

REAKTIONS KINETISCHE UNTERSUCHUNG UND MATHEMATISCHE MODELLIERUNG EINER FOTOCHLORIERUNGSREAKTION

R. THIELE, G. WEICKERT, K. HERTWIG und H. VOSS

Ingenieurhochschule Köthen, DDR

Eingegangen am 12. Juni 1978

Bei der Auswahl und Dimensionierung von fotochemischen Versuchsreaktoren sind übersichtliche strömungs- und strahlungstechnische Bedingungen zu gewährleisten und das Emissionspektrum des Strahlers, das Durchlässigkeitsverhalten des Reaktormaterials und das Absorptionsspektrum des Reaktionsgemisches zu berücksichtigen. Die Untersuchung der Reaktionskinetik der Fotochlorierung von Benzol-Maleinsäureanhydrid-Mischungen erfolgt im Rührreaktor bei diskontinuierlicher und halbkontinuierlicher Reaktionsführung mit Quecksilberhochdruckstrahlern. Das entwickelte kinetische Modell erlaubt eine Maßstabsübertragung für stark veränderte Betriebsbedingungen.

Bei Fotoreaktoren überlagern sich den Konzentrations- und Temperaturfeldern Lichtintensitätsprofile. Da die Lichtintensität beim Durchgang durch das lichtabsorbierende Reaktionsmedium geschwächt wird und die Stoffänderungsgeschwindigkeit mindestens einer Komponente eine Funktion der Lichtintensität ist, treten im allgemeinen bei Fotoreaktoren beträchtliche Gradienten der Reaktionsgeschwindigkeiten auf. Bei der Untersuchung der Reaktionskinetik ist man bestrebt, diese Gradienten auszuschalten oder durch eine geeignete Mittelwertbildung zu berücksichtigen, um den meßtechnischen und numerischen Aufwand in vertretbaren Grenzen zu halten.

Strahlungstechnische Dimensionierung des Versuchsreaktors

Abb. 1 zeigt ein Schema des Tauchlampenprinzips, das sich für kinetische Experimente bei Fotoreaktionen bewährt hat^{1,2}. Bei der Dimensionierung des Versuchsreaktors sind folgende Gesichtspunkte zu berücksichtigen:

1. Abbau von Konzentrationsgradienten durch intensive Durchmischung; 2. Isotherme Versuchsbedingungen; 3. Übersichtliche Strahlungsverhältnisse. Der in Abb. 2 dargestellte Versuchsreaktor mit einem effektiven Reaktionsvolumen von 1 dm³ erfüllt diese Forderungen. Eine auf der Kühlwasserseite der Innenkühlung angebrachte lichtundurchlässige Schicht, die keiner thermischen Belastung ausgesetzt ist, begrenzt die Strahlungszone. Die Chlorzuführung in den Reaktionsraum wird durch

ein lichtundurchlässiges Tauchrohr realisiert. Die an der Reaktoraußenwand angebrachte optische Zusatzeinrichtung erlaubt die Kontrolle der Durchlässigkeit der Reaktionsmischung für λ 436 nm und damit die experimentelle Überprüfung der optischen Dictheit des Reaktionssystems, da alle anderen reaktionswirksamen Spektrallinien des als Lichtquelle verwendeten Quecksilberhochdruckstrahlers 125 W besser absorbiert werden. Die Auswertung der Versuche erfolgt mit einer radial

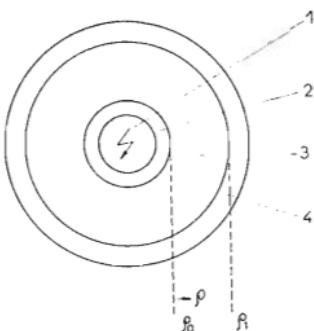


ABB. 1

Querschnitt des Fotoreaktors (schematisch)

1 Brenner, 2 inneres KühlSystem, 3 Reaktionsgemisch, 4 äußeres KühlSystem.

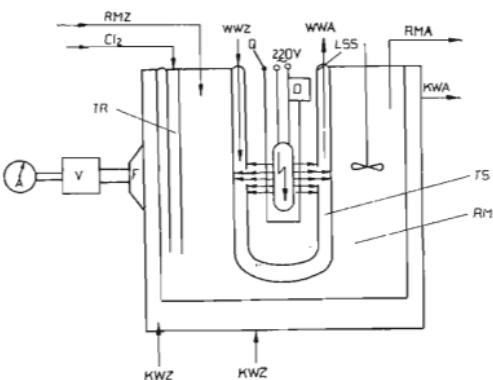


ABB. 2

Versuchsreaktor

A Ampermeter (mA), Cl_2 Chlorzuspeisung von Dosiereinrichtung, D Drossel für Hg-HD-Lampe, WWZ Warmwasserzulauf, WWA Warmwasserablauf, KWZ Kühlwasserzulauf, KWA Kühlwasserablauf, LSS Lichtundurchlässige Schicht, Q Quarzglasschutzmantel, RMZ Reaktionsmischungszulauf, RMA Reaktionsmischungsablauf, TR Tauchrohr für Chloreinspeisung, TS Tauchschaft, RM Reaktionsmischung, V Verstärker, F Fotoelement.

gemittelten Stoffänderungsgeschwindigkeit

$$\bar{R}_j = \left(2/(\varrho_1^2 - \varrho_0^2)\right) \int_{\varrho_0}^{\varrho_1} R_j(\varrho) \varrho \, d\varrho \quad (1)$$

nach den Stoffbilanzen

$$dn_j/dt = \dot{n}_j^0 - \dot{n}_j + \bar{R}_j V_R ; \quad j = 1, \dots, s . \quad (2)$$

Die lokale Stoffänderungsgeschwindigkeit setzt sich additiv aus den Molzahländerungen in der Fotoreaktion und in simultan ablaufenden Dunkelreaktionen zusammen

$$R_j = v_j^* r^* + \sum_{i=1}^m v_{ij} r_i . \quad (3)$$

Bei Gültigkeit des Lambert-Beerschen Absorptionsgesetzes ist die lokale Reaktionsgeschwindigkeit der Fotoreaktion $r^*(\varrho)$ bei polychromatischem Licht und Mehrkomponentenabsorption durch

$$r^*(\varrho) = \sum_{\lambda} \left[\varphi_{\lambda} \frac{\dot{Q}_{0,\lambda}}{2\pi L \varrho} \frac{\varepsilon_{k,\lambda} c_k}{\sum_j \varepsilon_{j,\lambda} c_j} \sum_j \varepsilon_{j,\lambda} c_j \exp \left(- \int_{\varrho_0}^{\varrho} \varepsilon_{j,\lambda} c_j \, d\varrho \right) \right] \quad (4)$$

und der radiale Mittelwert durch

$$\bar{r}^* = \frac{\dot{Q}_0}{V_R} \sum_{\lambda} \left\{ \dot{Q}_{\lambda, \text{rel}}^0 \frac{\varepsilon_{k,\lambda} c_k}{\sum_j \varepsilon_{j,\lambda} c_j} [1 - \exp(-\sum_j \varepsilon_{j,\lambda} (\varrho_1 - \varrho_0))] \varphi_{\lambda} \right\} \quad (5)$$

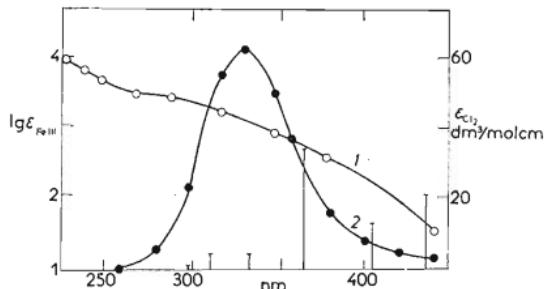


ABB. 3

Absorptions- und Emissionsspektren

○ Absorptionsspektrum des Eisen-III-oxalat-Komplexes; ● Absorptionsspektrum des Chlors;
|| Linienemissionsspektrum der Quecksilberhochdrucklampe.

mit

$$\dot{Q}_{\lambda,\text{rel}} = \dot{Q}_\lambda / \sum_{\lambda} \dot{Q}_\lambda$$

gegeben. Quecksilberhochdruckstrahler sind Emitter mit diskretem polychromatischem Spektrum, das in Abb. 3 mit dem Absorptionsspektrum des Chlors verglichen ist. Aus Abb. 3 geht hervor, daß die wesentlichen Emissionslinien des Strahlers im Hauptabsorptionsgebiet des Chlors liegen. Das ebenfalls eingezeichnete Spektrum des Eisen-III-oxalat-Komplexes läßt erkennen, daß dessen fotochemische Zersetzung als einfache übersichtlich ablaufende Modellreaktion mit bekannten Quantenausbeuten als Funktion der Wellenlänge³ zur Bestimmung des wirksamen Quantenstromes der Fotochlorierung geeignet ist. Über Untersuchungen zur Aktinometrie des Eisen-III-oxalat-Komplexes berichtet die Arbeit⁴. Der Anteil der Spektralverteilung des Quecksilberhochdruckstrahlers im Absorptionsgebiet des Chlors beträgt nach spektralen Messungen

$$\frac{\sum_{\lambda=290}^{480\text{nm}} \dot{Q}_{\text{rel},\lambda}^E}{\sum_{\lambda=290}^{600\text{nm}} \dot{Q}_{\text{rel},\lambda}^E} = 0,6124. \quad (6)$$

Der Fehler, der bei der Bestimmung des für die Fotochlorierung wirksamen Quantenstromes über die Aktinometrie des Eisen-III-oxalat-Komplexes auftritt, ist kleiner als 5%. Abb. 4 zeigt einige Zerfallskurven des Eisen-III-oxalat-Komplexes bei verschiedenen ausgebildeten Strahlungslängen. Die Neigung der bei optisch

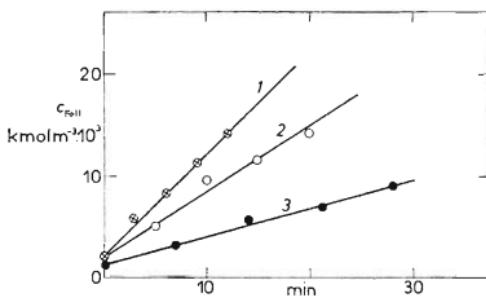


ABB. 4

Diskontinuierlicher fotochemischer Zerfall des Eisen-III-oxalat-Komplexes

- 10 mm Einstrahlung, $\dot{Q}_0 = 0,0162 \text{ E/h}$, ○ 20 mm Einstrahlung, $\dot{Q}_0 = 0,0335$; ⊗ 30 mm Einstrahlung, $\dot{Q}_0 = 0,0533$. (1 E = 1 Einstein = 1 mol Quanten).

dichten Bedingungen erhaltenen Geraden ist proportional der Strahlungslänge, was für die Homogenität des Strahlers spricht (Abb. 5).

Besondere Aufmerksamkeit ist der Auswahl der Glassorte für den Tauchschatz des Strahlers und der richtigen Bemessung der Reaktionsschichtdicke zu widmen. Abb. 6 zeigt die Schwächungskoeffizienten verschiedener Glassorten als Funktion der Wellenlänge, Abb. 7 die nach

$$\mathfrak{I} = \sum_{\lambda} Q_{rel,\lambda}^0 \exp(-\mu_G d_G) \quad (7)$$

ermittelte polychromatische Durchlässigkeit der Gläser. Die Summation wurde dabei nur über den Wellenlängenbereich der Chlorabsorption geführt. Unter Berücksichtigung der Verarbeitbarkeit der Gläser ist vor allem Rasothermglass für Fotochlorierungen gut geeignet. Abb. 8 stellt die für optische Dictheit ($\vartheta_{\lambda} = 0,05$) erforderliche Mindestdicke der Reaktionsschicht als Funktion der Wellenlänge dar. Das Minimum der Kurven tritt beim Absorptionsmaximum des Chlors nach Abb. 3 auf. Entsprechende Berechnungen der für optische Dictheit erforderlichen Reaktionsschichtdicke für polychromatische Bedingungen ergeben, daß bei Schichtdicken von 0,02 m Chlorlösungen bei Konzentrationen größer als $0,1 \text{ kmol m}^{-3}$ optisch dicht sind ($\mathfrak{I} < 0,05$).

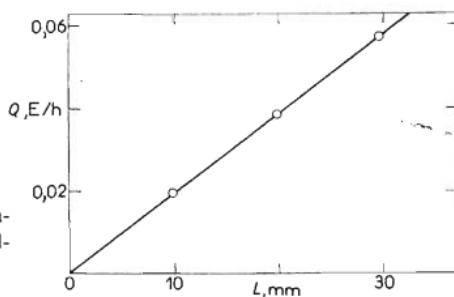


ABB. 5

Quantenstrom als Funktion der Einstrahlungslänge (eingezzeichnete Punkte: Mittelwerte aus je 5 Messungen).

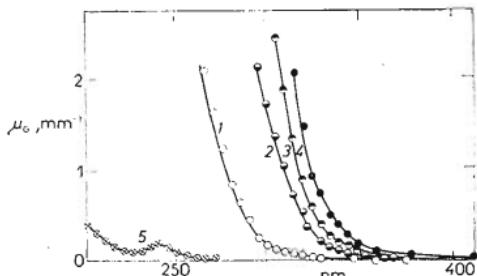


ABB. 6

Schwächungskoeffizienten verschiedener Glassorten als Funktion der Wellenlänge
 ⊗ Quarz, ♦ Rasotherm, ○ Uviol, ◉ Jenauer Geräteglas, ● Jenauer Duranglas.

Abb. 9 demonstriert das Einbrennverhalten eines Quecksilberhochdruckstrahlers. Nach ca. 250 s Einbrennzeit zeigt der Strahler eine über einen langen Zeitraum nahezu konstante Leistung W .

Analytik des Reaktionsgemisches. Nach⁵ entstehen bei der Fotochlorierung von Benzol-Maleinsäureanhydrid-Mischungen Phenylchlorbernsteinsäureanhydrid, im folgenden P_1 genannt, und Pentachlorcyclohexylphenylchlorbernsteinsäureanhydrid, im weiteren mit P_2 bezeichnet. Bei Gegenwart von Maleinsäureanhydrid treten keine Chlorierungsprodukte des Benzols in merklichen Mengen auf. Zur analytischen Bestimmung des Gemisches wurde folgender Weg gewählt: Die Chlorbestimmung erfolgte durch Einbringen von 1 bis 2 cm³ Probe in 0,5N KJ-Lösung und Rücktitration mit Natriumthiosulfat. Bei den Versuchen im optisch durchlässigen Bereich entsteht Chlorwasserstoff in merkbaren Mengen, der in wäßriger NaOH absorbiert und durch Titration bestimmt wurde. Maleinsäureanhydrid und P_1 konnten mit einer selbst entwickelten Methode gaschromatographisch simultan bestimmt werden. Die Trennung erfolgte mit einem Giedgaschromatographen GCHF unter Verwendung von 4 m-Edelstahlsäulen mit 3 mm Durchmesser.

Die näheren Bedingungen gehen aus Tabelle I hervor. Erschwerend wirkte sich das Verdampfungsverhalten der Komponente P_2 auf die Trennung aus. Diese Verbindung besitzt keinen definierten Schmelz- und Siedepunkt und lässt sich selbst bei einem Druck von weniger als $2 \cdot 10^{-3}$ bar nicht unzersetzt destillieren. Infolgedessen erscheint die Komponente P_1 als aufgesetztes Peak, das heißt, die analytische Genauigkeit ist bei kleinen P_1 -Konzentrationen gering. Die Auswertung der Peaks erfolgte über Eichkurven und über den Direktvergleich der Peakhöhen.

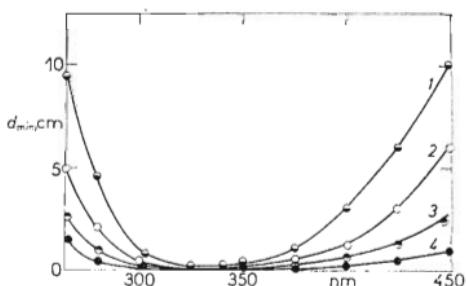


ABB. 7

Polychromatische Durchlässigkeit verschiedener Glassorten als Funktion der Wellenlänge im Bereich 297 nm < λ < 436 nm (reaktionswirksames Spektrum)

1 Quarzglas, 2 Uviolglas, 3 Rasothermglas,
4 Jenaer Geräteglas, 5 Jenaer Duranglas.

ABB. 8

Für optische Dictheit erforderliche Mindestschichtdicken d_{min} als Funktion der Wellenlänge

$$1 c_{Cl_2} = 0,1 \text{ mol/dm}^3, 2 c_{Cl_2} = 0,2 \text{ mol/dm}^3, 3 c_{Cl_2} = 0,5 \text{ mol/dm}^3, 4 c_{Cl_2} = 1,0 \text{ mol/dm}^3.$$

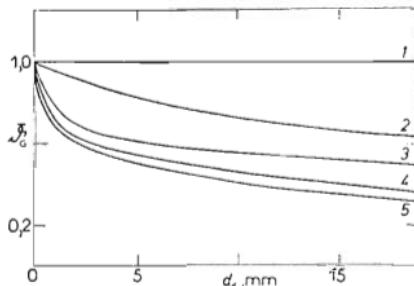


TABELLE I

Gaschromatographische Bestimmung von Maleinsäureanhydrid und dem Produkt P₁

Säulenfüllung	5% Polyäthylenglykol 20 000
	0,5% Triäthanolamin auf Porolith
	(0,2–0,25 mm)
Säulentemperatur	210–240°C
Verdampfertemperatur	230–270°C
Trägergas	H ₂ (5 dm ³ /h)
Detektor	WLD (280 mA)
Einspritzmenge	5 · 10 ⁻³ –20 · 10 ⁻³ cm ³
Analysedauer	20–30 min

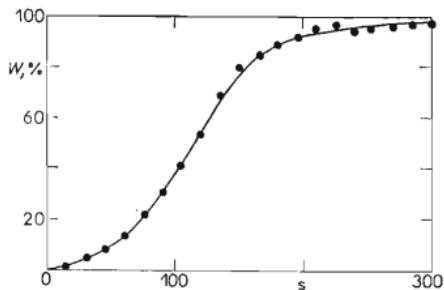


ABB. 9
Einbrennverhalten der Quecksilberhochdrucklampe

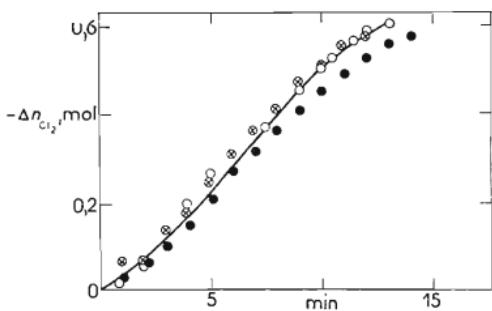


ABB. 10
Diskontinuierliche Fotochlorierung (Sauerstoffeinfluß), T = 50°C, Q₀ = 0,2425 mE/min
 ● c_{CCl₄}⁰, mol/dm³ Bemerkungen, ● 0,53 ohne Vorbehandlung, ○ 0,54 mit O₂ gesättigt,
 × 0,523 mit N₂ gespült.

von Analysen- und Testproben. Folgende Genauigkeiten wurden erzielt: Maleinsäureanhydrid $0,8 \dots 0,4 \text{ kmol m}^{-3}$: $\pm 6\%$, $P_1 0,2 \dots 0,6 \text{ kmol m}^{-3}$: $\pm 10\%$. Versuche zur analytischen Bestimmung der Komponente P_2 blieben erfolglos. Die Beobachtungen deuten darauf hin, daß es sich bei dieser Komponente um ein Stoffgemisch handelt. Eventuelle Nebenprodukte werden im folgenden der Stoffgruppe P_2 zugeordnet.

Versuchsstrategie und experimentelle Ergebnisse

Aus Gründen der Analysengenauigkeit und des rechentechnischen Aufwandes wurde folgende Versuchsstrategie gewählt: 1. Diskontinuierliche Versuche bei kleinen Quantenströmen im optisch dichten Bereich. Bei diesen Versuchen wurde der Chlorkonzentrationsverlauf als Funktion der Zeit gemessen. Abb. 10 zeigt, daß Sauerstoff

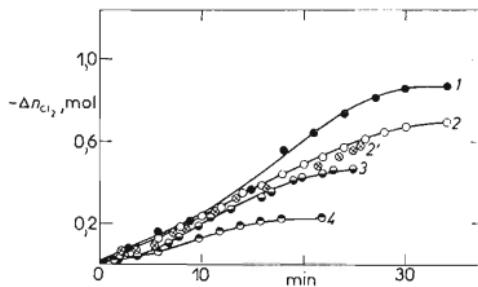


ABB. 11

Diskontinuierliche Fotochlorierung (Anfangskonzentrationseinfluß), $Q_0 = 0,2425 \text{ mE/min}$
 $c_{\text{Cl}_2} = 0,21 \text{ mol/dm}^3$, $T = 30,2^\circ\text{C}$; $\bullet 0,43, 30,2$; $\circ 0,565, 30,3$; $\square 0,64, 29,8$; $\blacksquare 0,795, 30,2$.

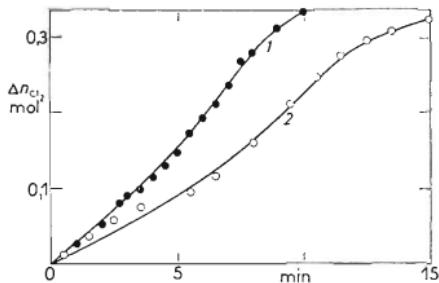


ABB. 12

Diskontinuierliche Fotochlorierung (Quantenstromeinfluß), $T = 30^\circ\text{C}$
 $c_{\text{Cl}_2} = 0,3325 \text{ mol/dm}^3$, $Q_0 = 0,243 \text{ E/min}$; $\circ 0,30, 0,196$.

keinen wesentlichen Einfluß auf den Reaktionsablauf hat. Nach Abb. 11, 12 und 13 hängen die Kurvenverläufe stark von der Chloranfangskonzentration, der Temperatur und vom eingestrahlten Quantenstrom ab. Typisch ist der S-förmige Kurvenverlauf. 2. Halbkontinuierliche Versuche mit Quantenstromüberschüß im optisch durchlässigen Gebiet. Unter diesen Bedingungen treten große Konzentrationsänderungen der Komponente P_1 auf und diese Komponente ist entsprechend genau bestimmbar. Der hohe Quantenstrom bewirkte die sofortige Umsetzung des eingespeisten Chlors. Für das Chlor gilt die Stoffbilanz

$$-\dot{n}_{\text{Cl}_2}^0/V_R = R_{\text{Cl}_2}, \quad (8)$$

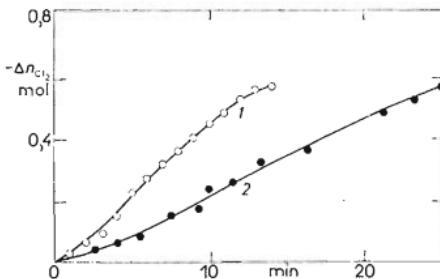


Abb. 13

Diskontinuierliche Fotochlorierung (Temperatureinfluß), $Q_0 = 0,2425 \text{ mE/min}$
 $\bullet T = 30^\circ\text{C}, c_{\text{Cl}_2} = 0,565 \text{ mol/dm}^3; \circ 50, 0,53.$

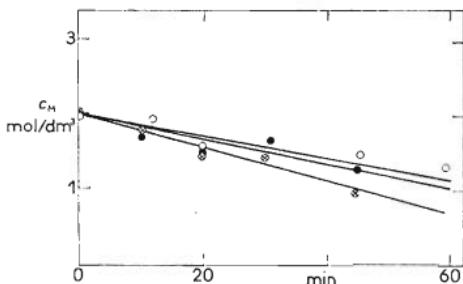


Abb. 14

Halbkontinuierliche Fotochlorierung (Quantenstromeinfluß), $c_{\text{Cl}_2}^0 = 0 \text{ mol/dm}^3, T = 50^\circ\text{C},$
 $\dot{n}_{\text{Cl}_2}^0 = 0,033 \text{ mol/min}$
 $\bullet Q_0 = 2,31 \text{ mE/min}; \circ 1,74; \otimes 0,947.$

und für die übrigen Komponenten ist

$$\frac{dn_j}{dt} = R_j V_R . \quad (9)$$

Die Versuchsergebnisse seien anhand der Abb. 14 bis 18 erläutert. Die P_1 -Bildung wird begünstigt durch hohe Reaktionstemperaturen, niedrige Chlorkonzentrationen und hohe Quantenströme. Der Einfluß des Quantenstromes läßt sich mit der durch eine Quantenstromerhöhung resultierenden Chlorkonzentrationserniedrigung erklären. Die Stoffänderungsgeschwindigkeiten aller Komponenten sind abhängig

ABB. 15

Halbkontinuierliche Fotochlorierung (Zudosierungseinfluß), $c_{Cl_2}^0 = 0 \text{ mol dm}^{-3}$, $T = 50^\circ\text{C}$, $Q_0 = 0,947 \text{ mE/min}$, $\bullet n_{Cl_2}^0 = 0,033 \text{ mol/min}$, $\circ 0,01625$.

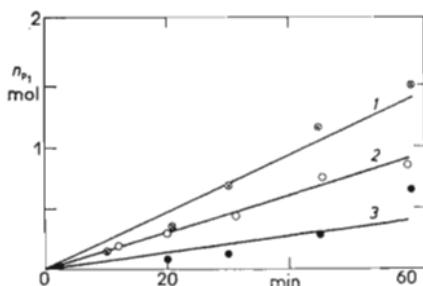
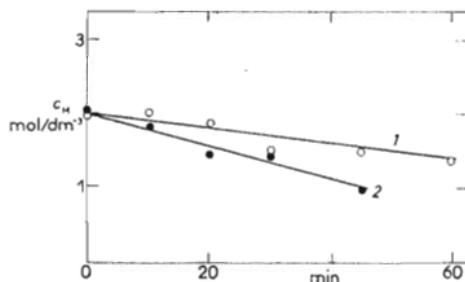


ABB. 17

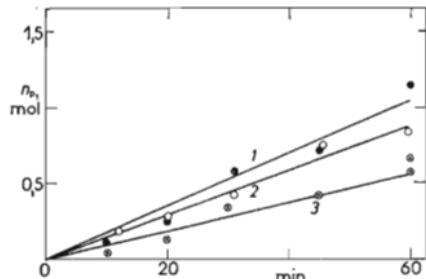
Halbkontinuierliche Fotochlorierung (Quantenstromeinfluß), $c_{Cl_2}^0 = 0 \text{ mol/l}$, $T = 50^\circ\text{C}$, $n_{Cl_2}^0 = 0,033 \text{ mol/min}$

• $Q_0 = 2,31 \text{ mE/min}$; ○ 1,74; ⊖ 0,947.

ABB. 16

Halbkontinuierliche Fotochlorierung (Temperatureinfluß), $c_{Cl_2}^0 = 0 \text{ dm}/\text{dm}^3$, $Q_0 = 1,74 \text{ mE/min}$, $n_{Cl_2}^0 = 0,033 \text{ mol/min}$

• $T = 31,2^\circ\text{C}$; ○ 50; ⊖ 74,8.



vom eingespeisten Molenstrom des Chlors. Für Maleinsäureanhydrid und P_1 werden bei dieser Reaktionsführung lineare Konzentrations-Zeit-Abhängigkeiten im untersuchten Bereich erhalten. Orientierende Messungen zeigten einen nahezu konstanten Wert der Chlorkonzentration von $c_{Cl_2} < 0,01 \text{ kmol m}^{-3}$.

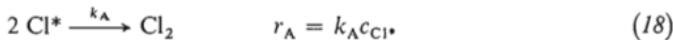
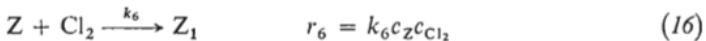
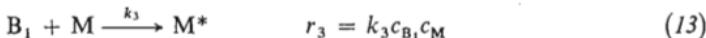
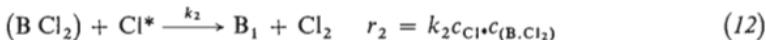
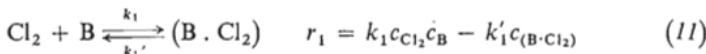
ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Der folgende Reaktionsmechanismus steht mit den Experimenten am besten im Einklang:

Teilreaktion

Reaktionsgeschwindigkeit

$$Cl_2 \xrightarrow{h\nu} 2 Cl^* \quad r_s = \sum_{\lambda} \varphi_{\lambda} I_{abs,\lambda} \quad (10)$$



Die chemischen Strukturformeln sind in Tabelle II zusammengefaßt. Mit den Annahmen 1. Gültigkeit des Bodensteinprinzips für die Radikale und Zwischen-

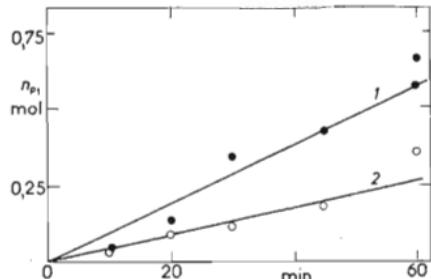
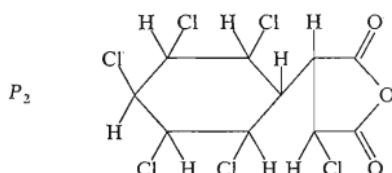
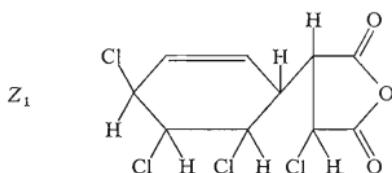
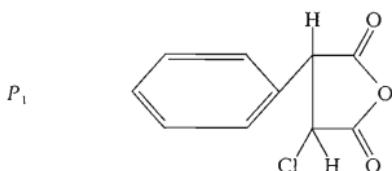
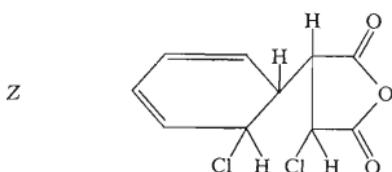
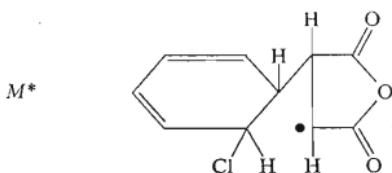


ABB. 18

Halbkontinuierliche Fotochlorierung (Zudosierungseinfluß) $c_{Cl_2}^0 = 0 \text{ mol/dm}^3$, $T = 50^\circ\text{C}$, $Q_0 = 0,047 \text{ mE/min}$
 ● $\dot{n}_{Cl_2}^0 = 0,033 \text{ mol/min}$; ○ $0,01625$.

TABELLE II
Chemische Strukturformeln



produkte Cl^* , B_1 , M^* und Z_1 ; 2. Vorgelagertes Gleichgewicht für die Bildung eines Benzol-Chlor-Komplexes

$$K = \frac{c_{(\text{BCl}_2)}}{c_{\text{Cl}_2} \cdot c_{\text{B}}} \quad (19)$$

ergeben sich für die Stoffänderungsgeschwindigkeiten der übrigen Komponenten folgende Beziehungen

$$R_{\text{Cl}_2} = -X_1 c_{\text{B}} c_{\text{Cl}_2} I_{\text{abs}} - 2X_3 c_Z c_{\text{Cl}_2}, \quad (20)$$

$$R_{\text{B}} = -X_1 c_{\text{B}} c_{\text{Cl}_2} I_{\text{abs}}, \quad (21)$$

$$R_{\text{M}} = -X_1 c_{\text{B}} c_{\text{Cl}_2} I_{\text{abs}}, \quad (22)$$

$$R_{\text{Z}} = X_1 c_{\text{B}} c_{\text{Cl}_2} I_{\text{abs}} - X_2 c_{\text{Z}} - X_3 c_Z c_{\text{Cl}_2}, \quad (23)$$

$$R_{\text{P}_1} = X_2 c_{\text{Z}}, \quad (24)$$

$$R_{\text{P}_2} = X_3 c_Z c_{\text{Cl}_2}. \quad (25)$$

Die Konstanten X_1 , X_2 und X_3 haben die Bedeutung

$$X_1 = \frac{k_2 \bar{\varphi}}{k_A} K, \quad X_2 = k_5, \quad X_3 = k_6. \quad (26)$$

Für optisch dichte Bedingungen folgt daraus mit

$$c_{\text{B}} \approx c_{\text{B}}^0 \quad \text{bzw.} \quad X'_1 = X_1 c_{\text{B}}^0 \quad \text{und} \quad I_{\text{abs}} = \dot{Q}_0 / V_R \quad (27)$$

für die Stoffänderungsgeschwindigkeiten des Chlors und des Zwischenproduktes Z

$$R_{\text{Cl}_2} = -X'_1 c_{\text{Cl}_2} (\dot{Q}_0 / V_R) - 2X_3 c_Z c_{\text{Cl}_2}, \quad (28)$$

$$R_{\text{Z}} = X'_1 c_{\text{Cl}_2} (\dot{Q}_0 / V_R) - X_2 c_{\text{Z}} - X_3 c_Z c_{\text{Cl}_2}. \quad (29)$$

Für optisch durchlässige Bedingungen gilt mit

$$I_{\text{abs}} = \frac{\dot{Q}_0}{V_R} \sum_{\lambda} \dot{Q}_{\text{rel}}^0 \lambda d_R c_{\text{Cl}_2} \varepsilon_{\lambda} \quad \text{bzw.} \quad (30)$$

$$I_{\text{abs}} = \frac{\dot{Q}_0}{V_R} \bar{\varepsilon} d_R c_{\text{Cl}_2}$$

für die Stoffänderungsgeschwindigkeiten des Maleinsäureanhydrids, des Produktes P_1 und des Zwischenproduktes Z

$$R_M = -X'_1 \bar{\epsilon} d_R c_{Cl_2}^2 \frac{\dot{Q}_0}{V_R}, \quad (31)$$

$$R_{P_1} = X_2 c_Z, \quad (32)$$

$$R_Z = -X'_1 d_R \bar{\epsilon} c_{Cl_2}^2 \frac{\dot{Q}_0}{V_R} - X_2 c_Z - X_3 c_Z c_{Cl_2}. \quad (33)$$

Aus dem nahezu linearen Anstieg der Komponentenkonzentrationen c_M und c_{P_1} mit der Reaktionszeit wurde bei halbkontinuierlicher Reaktionsführung im optisch durchlässigen Bereich auf die Anwendbarkeit des Stationaritätsprinzips für die Komponente Z geschlossen:

$$R_Z = 0 \quad (34)$$

Mit Gl. (8) folgt daraus das kinetische Modell für die Auswertung der Experimente im optisch dünnen Bereich

$$c_{Cl_2} = [-q + (q^2 + p^3)^{1/2}]^{1/3} + [-q - (q^2 + p^3)^{1/2}]^{1/3} - \frac{X_2}{9X_3}$$

mit

$$q = \frac{X_2}{9X_3} \left[\left(\frac{X_2}{9X_3} \right)^2 - \frac{4}{3} \frac{\dot{n}_{Cl_2}^0}{X'_1 d_R \bar{\epsilon} \dot{Q}_0} \right] \quad (35)$$

$$p = -\frac{1}{9} \left[\left(\frac{X_2}{3X_3} \right)^2 + \frac{\dot{n}_{Cl_2}^0}{X'_1 d_R \bar{\epsilon} \dot{Q}_0} \right],$$

$$R_M = -X'_1 d_R \bar{\epsilon} c_{Cl_2}^2 \frac{\dot{Q}_0}{V_R}, \quad (36)$$

$$R_{P_1} = \frac{X_2}{X_3} X'_1 d_R \bar{\epsilon} c_{Cl_2}^2 \frac{\dot{Q}_0}{V_R} / [c_{Cl_2} + (X_2/X_3)]. \quad (37)$$

Als Optimierungsverfahren wurde das Marquardt-Verfahren bei Minimierung der kleinsten absoluten Fehlerquadrate auf Basis isothermer Datensätze verwendet. Die Integration der Differentialgleichungen erfolgte nach Runge-Kutta mit variabler Schrittweite. Die Modellkonstanten werden in zwei Schritten bestimmt: 1. Schritt Bestimmung von $X'_1 d_R \bar{\epsilon}$ und $X_2 X_3^{-1}$ nach (35), (36) und (37); 2. Schritt Übernahme

von $X_2 X_3^{-1}$ in (28) und (29) und Bestimmung von X'_1 und X_3 aus den Meßwerten im optisch dichten Bereich.

Die Ergebnisse der Parameteranpassung zeigt Tabelle III. Die Arrheniusgleichung ist für die isotherm angepaßten Konstanten gut erfüllt (Abb. 19 und Abb. 20). Die Stoßfaktoren und die Aktivierungsenergien sind in Tabelle III zusammengefaßt.

TABELLE III

Kinetische Konstanten der Fotochlorierung von Benzol-Maleinsäureanhydrid-Gemischen (ermittelt im Temperaturbereich von 30°C bis 70°C) in mol, dm³, min, K-Einheiten

$$\begin{aligned}\ln X'_{10} &= 20,291 \quad E'_1/R = 6920 \\ \ln X_{20}/X_{30} &= 3,953 \quad (E_2 - E_3)/R = 2700 \\ \ln X_{30} &= 16,288 \quad E_3/R = 3280\end{aligned}$$

ABB. 19

Arrheniusbeziehung für den optisch durchlässigen Bereich

● $X_1 = k_2 \bar{\varphi} / K_A C_B \bar{e} d_R \cdot K = \bar{e} d_R X'_1$; ○ $X_2/X_3 = k_5/k_6 \cdot X_1$ in dm³, mol, E, min-Einheiten.

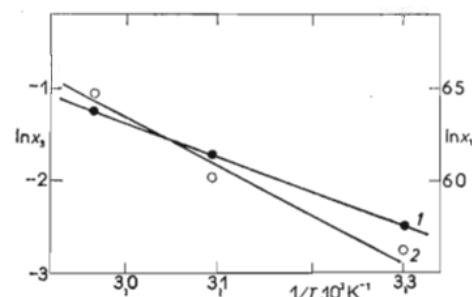
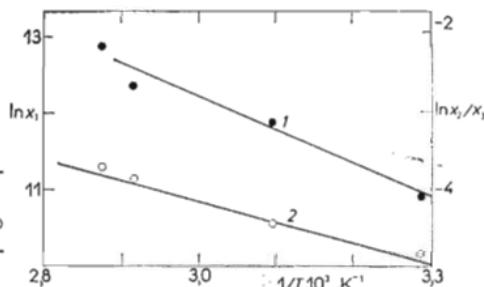


ABB. 20

Arrheniusbeziehungen für den optisch dichten Bereich

○ $X'_1 = k_2 c_B \bar{\varphi} / K_A \cdot K$; ● X_3 ; X_1 in dm³, mol, E, min-Einheiten.

Entscheidungskriterien für die Wahl des optimalen Modells waren 1. die qualitativ richtige Nachbildung der experimentell ermittelten Reaktionsverläufe, 2. die Qualität der Anpassung von Modell und Experiment, 3. die Übereinstimmung der Vorausberechnung eines Betriebszustandes bei der Maßstabsübertragung.

Maßstabsübertragung

Das Modell wurde durch Anwendung zur Vorausberechnung des Reaktionsablaufs in einem 10 dm^3 -Technikumsreaktor einem Risikotest unterworfen. Durch den inneren Kühlmantel wurde eine $0,024 \text{ kmol m}^{-3}$ -Eisen-III-oxalat-Komplexlösung kontinuierlich gepumpt. Das Reaktorinnere wurde diskontinuierlich chargiert. Es wurde ein Quecksilberhochdruckstrahler 125 W ohne Blende verwendet. Durch die zeitlich veränderliche Filterlösung im inneren Kühlmantel ist die Bestrahlung der Reaktionsmasse instationär. Das Übergangsverhalten der Filterlösung ergibt sich nach

$$c_{\text{Fe}^{2+}} = \frac{\dot{Q}_{\text{abs}}}{V} \bar{\varphi} \left[1 - \exp \left(-\frac{t}{\tau} \right) \right]$$

$$\bar{\varphi} = \frac{\sum_{\lambda} \dot{Q}_{\text{rel},\lambda}^0 - \sum_{\lambda} Q_{\text{rel},\lambda}^0 \exp(-\mu_{\lambda} d_R)}{1 - \sum_{\lambda} Q_{\text{rel},\lambda}^0 \exp(-\mu_{\lambda} d_R)}.$$

Abb. 21 zeigt am Beispiel des Chlorkonzentrationsverlaufes, daß Modellrechnung und Experiment befriedigend übereinstimmen. Die Maßstabsübertragung besteht in 1. Reaktorvolumenvergrößerung $10 : 1$; 2. Vergrößerung der Reaktionsschichtdicke $5 : 1$; 3. Übergang zu stark veränderten instationären Bestrahlungsverhältnissen. Die Reaktion erfolgte mit den Parametern $T = 30^\circ\text{C}$ und $c_{\text{Cl}_2}^0 = 0,575 \text{ kmol m}^{-3}$. Die Übertragung auf Versuchsbedingungen mit Strahlerdynamik ist ein ausgespro-

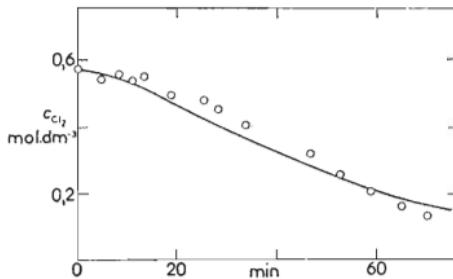


ABB. 21
Maßstabsübertragung auf den Technikumsreaktor
○ Meßwerte, — Modell.

chener Härtetest für kinetische Modelle bei Fotoreaktionen. So gelang die Übertragung mit der aus dem Differentialkreislaufreaktor ermittelten Reaktionskinetik⁶ nicht. Die Ursache dürfte in dem instationären Anspringen und Abklingen der Radikalkonzentrationen beim Durchlaufen der differentiellen Bestrahlungszone liegen. Für die Untersuchung der Kinetik von radikalischen Kettenreaktionen ist der Differentialkreislaufreaktor nicht geeignet.

VERZEICHNIS DER SYMBOLE

- E Aktivierungsenergie
- I Lichtintensität
- K Gleichgewichtskonstante
- L Strahler- bzw. Reaktorlänge
- \dot{Q} Quantenstrom
- R Gaskonstante, Stoffänderungsgeschwindigkeit
- \bar{R} radial gemittelte Stoffänderungsgeschwindigkeit
- T Temperatur
- V Volumen
- W Strahlungsleistung
- X_1, X_2, X_3, X'_1 kinetische Parameter nach (26) und (27)
- c Molkonzentration
- d Schichtdicke
- k kinetische Konstante
- n Molzahl
- \dot{n} Molstrom
- r Reaktionsgeschwindigkeit
- r^* Reaktionsgeschwindigkeit der fotochemischen Primärreaktion
- \bar{r} radial gemittelte Reaktionsgeschwindigkeit
- t Zeit
- \bar{t} mittlere Verweilzeit
- \dot{v} Volumendurchsatz
- ϑ Lichtdurchlässigkeit
- \mathfrak{J} polychromatische Lichtdurchlässigkeit
- ϵ Extinktionskoeffizient
- $\bar{\epsilon}$ polychromatischer Extinktionskoeffizient
- φ Quantenausbeute
- $\bar{\varphi}$ polychromatische Quantenausbeute
- μ Schwächungskoeffizient
- v stöchiometrischer Koeffizient
- ϱ radiale Koordinate

Untere Indizes

- 0 Eintrittsstelle des Lichtes, Stoßfaktor (Extrapolation auf $T^{-1} = 0$)
1 Austrittsstelle des Lichtes
abs absorbirt
i Reaktion
j Komponente
rel relativ
A Abbruch
B Benzol
G Glas
M Maleinsäureanhydrid
R Reaktionsmasse
S Start
 λ Wellenlänge

Obere Indizes

- 0 Zulauf, Anfangswert oder Einstrahlungsstelle
E Emission

LITERATUR

1. Cassano A. E., Silveston P. L., Smith J. M.: Ind. Eng. Chem. 59, 19 (1967).
2. Weickert G., Thiele R.: Chem. Tech. (Leipzig) 28, 580 (1976).
3. Hatchard C. G., Parker C. A.: Proc. Roy. Soc. A 235, 518, 1956.
4. Thiele R., Weickert G., Voß H., Häusler D.: Chem. Tech. (Leipzig) 27, 5 (1975).
5. Ecke G. G.: Buzbee R., Kolka A. J.: J. Amer. Chem. Soc. 78, 79 (1956).
6. Thiele R., Weickert G., Hertwig K., Häusler D.: Chem. Tech. (Leipzig) 27, 595 (1975).