Ausgangsstoffe verbraucht sind. Hier liegt der Parameterbereich, für den kein Schnittpunkt zwischen \dot{Q}_A und \dot{Q}_E existiert.

Ein anderer Weg zur Bestimmung der sicherheitstechnischen Kenngrößen von Zersetzungsreaktionen mittels sog. adiabater Warmlagerversuche leitet sich von der adiabaten Energiebilanz (Gl. (6) mit $U A = 0$) ab. Für $\delta = 1$, d. h. unbeschränkte Menge an Ausgangsstoff, und unter vereinfachenden Voraussetzungen für die exponentielle Temperaturabhängigkeit der

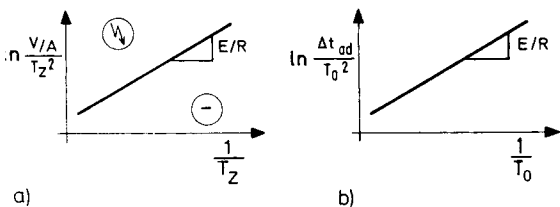


Abb. 8. Diagramme zur Auswertung sicherheitstechnischer Messungen; a) Abhängigkeit der Selbstentzündungs-Temperatur T_Z von der Probengröße V/A , b) adiabate Induktionszeit Δt_{ad} als Funktion der Anfangstemperatur T_0 .

Reaktionsgeschwindigkeit ergibt sich eine analytische Lösung für die adiabate Induktionszeit Δt_{ad} , d. h. der Zeitspanne, nach der (rechnerisch) unendlich hohe Temperaturen erreicht werden (Abb. 6):

$$\Delta t_{ad} = \frac{R T_0^2}{E \Delta T_{ad}} \frac{1}{k_0 \exp\left\{-\frac{E}{R T_0}\right\}} \quad (12)$$

Das Ergebnis erlaubt die Abschätzung der adiabaten Induktionszeiten in Abhängigkeit der Starttemperatur T_0 gemäß Abb. 8b (vgl. dazu [9, 10]).

Liegt die Starttemperatur unter T_{g2} , so nähert sich die Reaktortemperatur asymptotisch an T_{g1} , solange noch Ausgangsstoff vorhanden ist. Liegt die Starttemperatur darüber, so steigt die Reaktortemperatur exponentiell an, bis alle Ausgangsstoffe verbraucht sind. T_{g1} wird deshalb häufig als stabil, T_{g2} als instabil bezeichnet. Diese Bezeichnung ist jedoch irreführend, denn ein Stabilitätsproblem im strengeren Sinn mit mehreren stationären Zuständen und Hysterese zwischen Zünden und Löschen wie beim kontinuierlichen Rührkessel-Reaktor liegt nicht vor.

Für Reaktionen mit sehr großer adiabater Temperaturerhöhung ist die parametrische Empfindlichkeit allerdings so groß, daß T_{g2} den Charakter einer Grenztemperatur hat, oberhalb der die Reaktion unkontrolliert durchgeht (Abb. 6).

2.2.3 Reaktionsordnung größer Null – Parametrische Empfindlichkeit

Solange der Stoffumsatz sehr klein ist, läßt sich das Verhalten aller Reaktionen durch Geschwindigkeitsansätze 0. Ordnung approximieren. Darauf basiert die oben diskutierte Bestimmung sicherheitstechnischer Kennzahlen. Bei größeren Umsätzen spielen die Konzentrationsänderungen hingegen eine Rolle. Dies ist das Arbeitsgebiet der Reaktionstechnik. Das Verhalten von Reaktionen n -ter Ordnung wurde insbesondere im Zusammenhang mit dem stationären Verhalten des Rohrreaktors untersucht. Der stationäre ideale Rohrreaktor läßt sich bekanntlich durch die Modellgleichungen des Batch-Reaktors beschreiben, wenn die Zeit t durch die Verweilzeit z/v ersetzt wird.

Für eine exotherme Reaktion 1. Ordnung zeigt Abb. 9b die Phasenebene und Abb. 10 die Temperatur/Zeit-Verläufe in Abhängigkeit der Kühlintensität N (Gl. (14)). Wie bei der Reaktion 0. Ordnung gibt es einen einzigen stationären Zustand bei $T = T_C$ und $C = 0$.

Deutlich erkennbar sind Bereiche ausgeprägter parametrischer Empfindlichkeit bezüglich der Starttemperatur (Abb. 9b) bzw. der Kühlintensität (Abb. 10). Dieses Problem der parametrischen Empfindlichkeit wurde an entsprechenden Beispielen von Rohrreaktoren ausführlich untersucht. So hat *Barkelew* als erster Kriterien für eine Unterscheidung zwischen empfindlichen und unempfindlichen Betriebsbereichen

angegeben [11]. Er geht von den Bilanzgleichungen des Batch-Reaktors (Gln. (5) und (6)) mit Reaktion n -ter Ordnung aus, d. h. $\delta(C)$ wird ersetzt durch eine Konzentrationsabhängigkeit proportional zu C^n .

Der maximale Temperaturhub der Reaktion

$$\Delta T_{max} = T_{max} - T_C \text{ bzw. } X_{max} = E (T_{max} - T_C) / (R T_C^n) \quad (13)$$

läßt sich gemäß den Abb. 11a und 11b als Funktion der dimensionslosen Reaktionsstärke S und der Kühlintensität N darstellen:

$$S = \frac{(-\Delta H_R) C_0 E}{\rho c_p R T_C^2} ; \quad N = \frac{U A}{\rho c_p V k_0 \exp\left\{-\frac{E}{R T_C}\right\} C_0^{n-1}} \quad (14)$$

Barkelew zeigte, daß alle Kurven nach Abb. 11a eine gemeinsame Einhüllende tangieren (Abb. 11b). Der jeweilige Berührungspunkt trennt die empfindlichen und unempfindlichen Betriebsbereiche voneinander ab.

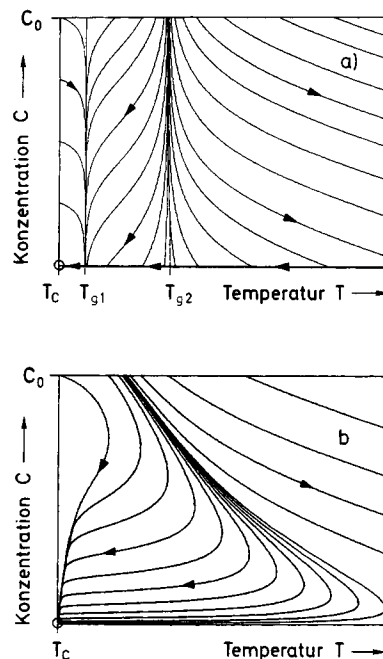


Abb. 9. Zustandsebene mit Trajektorien von exothermen Batch-Reaktionen; a) Reaktion 0. Ordnung, b) Reaktion 1. Ordnung.

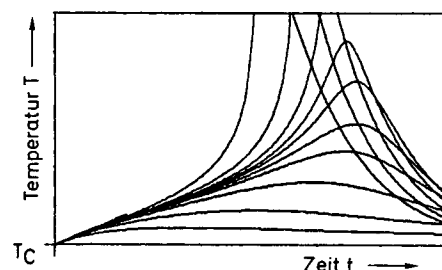


Abb. 10. Parametrische Empfindlichkeit der Temperaturverläufe von Batch-Reaktionen als Funktion der Kühlintensität.

Andere Autoren nehmen die Unterscheidung zwischen empfindlichen und unempfindlichen Betriebsbereichen auch aufgrund der Temperatur/Zeit-Verläufe vor: Ein Betriebsbereich gilt als unempfindlich, solange im ansteigenden Temperaturverlauf kein Wendepunkt auftritt.

Arbeiten zum Problem der parametrischen Empfindlichkeit wurden von *Froment* [12] und *Hlavacek* [13] publiziert.

Für die praktische Beurteilung der Betriebssicherheit hat die Unterscheidung von empfindlichen und unempfindlichen Betriebsbereichen nach den oben zitierten Kriterien nur eine beschränkte Bedeutung erlangt. Das liegt zum einen daran, daß globale Kriterien den Besonderheiten des Einzelfalles nur selten gerecht werden; andererseits lassen sich die vorgeschlagenen Kriterien häufig auch wesentlich schwerer auswerten als die unter 2.2.2 diskutierten Semonovschen Gesetzmäßigkeiten.

Sofern keine unerwünschten Phasenänderungen des Reaktionsgemischs auftreten oder werkstofftechnische Begrenzungen überschritten werden, ist bei einfachen exothermen Reaktionen der Temperaturverlauf der Umsetzung ohne Belang: es entsteht stets das gleiche Endprodukt. Das Problem der Empfindlichkeit stellt sich aber mit ganz anderer Schärfe, wenn komplexe Reaktionen mit unerwünschten Nebenreaktionen betrachtet werden müssen.

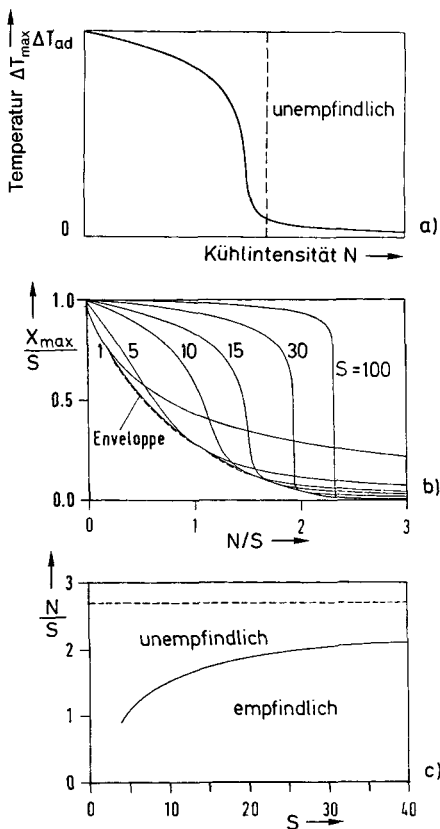


Abb. 11. Parametrische Empfindlichkeit eines Batch-Reaktors bzw. eines idealen Rohrreaktors mit Reaktion 1. Ordnung; a) Empfindlichkeit der maximalen Temperaturerhöhung ΔT_{\max} bezüglich der Kühlintensität N , b) 1. Barkelewches Diagramm: die Empfindlichkeitskurven besitzen eine gemeinsame Enveloppe (Einhüllende), c) 2. Barkelewches Diagramm: Parameter ebene zur Unterscheidung von empfindlichen und unempfindlichen Reaktionsverläufen.

2.2.4 Unerwünschte exotherme Folgereaktionen

Aus dem Spektrum komplexer Reaktionen sind Reaktionen mit stark exothermen Folgeschritten vom Standpunkt der Betriebssicherheit aus am problematischsten. Typische Beispiele sind exotherme Produkt-Zersetzung oder -Polymerisation, Totalverbrennung bei partiellen Oxidationsreaktionen oder Methanisierung bei partiellen Hydrierungen. Abb. 12 zeigt berechnete Temperatur- und Umsatzverläufe für die Reaktion $A \rightarrow B \rightarrow C$ mit konstanter Kühl- und unterschiedlicher

Starttemperatur. Die extreme parametrische Empfindlichkeit erkennt man daran, daß die Unterschiede in der Starttemperatur während des Anspringens der Folgereaktion zeichnerisch nicht mehr aufgelöst werden können.

Trotz ihrer großen praktischen Bedeutung wurde die parametrische Empfindlichkeit exothermer Folgereaktionen im Hinblick auf die sichere Reaktionsführung bisher nur wenig untersucht. Aus Abb. 12 ist ersichtlich, daß sich die Grenze des

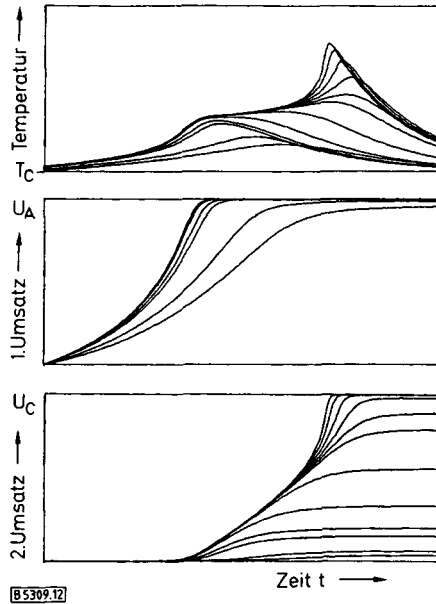


Abb. 12. Synthesereaktion r_1 mit stark exothermer Folgereaktion r_2 : A \rightarrow B \rightarrow C.

sicheren und erwünschten Betriebsbereichs am deutlichsten am Umsatz der unerwünschten Folgereaktion feststellen läßt. Die Messung der Konzentration einer Schlüsselkomponente der Folgereaktion ist daher eine einsichtige und zuverlässige Methode, um zwischen sicherem und unerwünschtem Betrieb zu unterscheiden. Darauf hat u. a. auch *Westerterp* hingewiesen [14]. Scheidet diese Möglichkeit zur Überwachung der Reaktion aus, dann ist man auf indirekte Methoden angewiesen. Eine Möglichkeit zur modellgestützten Analyse des Anspringens von unerwünschten Nebenreaktionen wird in [15] vorgestellt. Inzwischen liegen auch experimentelle Erfahrungen mit diesen Methoden vor [16].

Zusammenfassend sei festgehalten, daß das Betriebsverhalten von Batch-Reaktoren im Gegensatz zum kontinuierlichen Rührkessel-Reaktor stets eindeutig und stabil ist, daß aber die parametrische Empfindlichkeit besonders bei stark exothermen Folgereaktionen die sichere Reaktionsführung empfindlich beeinträchtigen kann. Dabei ist es vom pragmatischen Standpunkt des Betriebsführers gleichgültig, ob ein Durchgehen der Reaktion als Stabilitätsproblem oder als extreme parametrische Empfindlichkeit gedeutet werden muß.

2.3 Rohrreaktoren

Auf die Übereinstimmung der Modellgleichungen des Batch-Reaktors mit den stationären Gleichungen des idealen Rohrreaktors wurde bereits hingewiesen. Für das Auftreten von Instabilitäten mit mehrfachen stationären Zuständen fehlt diesem System eine Rückkopplung, wie sie im kontinuierlichen Rührkessel-Reaktor durch die vollständige Vermischung des Reaktorinhalts mit dem Zulauf bewirkt wird. Reale Rohrreaktoren besitzen solche Rückkopplungen aber in mehr oder weniger großem Umfang, wobei es bei den hier zu diskutie-

renden thermischen Instabilitäten nur auf die Wärme-Rückkopplung ankommt.

Dem Problem der Stabilität von Rohrreaktoren wurden in der Vergangenheit eine große Anzahl reaktionstechnischer Arbeiten gewidmet. Als Ursachen der Wärme-Rückkopplung wurden dabei Wärme-Rückleitung im Reaktionsgemisch oder in der Rohrwand, Wärme-Rückkopplung über ein gegenströmendes Kühlmittel oder das Zulaufgemisch („autotherme Reaktionsführung“) bzw. der Wärmeaustausch von Reaktorzulauf und -ablauf betrachtet. Dabei können unter bestimmten Bedingungen nicht nur mehrfache stationäre Zustände mit Hysterese zwischen Zünden und Löschen, sondern auch Dauerschwingungen, vergleichbar den Grenzzyklus-Schwingungen im kontinuierlichen Rührkessel-Reaktor, auftreten. Für eine genauere Diskussion der Stabilität von Rohrreaktoren sei auf [17–19] verwiesen.

3 Praktische Probleme der sicheren Reaktionsführung

3.1 Rührkessel-Reaktoren

Es wurde bereits vermerkt, daß kontinuierliche Rührkessel-Reaktoren auch an instabilen Betriebspunkten mit entsprechender regelungstechnischer Stabilisierung sicher betrieben werden können. Voraussetzung dafür ist eine direkt wirkende Stellgröße. In der Praxis erfolgt gewöhnlich eine Regelung der Reaktor-Innentemperatur mit der Kühltemperatur als Stellgröße, wobei sich bewährte Konzepte der Kühltemperatur-Führung herausgebildet haben [25]. Größere Schwierigkeiten als im kontinuierlichen Betrieb gibt es mitunter im diskontinuierlichen Betrieb als Batch- oder Semibatch-Reaktor, weil sich unter diesen Bedingungen kein stationärer Zustand einstellen kann.

3.1.1 Geregelte Batch-Reaktoren

Bei technischen Batch-Reaktoren wird meist die Innentemperatur über die Kühltemperatur geregelt. Abb. 13 zeigt typische Temperaturverläufe bei einer einfachen exothermen

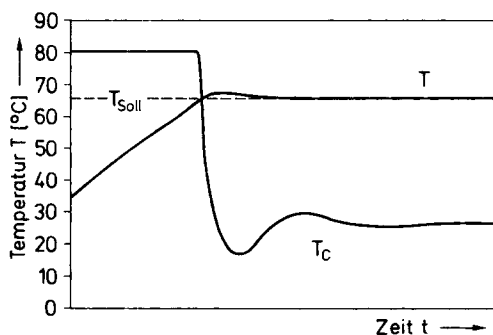


Abb. 13. Batch-Reaktor mit Kühltemperatur-Regelung. Starten der Reaktion durch Aufheizen des Reaktionsgemischs auf Soll-Temperatur.

Reaktion. Der Stellbereich der Manteltemperatur liegt in dem betrachteten Beispiel zwischen ca. 10 °C (Flußwassertemperatur) und 80 °C. Wird die Soll-Temperatur auf 65 °C eingestellt, so muß das Reaktionsgemisch zunächst aufgeheizt werden, d. h. die Manteltemperatur nimmt den Maximalwert an. Obwohl die Kühltemperatur-Regelung sehr schnell reagiert, bewirken unvermeidbare Verzögerungen im Regelsystem beim Anspringen der Reaktion ein gedämpft oszillierendes Einschwingen auf die Soll-Temperatur.

Unter geringfügig schärferen Reaktionsbedingungen (höhere Startkonzentration oder Starttemperatur, schlechterer Wärmedurchgang zum Kühlmittel) ergeben sich die Übergangsverläufe nach Abb. 14. Im Fall 2 gerät die Kühltemperatur bereits vorübergehend an ihren unteren Anschlag, die Kühlwirkung reicht aber noch aus, um die Reaktion zu kontrollieren.

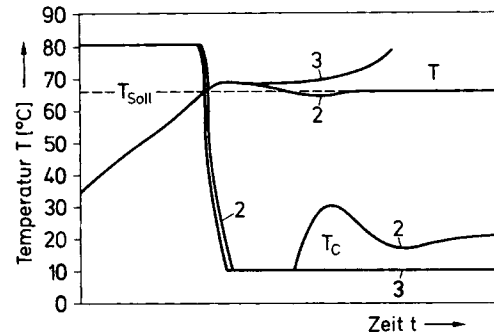


Abb. 14. Batch-Reaktor mit Kühltemperatur-Regelung wie in Abb. 13, jedoch schärferen Reaktionsbedingungen. Im Fall 3 kann die Soll-Temperatur nicht mehr gehalten werden (Kühltemperatur T_C am unteren Anschlag).

Das ist im Fall 3 nicht mehr möglich. Die Kühltemperatur verbleibt an ihrem unteren Anschlag, trotzdem kann die Soll-Temperatur nicht gehalten werden. Die Reaktion beginnt durchzugehen und ist nur noch mit Notmaßnahmen abubrechen.

Die große Menge an unreaktiertem Ausgangsgemisch, die bei reiner Batch-Betriebsweise zu Beginn vorliegt, stellt bei stärker exothermen Reaktionen stets ein latentes Risiko dar. In der Praxis werden solche Reaktionen daher in der Regel nicht im Batch-Rührkessel durchgeführt, sondern in Feed-Batch-Betriebsweise.

3.1.2 Semibatch-Reaktoren

Beim Semibatch- oder Feed-Batch-Betrieb wird nur ein Teil des Reaktionsgemischs zu Anfang vorgelegt, während der andere Teil in der sog. Dosierphase allmählich zugegeben wird. Der Vorteil dieser Betriebsweise liegt darin, daß mit der Zudosiergeschwindigkeit eine weitere Eingriffsgröße vorliegt, mit der die Wärmefreisetzungs-Geschwindigkeit beeinflusst werden kann.

Bei manchen Reaktionen wird ein Teil der Reaktionskomponenten vorgelegt und die übrige(n) Komponente(n) langsam zudosiert. Diese Betriebsweise wurde vor kurzem von *Hugo* und *Steinbach* ausführlich untersucht [20–22]. Sie zeigten, daß bei dieser Betriebsweise stark exotherme Reaktionen immer dann in kritische Bereiche kommen können, wenn die zudosierte Komponente nicht sofort wegreaktiert, sondern sich im Reaktor ansammelt. Ursache der Akkumulation kann neben einer zu schnellen Zudosierung eine zu niedrige Reaktionstemperatur, eine Katalysatorschädigung oder eine sonstige Anspringverzögerung sein.

Die Autoren zeigten außerdem, daß es eine sehr einfache Strategie für diese Art des Semibatch-Betriebs gibt, die unter Verzicht auf eine Regelung der Reaktor-Innentemperatur eine weitgehend isotherme und sichere Betriebsweise erlaubt. Die Verhältnisse sind in Abb. 15 und 16 dargestellt. Betrachtet wird eine exotherme Reaktion nach dem Bruttoschema $A + B \rightarrow \text{Produkte}$. Die Komponente A wird zu Beginn vollständig vorgelegt und auf die konstant gehaltene Manteltemperatur T_C aufgeheizt. Vom Zeitpunkt $t = 0$ ab bis zum Ende der Dosierzeit $t = 1$ wird die Komponente B mit konstantem Volumenstrom zudosiert.

Bei ungünstigen Betriebsbedingungen, z. B. zu niedriger Manteltemperatur T_c oder zu schneller Zudosierung, kommt es zu einer Akkumulation des Stoffes B im Reaktor, bevor die Reaktion infolge Selbstaufheizung anspringt. Die Folge ist ein starkes Überschwingen der Reaktortemperatur (Abb. 15). Bei richtiger Wahl der Betriebsbedingungen (hinreichend hohe Manteltemperatur oder hinreichend niedrige Dosiergeschwindigkeit) stellt sich sehr schnell ein Gleichgewicht zwischen Zulauf und Abreaktion der Komponente B ein: die Konzentration an Stoff B bleibt auf einem niedrigen und zeitlich konstanten Wert, der Stoff A ist ohnehin bis gegen Ende der Dosierzeit in hohem Überschuß vorhanden. Somit bleibt

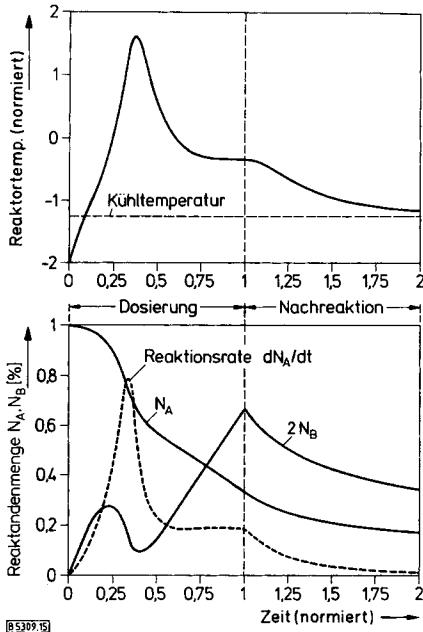


Abb. 15. Semibatch-Reaktor mit exothermer Reaktion und konstanter Kühltemperatur. Temperatur- und Konzentrationsverläufe der Reaktion A (vorgelegt) + B (zudosiert). Die Reaktanden-Akkumulation führt zum vorübergehenden Durchgehen der Temperatur.

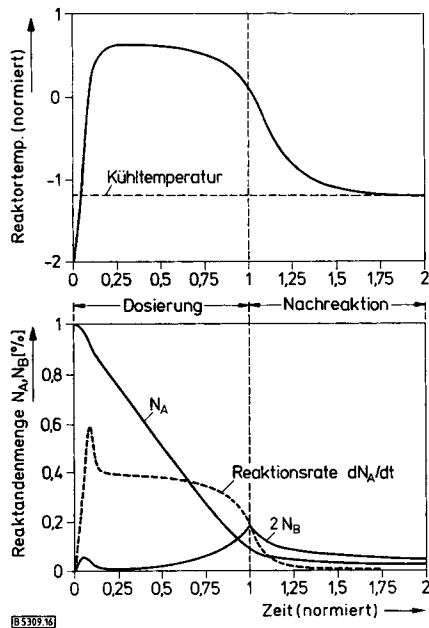


Abb. 16. Semibatch-Reaktor mit exothermer Reaktion: kontrollierte Abreaktion der zudosierten Komponente durch geeignete Wahl von Kühltemperatur bzw. Dosiergeschwindigkeit, nach Hugo und Steinbach [21, 22].

auch die Reaktionsgeschwindigkeit und damit die Wärmeproduktion während der Dosierzeit nahezu konstant. Dies erklärt die Tatsache, daß sich die Reaktortemperatur auch ohne Innentemperatur-Regelung während der Dosierphase auf einen nahezu konstanten Wert einstellt (Abb. 16). Allerdings ist es aus reaktionstechnischen Gründen häufig nicht möglich, bestimmte Ausgangsstoffe zu Beginn vollständig vorzulegen. Das gilt z. B. für solche Polymerisationsreaktionen, bei denen Monomeres und Initiator in konstantem Verhältnis zudosiert werden müssen. Eine übliche Strategie für diese Fälle ist in Abb. 17a dargestellt. Wie im Fall des rei-

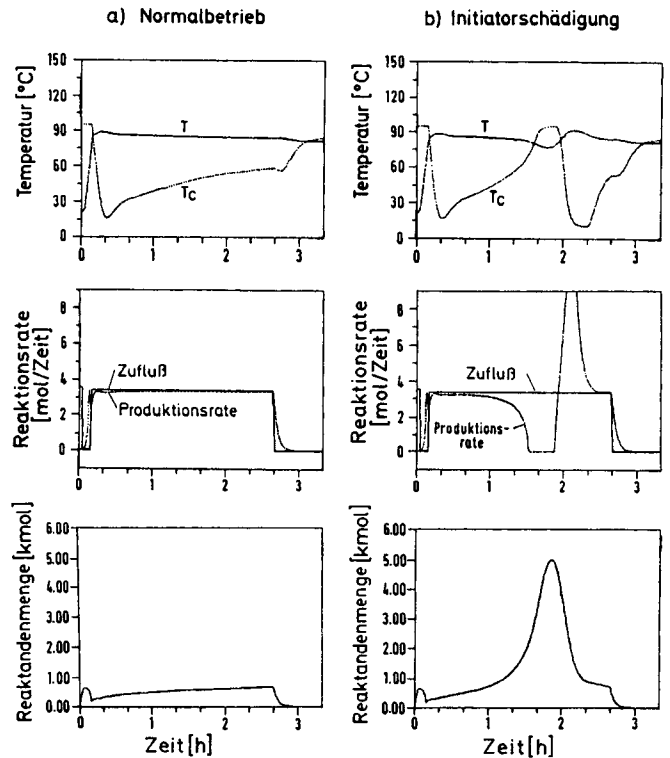


Abb. 17. Semibatch-Reaktor mit gleichzeitiger Dosierung beider Reaktanden; a) Normalbetrieb, b) eine zeitweise Schädigung des Katalysators führt zur Reaktanden-Akkumulation und zum Überschwingen der Reaktortemperatur.

nen Batch-Reaktors (Abschnitt 3.1.1) wird der Reaktor mit Innentemperatur-Regelung betrieben, wobei der Stellbereich der Manteltemperatur hier zwischen ca. 15 und 95 °C liegt. Zu Beginn werden etwa 10% der Einsatzstoffe vorgelegt. Die Reaktion wird ähnlich wie im reinen Batch-Reaktor gestartet. Nachdem sie angesprungen ist, wird der Rest der Einsatzstoffe mit konstanter Geschwindigkeit zudosiert. Während der Dosierphase stellt sich unter normalen Betriebsbedingungen ebenfalls ein Gleichgewicht zwischen Zufluß und Abreaktion ein, so daß die im Reaktor vorhandene Menge an nicht reagiertem Einsatzstoff („Reaktandenmenge“) einen niedrigen und nahezu konstanten Wert annimmt.

Diese Betriebsweise hat zwei kritische Phasen. Die erste betrifft den Zeitpunkt, in dem nach dem Anspringen der Reaktion die kontinuierliche Zudosierung eingeschaltet wird. Abb. 18 zeigt diese Phase in einer Ausschnittvergrößerung aus Abb. 17a. Beginnt man zu früh mit der Zudosierung, so erlischt die noch schwache Reaktion beim Zumischen des kalten Reaktandenstroms. Die kontinuierlich zugeführten Reaktanden können nicht abreaktieren, sondern sammeln sich zunächst im Reaktor an. Springt die Reaktion schließlich an, so führt die akkumulierte Reaktandenmenge zu unkontrolliertem Überschwingen der Temperatur.

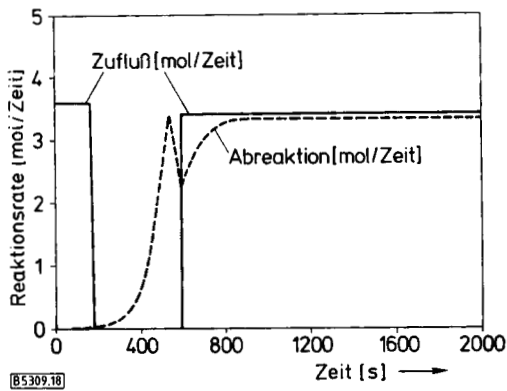


Abb. 18. Ausschnitt aus Abb. 17a: Anspringen der Reaktion in der Vorlage mit anschließendem Beginn der Zudosierung.

Ähnliche Schwierigkeiten können bei einem verspäteten Beginn der Zudosierung auftreten. Das Ausreagieren der vorgelegten Reaktandenmenge alleine führt zu einem Überspringen der Reaktortemperatur, weil die Temperatur-Regelung die Manteltemperatur nach dem Anspringen der Reaktion stark erniedrigt. Werden in dieser Phase starker Kühlung die kalten Reaktanden zugeführt, dann reicht die Wärmeproduktion der bereits wieder schwächeren Reaktion nicht mehr für das Aufheizen des Zulaufs aus. Auch hier bricht die Reaktion zusammen und springt erst nach Anheben der Manteltemperatur und stärkerer Akkumulation der Reaktanden wieder an.

Ein weiterer kritischer Zustand kann auftreten, wenn die Reaktion während der Dosierphase infolge Initiator- bzw. Katalysatorschädigung zusammenbricht. Ein (harmloses) Beispiel der Auswirkungen einer solchen Initiatorschädigung bei einer Polymerisationsreaktion zeigen die Simulationsrechnungen in Abb. 17b. Ab dem Zeitpunkt „1“ wird der Initiator geschädigt und verliert seine Fähigkeit, die Reaktion zu starten. Das Monomere läuft dagegen ungestört weiter. Da die Reaktion zum Erliegen kommt, steigt die Monomerenmenge im Reaktor steil an. Setzt später die Aktivität des Initiators wieder ein, oder wird die Reaktandenkonzentration so groß, daß die Reaktion von selbst anspringt, so kann die plötzlich freigesetzte Wärmemenge unter Umständen von der Kühlung nicht mehr vollständig abgeführt werden. Die Mehrzahl der in den vergangenen Jahren bekannt gewordenen Unglücksfälle als Folge durchgehender Reaktoren sind auf derartige Ursachen zurückzuführen.

Das unterstreicht die Notwendigkeit, Methoden zu entwickeln, mit denen das „Einschlafen“ einer Reaktion und die Gefahr eines späteren Durchgehens schon sehr frühzeitig erkannt wird. Eine direkte Messung der Reaktandenkonzentration ist meist mit einer zu großen Meßzeit behaftet. Andererseits ist es häufig möglich, durch eine globale Wärmebilanzierung des Reaktors die momentane Umsetzungsgeschwindigkeit zu ermitteln. Die Umsetzungsgeschwindigkeit ist die fehlende Größe, um in einer Stoffbilanz die reagierten und die akkumulierten Reaktandenmengen zu bestimmen. Ergebnisse entsprechender Verfahren sind in [23] dargestellt.

3.2 Rohrreaktoren

Im Vergleich zu Rührkessel-Reaktoren ist das Risikopotential von Rohrreaktoren wegen des viel größeren Verhältnisses Kühlfläche zu Reaktionsvolumen naturgemäß geringer. Allerdings kann bei Hochdruckreaktionen die Betriebssicherheit gefährdet sein, wenn durch einen unkontrollierten Temperaturanstieg Werkstoffgrenzwerte überschritten werden. In diesen Fällen ist eine sorgfältige Temperaturüberwachung des

Reaktors erforderlich. Ein Durchgehen des Reaktors kann wegen der starken Druckabhängigkeit von Hochdruckreaktionen durch eine Notentspannung in der Regel schnell abgefangen werden. Rohrreaktoren für Hochdruck-Polyethylen besitzen deshalb ein spezielles Temperaturüberwachungs- und Notentspannungs-System.

3.2.1 Rohrbündel-Festbett-Reaktoren

Die Stabilität von Festbett-Reaktoren ist in den vergangenen Jahren in der Reaktionstechnik häufig diskutiert worden [18, 19]. Im folgenden soll nur auf einige für die sichere Betriebsführung wichtige Aspekte eingegangen werden. Stark exotherme und durchgehgefährdete Reaktionen wie partielle Oxidationsreaktionen werden gewöhnlich in Rohrbündel-Festbett-Reaktoren durchgeführt, weil die Reaktortemperatur in einem engen Bereich gehalten werden muß. Abb. 19 zeigt ein typisches Schema von Reaktor und

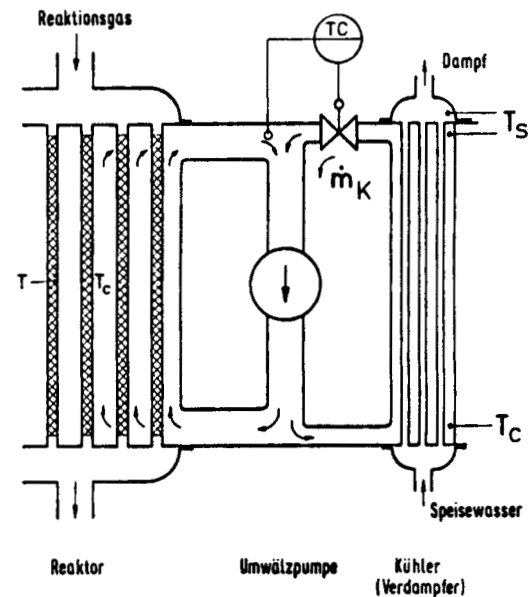


Abb. 19. Gekühlter Rohrbündel-Reaktor.

Kühlkreis. Die Hauptmenge des Wärmeträgers, einer hochsiedenden organischen Flüssigkeit oder einer Salzschnmelze, wird mit einer Umwälzpumpe durch den Mantelraum des Rohrbündel-Reaktors gedrückt. Die aufgenommene Wärmemenge wird zur Erzeugung von Prozeßdampf benutzt, indem ein Teilstrom \dot{m}_K durch den Kühler (Verdampfer) geführt wird. Nimmt man an, daß der Teilstrom dabei von T_C auf eine konstante, nur vom Sattedampfdruck abhängige Temperatur T_s abgekühlt wird, so ist die abgeführte Wärmemenge \dot{Q}_A gegeben durch:

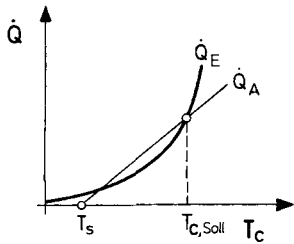
$$\dot{Q}_A = \dot{m}_K c_{pK} (T_C - T_s) \quad (15)$$

Die durch Reaktion freigesetzte Wärmemenge \dot{Q}_E wird in üblicher Weise exponentiell mit der Temperatur ansteigen. Im normalen stationären Betrieb müssen beide Wärmemengen gleich sein. Dabei kann sich bei stark exothermen Reaktionen ein Diagramm nach Abb. 20 ergeben: Der gewünschte Betriebspunkt $T_{C, \text{soil}}$ ist instabil. Allerdings bereitet eine Stabilisierung keinerlei Schwierigkeiten, wenn mit dem gezeigten Regelkreis TC die Kühltemperatur durch Verstellen von \dot{m}_K konstant gehalten wird und somit fest vorgegeben werden kann.

Dieses Beispiel illustriert ebenfalls, daß Instabilität kein Problem für die Betriebssicherheit darstellt, wenn das instabile

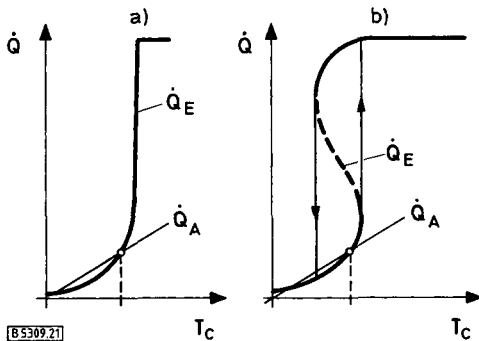
System so träge reagiert, daß es durch eine schnelle Regelung leicht stabilisiert werden kann.

Andererseits ist bekannt, daß auch ein kühltemperatur-geregelter Festbett-Reaktor durchgehen kann. Das liegt an dem in Abschnitt 2.3 diskutierten Einfluß der axialen Wärme-Rückkopplung. Im Gegensatz zum idealen Rohrreaktor nach Abb. 21a ergibt sich für reale Festbett-Reaktoren ein Stabi-litätsdiagramm gemäß Abb. 21b, das in einem bestimmten Be-triebsbereich auch für konstante Kühltemperatur mehrfach stationäre Zustände zuläßt.



[B 5309/20]

Abb. 20. Wärme-Erzeugung \dot{Q}_E und -Abfuhr \dot{Q}_A des gekühlten Rohrbündel-Reaktors über der Kühltemperatur T_C .



[B 5309/21]

Abb. 21. Wärmefreisetzung des gekühlten Rohrbündel-Reaktors mit exothermer (Folge-)Reaktion; a) Rechnung als idealer Rohrreaktor, b) Rechnung als realer Rohrreaktor mit axialer Wärme-Rückkopplung.

Für die Betriebsführung bedeutet das, daß der Sollwert der Kühltemperatur in einem hinreichenden Sicherheitsabstand von der Zündgrenze gehalten werden muß. Bei Rohrbündel-Reaktoren macht das im Gegensatz zu einer Einrohr-Versuchsanlage erfahrungsgemäß Schwierigkeiten, weil die Betriebsbedingungen nie in allen Rohren genau identisch sind. Daher kommt es in der Praxis hin und wieder zum Durchgehen einzelner Rohre oder von Rohrbezirken. Falls dieses Durchgehen nur in einem sehr kleinen Anteil aller Rohre auftritt, kann es für längere Zeit unentdeckt bleiben. Der Katalysator wird dann in diesem Bereich nachhaltig geschädigt. Infolge der direkten Flüssigkeitskühlung halten die Rohre den hohen Katalysatortemperaturen aber in der Regel stand, so daß direkte Auswirkungen auf die Betriebssi-cherheit nicht auftreten.

4 Zusammenfassung und Ausblick

Probleme der sicheren Reaktionsführung chemischer Prozes-se wurden in der Vergangenheit von zwei verschiedenen Rich-tungen aus angegangen. Auf der einen Seite stellte die Sicher-heitstechnik Standard-Meßverfahren zur Verfügung, um sicherheitstechnische Kennzahlen von Substanzen zu bestim-men. Die erhaltenen Kennzahlen gelten aber oft nur für eine genau definierte Testapparatur. Zur Übertragung von der

Testapparatur auf betriebliche Gegebenheiten werden aber durchweg die Extrapolationsgesetze aus der Theorie der Wärme-Explosion verwandt, die nur einen sehr engen Gültig-keitsbereich besitzen. In der Regel sind die Extrapolationen allerdings sehr konservativ.

Auf der anderen Seite war die Reaktionstechnik auf die Er-forschung des Stabilitätsverhaltens einiger idealisierter Reak-tionssysteme konzentriert. Ihre Ergebnisse besitzen zwar große Bedeutung für prinzipielle Fragen von Modellbildung und Systemverhalten, sie hatten aber wenig Einfluß auf die praktischen Probleme der sicheren Reaktionsführung. Auf beiden Gebieten, der Sicherheitstechnik sowie der Reak-tionstechnik, liegen aber mittlerweile hinreichend viele Er-fahrungen vor, um die Aufgabe der sicheren Reaktionsfüh-rung chemischer Umsetzungen gemeinsam weiterzuführen. Hier könnte die Sicherheitstechnik ihren großen experimen-tellen Erfahrungsschatz einbringen, die Reaktionstechnik das theoretische und numerische Instrumentarium der mathema-tischen Modellbildung. Diese Symbiose zu beschleunigen ist ein Anliegen dieses Beitrags.

Eingegangen am 21. März 1986 [B 5309]

Formelzeichen

A	Kühlfläche
C	Konzentration einer Schlüsselkomponente
C_0	Konzentration im Zulauf
C_S	stationäre Konzentration
E	Aktivierungsenergie
$(-\Delta H_R)$	Reaktionsenthalpie
\dot{m}_K	Kühlmitteldurchsatz
N	Kühlintensität
N_i	Masse des Reaktanden i
\dot{Q}_A	Wärme-Abfuhrungsgerade
\dot{Q}_E	Wärme-Erzeugungskurve
R	allgemeine Gaskonstante
S	Reaktionskennzahl
T	Temperatur
T_{krit}	kritische Temperatur
T_C	Kühltemperatur
T_C^*	kritische Kühltemperatur
T_g	Gleichgewichts-Temperatur
T_{max}	Maximaltemperatur
T_0	Zulauf- bzw. Starttemperatur
T_s	stationäre Temperatur
T_S	Sattdampf-Temperatur
T_{Soll}	Soll-Temperatur
T_Z	Zündtemperatur
ΔT_{ad}	adiabate Temperaturerhöhung
U	Wärmedurchgangszahl
U	Umsatz der Komponente i
V	Reaktionsvolumen
X_{max}	maximaler dimensionsloser Temperaturhub
c_p	spezifische Wärme des Reaktionsgemisches
c_{pK}	spezifische Wärme des Kühlmittels
k_0	präexponentieller Faktor
\dot{m}_K	Massenstrom des Kühlmittels
q	Volumenzustrom
r	Reaktionsgeschwindigkeit
t	Zeit
Δt_{ad}	adiabate Induktionszeit
z/v	Verweilzeit (z Rohrlänge, v Geschwindigkeit)
δ	Kroneckersche Delta-Funktion
ρ	Dichte

Literatur

- [1] Frank-Kamenetzki, D. A.: Stoff- und Wärmeübertragung in der chemischen Kinetik, Springer-Verlag, Berlin 1959.

- [2] *Semonov, N. N.*: Einige Probleme der chemischen Kinetik und Reaktionsfähigkeit, Akademie-Verlag, Berlin 1961.
- [3] *Gray, P.; Lee, P. R.*: Oxid. Combust. Rev. 2 (1967) S. 1/183.
- [4] *Uppal, A.; Ray, W. H.; Poore, A. B.*: Chem. Eng. Sci. 29 (1974) S. 967/985.
- [5] *Uppal, A.; Ray, W. H.; Poore, A. B.*: Chem. Eng. Sci. 31 (1976) S. 205/214.
- [6] *Vaganov, D. A.; Samoilenko, N. G.; Abramov, V. G.*: Chem. Eng. Sci. 33 (1978) S. 1133/1140.
- [7] *Aris, R.; Amundson, N. R.*: Chem. Eng. Sci. 7 (1985) S. 121/147.
- [8] *Semonov, N. N.*: Z. Phys. 48 (1928) S. 571/582.
- [9] *Greuer, T.*: Chem.-Ing.-Tech. 47 (1975) S. 230/236.
- [10] *Berthold, W.; Heckle, M.; Lüdecke, H. J.; Zieger, A.*: Chem.-Ing.-Tech. 47 (1975) S. 368/373.
- [11] *Barkelw, C. H.*: Chem. Eng. Progr., Symp. Ser. 55 (1959) S. 37/46.
- [12] *Froment, G. F.*: Front. Chem. React. Eng. 1 (1984) S. 12/38.
- [13] *Hlavacek, V.*: Ind. Eng. Chem. 62 (1970) S. 8/26.
- [14] *Westerterp, K. R.; Overtoom, R. R. M.*: Chem. Eng. Sci. 40 (1985) S. 155/165.
- [15] *Schuler, H.*: Regelungstechnik 32 (1984) S. 190/200 u. S. 234/237.
- [16] *King, R.; Gilles, E. D.*: Dechema-Monogr. 100 (1985) S. 149/171.
- [17] *Jensen, K. F.; Ray, W. H.*: Chem. Eng. Sci. 37 (1982) S. 199/222.
- [18] *Eigenberger, G.*: Chem.-Ing.-Tech. 50 (1978) S. 924/933.
- [19] *Gilles, E. D.; Eigenberger, G.*: Dechema-Monogr. 94 (1983) S. 281/311.
- [20] *Hugo, P.*: Chem.-Ing.-Tech. 53 (1981) S. 107/109.
- [21] *Hugo, P.; Steinbach, J.*: Chem.-Ing.-Tech. 57 (1985) S. 780/782.
- [22] *Steinbach, J.*: Dissertation, TU Berlin 1985.
- [23] *Schuler, H.*: GMR-Bericht Nr. 9 (1985) S. 37/51.
- [24] *Brötz, W.; Schönbacher, A.*: Technische Chemie I, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim 1982, Kap. 4. 2. 1.
- [25] *Ankel, Th.*: Regelung von Reaktoren, in: Messen, Steuern und Regeln in der Chemischen Technik (*Hengstenberg, J.; Sturm, B.; Winkler, O.*, Hrsg.), Springer-Verlag, Berlin 1981, 3. Aufl., Band III, S. 378 ff.

Buchbesprechungen

The Kinetics of Industrial Crystallization. Von *J. Nývlt, O. Söhnel, M. Matuchová* und *M. Broul*. Elsevier Science Publishers, Amsterdam – New York 1985. 350 S., zahlr. Abb. u. Tab., geb., Dfl. 175,00.

In der vorliegenden Monographie einer bekannten tschechoslowakischen Autorengruppe aus Prag und Ústí nad Labem wird erstmalig umfassend der Kenntnisstand auf dem Gebiet der Kinetik von Lösungs-Kristallisationen dargestellt. Insofern bietet dieses Buch eine notwendige Ergänzung zu den eingeführten Monographien von *Matz, G.*, Kristallisation, Springer, Berlin 1969, *Randolph, A. D. und Larson, M. A.*, Theory of Particulate Processes, Academic Press, New York 1971, *Mullin, J. W.*, Crystallization, Butterworths, London 1972, *Nývlt, J.*, Industrial Crystallization, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim 1982, *Jančić, S. J. und Grootsholten, P. A. M.*, Industrial Crystallization, Delft University Press, Delft 1984.

Das Buch ist in die folgenden Abschnitte gegliedert: 1. Einleitung (6 S.), 2. Treibende Kraft der Kristallisation (18 S.), 3. Keimbildung (114 S.), 4. Kristallwachstum (65 S.), 5. Ermittlung der Kristallisationskinetik aus Modellexperimenten (69 S.), 6. Kinetik der Fällung (27 S.), 7. Prozesse zur Beeinflussung der Korngrößenverteilung (17 S.), 8. Literaturverzeichnis und Sach-Index (24 S.). Das Schwergewicht des Buches liegt also auf der kinetischen Modellierung von Keimbildung und Kristallwachstum für Lösungs-Kristallisatoren. Die grundlegenden Phänomene werden ausführlich theoretisch behandelt.

Die tabellarische Zusammenstellung von wichtigen kinetischen Daten zur Keimbildung (S. 52 ff) und zum Kristallwachstum (S. 206 ff) nimmt breiten Raum ein. Diese Werte waren bisher in der Literatur nur verstreut aufzufinden; es ist daher ein Verdienst der Autoren, für eine Zusammenführung der Daten aus verschiedenen Quellen und eine Vereinheitlichung gesorgt zu haben.

Die Messung kinetischer Parameter aus Modellexperimenten wird ebenso ausführlich beschrieben wie die Auswertung und Interpretation der Daten. Die Bedeutung der Kristallisations-Kinetik für die Auslegung von technischen Kristallisatoren wird immer wieder hervorgehoben.

Trotz einiger Schwächen (zum Teil bereits veraltetes Literaturverzeichnis, Symbolverzeichnis und zahlreiche graphische Darstellungen ohne Angabe von Einheiten) kann das Buch allen an kristallisations-kinetischen Problemen interessierten Fachleuten aus Hochschule und Industrie zur Anschaffung empfohlen werden.

[BB 2548] *H.-P. Wirges*, Krefeld-Uerdingen

Heterogeneous Reactions: Analysis, Examples, and Reactor Design. Vol. 1: Gas-Solid and Solid-Solid Reactions, Vol. 2: Fluid-Fluid-Solid Reactions. Von *L. K. Doraiswamy* und *M. M. Sharma*. John Wiley and Sons, New York 1984. Vol. 1: XXXI, 538 S., zahlr. Abb. u. Tab., £ 80,95; Vol. 2: XXIV, 374 S., zahlr. Abb. u. Tab., £ 72,50.

Diese beiden Bände behandeln eine große Vielfalt von verschiedenen physikalisch-chemischen Systemen und Problemen im Bereich der chemischen Reaktionstechnik. Sehr wertvoll für das Verständnis sind dabei die sehr vielen ausgearbeiteten Beispiele sowohl im Labor- als auch im industriellen Maßstab. Auch die außerordentlich vielen Abbildungen und Diagramme sind sehr illustrativ. Dadurch sind beide Bände gut lesbar – auch ohne große Vorkenntnisse auf dem Gebiet.

Der erste Band behandelt hauptsächlich heterogen-katalytische Gas/Feststoff-Reaktionen (17 Kapitel). Ein Kapitel behandelt die Immobilisierung von Enzymen, zwei Kapitel befassen sich mit nicht-katalytischen Gas/Feststoff-Reaktionen und das abschließende Kapitel behandelt die gar nicht so unwichtigen Fest/Fest-Reaktionen. Die Beschreibung des Zusammenspiels von Stofftransport und Reaktion nimmt breiten Raum ein.

Der zweite Band behandelt den Stofftransport mit chemischer Reaktion in Gas/Flüssigkeits- und Flüssig/Flüssig-Systemen. Ebenso werden diskutiert: Reaktionen in beiden Flüssig-Phasen, Desorption mit Reaktion, Fest/Flüssig-Reaktionen, Fluid/Fluid/Feststoff-Reaktionen und Fluid/Fluid-Systeme mit festen Katalysator-Partikeln. Ein abschließendes Kapitel behandelt die verschiedenen Typen von Kontaktapparaten. Sehr viele Arbeiten von *Sharma* sind in diesem Band eingearbeitet.

Wenn man Nachteile des vorliegenden Werkes nennen soll, dann ist es die Verwendung von c. g. s.- anstelle von S. I.-Einheiten und der relativ hohe Preis. Deshalb wird es auch wohl als Standard-Lehrbuch für Studenten nicht in Frage kommen, obwohl es eine gute Einführung in die Reaktormodellierung darstellt.

Beide Bände (sie können auch separat benutzt werden) dürfen sicher in keiner technisch-chemischen Bibliothek fehlen. Sie stellen für den Lehrer und Forscher an den Hochschulen ebenso wie für den Anwender in der chemischen Industrie eine wertvolle Ergänzung und Hilfe dar.

[BB 2545] *G. Emig*, Erlangen