

FORMELSAMMLUNG CHEMISCHE REAKTIONSTECHNIK I

Florian Enzenberger, Friedrich Glenk, Daniel Ludwig, Matthias Pemsel & Sebastian Werner, 2005

Keinerlei Anspruch auf Vollständigkeit oder Richtigkeit!

1 Basiswissen

1.1 Konventionen

- Index $h = 1...L$ - Elemente
- Index $i = 1...N$ - Komponenten / Spezies
- Index $j = 1...M$ - Teilreaktionen
- Exponent m_i - Teilreaktionsordnung bezogen auf A_i (Stöch. Koeffizient?!)
- Stöchiometrische Koeffizienten ν_i ; $\nu_i < 0$: Edukt, $\nu_i > 0$: Produkt
- Elementkoeffizient des Elements h in Spezies i : β_{hi}
- Geschwindigkeitskoeffizient $k \left[\frac{\text{mol}^{1-m}}{\text{s}} \right]$
- Bildungs- bzw. Verbrauchsgeschwindigkeit R Rate of formation / depletion
- Reaktionsgeschwindigkeit r

1.2 Definitionen

- *Extensive* Terme: Variablen eines Systems, welche sich bei Teilung des Systems in zwei Teilsysteme ändern. Bsp: V, m, n
- *Intensive* Terme: Variablen eines Systems, die bei Teilung des Systems in Teilsysteme konstant bleiben. Bsp: T, p, ρ
- Extensive Variablen können durch Normierung über m oder V zu *Pseudo-Intensiven* Variablen umgewandelt werden.
- Massenerhaltung

$$\sum_{i=0}^N \nu_i M_i = 0$$

1.2.1 Reaktionslaufzahl

$$\xi = \frac{n_i - n_{i0}}{\nu_i}$$

- $\xi = 0$: Reaktionsbeginn
- $c_i = c_{i0} + \nu_i \lambda$
- $m_i = m_{i0} + M_i \nu_i \xi$
- $n_i = n_{i0} + \nu_i \xi$

1.2.2 Umsatz

$$\text{Umsatz} = \frac{\text{Anteil an bereits Reagierter Komponente}}{\text{Anfangsmenge der Komponente}}$$

$$X_i = \frac{\dot{n}_{i0} - \dot{n}_i}{\dot{n}_{i0}}$$

1.2.3 Ausbeute

$$\text{Ausbeute} = \frac{\text{Menge an gebildetem Produkt } k}{\text{Menge an zugegebener, limitierender Komponente } i}$$

$$Y_{ki} = \frac{\dot{n}_k - \dot{n}_{k0}}{\dot{n}_{i0}} \frac{|\nu_i|}{|\nu_k|}$$

1.2.4 Selektivität

$$\text{Selektivität} = \frac{\text{Menge an gebildetem Produkt } k}{\text{Menge an umgesetztem Reaktanden } i}$$

$$S_{ki} = \frac{\dot{n}_k - \dot{n}_{k0}}{\dot{n}_{i0} - \dot{n}_i} \frac{|\nu_i|}{|\nu_k|} = \frac{Y_{ki}}{X_i}$$

1.2.5 Reaktorkenngrößen

- Produktivität

$$L = \dot{n}_k$$

- Querschnittsbelastung

$$G = \frac{m}{At}$$

- Raum-Zeit-Ausbeute

$$STY = \frac{L}{V} = \frac{\dot{n}_k}{V}$$

1.3 Wichtige Umformungen

DAMKÖHLER-Zahl 1. Art

$$DaI = \frac{r_0}{c_0} \tau \quad 1. \text{ Ord } \tau k$$

Ersetze dc mit dX

$$\frac{dX}{dc} = \left[1 - \frac{c}{c_0} \right] \frac{d}{dc} = -\frac{1}{c_0} \rightsquigarrow dc = -c_0 dX$$

2 Beschreibung einfacher Reaktionen

2.1 Potenzansatz - Power Law Expressions

Beachte: Ansatz \equiv Modell

$$r_j = k c_1^{m_1} c_2^{m_2} = \frac{1}{\nu_{ij}} \frac{dc_{ij}}{dt}$$

bzw. allgemeiner:

$$r = k \prod_i^N c_i^{m_i}$$

2.2 Temperaturabhängigkeit einer Reaktion - ARRHENIUS-LAW

- ARRHENIUS-Gleichung

$$k = k_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right)$$

- im ARRHENIUS-Plot: $\ln k$ gegen $\frac{1}{T}$ wegen

$$\ln k = -\frac{E}{R} \frac{1}{T} + \ln k_0$$

- Aktivierungsenergie E liegt normalerweise im Bereich 40...200 $\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$
- Stoßfaktor $k_0 \left[\frac{\text{mol}^{1-m}}{\text{s}} \right]$
- Faustregel: Temperaturerhöhung um 10 K verdoppelt Reaktionsgeschwindigkeit!

2.3 Definition der Reaktionsgeschwindigkeit

Beachte: Definition \neq Realität

$$r^* = \frac{1}{\nu_i} \frac{dn_i}{dt} = \frac{d\xi}{dt}$$

Achtung: Extensive Größe!

- Homogene Reaktionen (Normierung auf Reaktionsvolumen bzw. -Masse)

$$\frac{r^*}{V} = \frac{1}{V} \frac{d\xi}{dt} \quad \left[\frac{\text{mol}}{\text{m}^3 \text{s}} \right] \quad \frac{r^*}{m} = \frac{1}{m} \frac{d\xi}{dt} \quad \left[\frac{\text{mol}}{\text{kg s}} \right]$$

- Heterogene Reaktionen (Normierung auf Katalysatoroberfläche bzw. -Masse)

$$\frac{r^*}{A} = \frac{1}{A} \frac{d\xi}{dt} \quad \left[\frac{\text{mol}}{\text{m}^2 \text{s}} \right] \quad \frac{r^*}{m_{\text{cat}}} = \frac{1}{m_{\text{cat}}} \frac{d\xi}{dt} \quad \left[\frac{\text{mol}}{\text{kg s}} \right]$$

- Sonderfall: Reaktionsvolumen $V = \text{const}$

$$r = \frac{1}{\nu_i} \frac{dc_i}{dt}$$

- Achtung: Reaktionsgeschwindigkeit wird auf eine *Reaktion* bezogen, die Bildungs- bzw. Verbrauchsgeschwindigkeit wird hingegen auf eine *Spezies* bezogen!

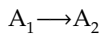
2.4 Bildungs- bzw. Verbrauchsrate

$$R_i = \frac{dc_i}{dt} = \sum_{j=1}^M \nu_{ij} r_j$$

1 bei $V = \text{const}$

2.5 Reaktionen 1. Ordnung

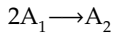
Umwandlung eines Moleküls in ein anderes:



$$R = \frac{dc_1}{dt} = v_1 r = -k \cdot c_1$$

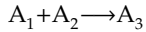
2.6 Reaktionen 2. Ordnung

2.6.1 2 Gleichartige Reaktanden



$$R = \frac{dc_1}{dt} = -2r = -2kc_1^2$$

2.6.2 2 Ungleiche Reaktanden



$$r = -\frac{dc_1}{dt} = -\frac{dc_2}{dt} = kc_1c_2 \quad \leadsto \quad R = -kc_1c_2$$

Spezialfall: Reaktion Pseudo 1. Ordnung \leftrightarrow Ein Reaktand liegt in unendlicher Konzentration vor.

In diesem Fall: $c_2 = c_{20}$

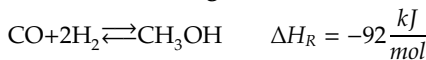
$$\frac{dc_1}{dt} = - \underbrace{kc_{20}}_{=k_{eff}} c_1 = -k_{eff}c_1 \quad \text{bei } c_{20} \gg c_{10}$$

3 Wichtige Großtechnische Prozesse

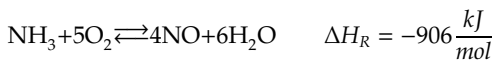
3.1 Schwefelsäureherstellung

1. Verbrennung von Schwefel zu SO_2
2. Oxidation von SO_2 $SO_2 \rightleftharpoons SO_3$ $\Delta H_R = -99 \frac{kJ}{mol}$
3. SO_3 -Absorption an Wasser $SO_3 + H_2O \rightarrow H_2SO_4$ $\Delta H_R = -132,5 \frac{kJ}{mol}$

3.2 Methanolherstellung



3.3 Ammoniakoxidation

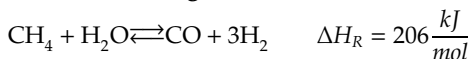


sehr stark exotherm \rightarrow Kontaktzeit: 1/1000 s (!)

3.4 Ammoniakherstellung

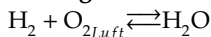
Der aufwändigste Teil ist hierbei die Bereitstellung des Synthesegases! Dieses wird in mehreren Schritten ausgehend von Methan hergestellt:

3.4.1 Steam-Reforming



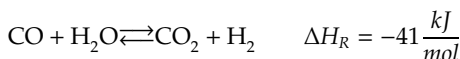
Stark endothermer Prozess, welcher im Radiation-Convection-Oven durchgeführt wird.

3.4.2 Luftzugabe - Autothermal-Reforming



Dient in Stand-Alone-Anlagen dazu, den Stickstoff bereitzustellen. Der Sauerstoff wird in einer Knallgasreaktion verbraucht. Die ebenfalls anwesenden Edelgase sind inert. In integrierten Anlagen mit Luftzerleger wird oftmals direkt N_2 zugegeben.

3.4.3 Wasser-Gas-Shift

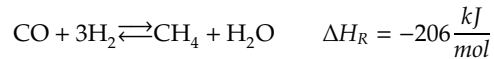


Hier ist zur Verschiebung des Gleichgewichts eine übermäßige Zugabe von Wasser notwendig. Da die Reaktion leicht exotherm ist, muss die Temperatur niedrig gehalten werden. Technisch wird meist ein High-Temp und ein Low-Temp Reaktor mit intermediärer Kühlung realisiert.

3.4.4 Entfernung von CO_2

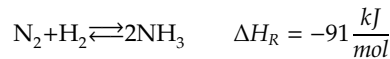
Das entstandene CO_2 wird durch das RECTISOL-Absorptionsverfahren (Methanol als Absorbens bei sehr niedrigen Temperaturen $-75^\circ C$ und 25bar) abgetrennt.

3.4.5 Methanisierung



Die stark exotherme Reaktion wird bei 620K / 30bar durchgeführt, um das Katalysator-Gift CO in den ppm-Bereich abzusenken.

3.4.6 Ammoniaksynthese



Optimierungsproblem zwischen Temperatur (hoch: wenig NH_3 , niedrige: Reaktionsgeschwindigkeit sinkt) und Druck (100 – 300bar).

Als Katalysatoren dienen, sehr ähnlich denen von Haber/Bosch gefundenen, immer noch Eisen-basierte Mischungen.

In der Praxis wählt man 675K am Inlet und 720..770K am Outlet bei 100..300bar. Auf Grund der Exothermie ist eine Kühlung notwendig. Hier wählt man meist Hordenreaktoren mit direkter oder indirekter Kühlung.

Durch die geringen Umsätze (20..30%) wird das Synthesegas im Loop gefahren. Hierzu wird das entstandene NH_3 kondensiert und abgezogen, während der Rest rückgeführt wird. Technisch bieten sich verschiedenste Varianten der Verschaltung.

3.5 Steamcracking

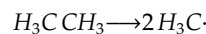
- Das Steamcracken dient der Herstellung von kurzkettigen Alkenen aus unreaktiven Alkanen
- Der Dampf dient als Verdünnungsmedium, um höhere Umsätze (vgl LE CHATELIER) zu erzielen
- Steamcracking erzeugt einen Zoo von Produkten, deren Anteile je nach Betriebsbedingung stark variieren

3.5.1 Thermodyn. Aspekte

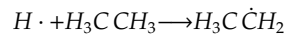
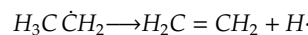
- Steamcracking ist stark endotherm \rightarrow Hohe Temperaturen
- Je höher die Temperatur, desto kurzkettiger die Alkene

3.5.2 Mechanismus

Der Prozess folgt einer Radikalkettenreaktion ohne Katalysator. Start:



Fortpflanzung:



Abbruch: Rekombination beliebiger Radikale.

3.5.3 Kinetik

Streamcracken ist Reaktion 1. Ordnung: $r \sim p_{Feed}$.

Aber: hoher p_{Feed} begünstigt Zweitreaktionen und die Bildung von Verkokungsprodukten. Zudem wird die Einstellung des Gleichgewichts nicht begünstigt.

\rightarrow Partialdruck und Umsatz gering halten! Reaktivität beim Cracken steigt mit C-Zahl.

3.5.4 Industrielle Ausführung

Aus den Vorüberlegungen folgt:

- hoher Wärmeübergang, hohe Temperatur
- geringer Partialdruck
- kurze Kontakt-/Verweilzeiten
- schnelles Quenchen, um Zusammensetzung zu erhalten

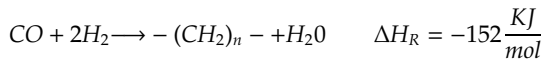
Daraus ergibt sich das Bauprinzip des Radiation-Convection-Ovens.

- Vorwärmen (auf 870K) von Naphta ($C_8 \dots C_{10}$ -Schnitt, Sp. 50...180 °C) in der Konvektionszone
- Kurze Kontaktzeit (< 1s) bei sehr hoher Temperatur (1120K) in der Radiation-Zone
- Quenchen auf etwa 700K
- Re-Zahlen von 10^6 , Länge der Rohre 50-200m.

3.6 Fischer-Tropsch-Synthese

Das in den 20er Jahren von FISCHER und TROPSCHE am Kaiser-Wilhelm-Institut entwickelte Verfahren dient dazu aus Synthesegasen beliebiger Herkunft (Erdgas, Kohle, Biomasse: "BTL-Diesel", ...) aliphatische Kohlenwasserstoffe zu erzeugen.

3.6.1 Mechanismus



Auch wenn der Mechanismus nicht in letzter Wahrheit geklärt ist, wird wohl folgendes ablaufen:

- Adsorption CO
- Dissoziation CO
- Dissoziative Adsorption von H₂
- Transfer 2H an Kohlenstoff
- Transfer von 2H an Sauerstoff
- Desorption von H₂O
- Bildung einer C – C-Bindung
- Desorption des Alkans

Hierbei bestimmt die Kennzahl α die Kettenlänge:

$$\alpha = \frac{k_{\text{growth}}}{k_{\text{growth}} + k_{\text{diss.}+\text{hydr.}}}$$

α ist abhängig von Temperatur, CO/H₂-Verhältnis, Druck, Art des Katalysators, Promotoren.

Bei $\alpha < 0,85$ werden eher C₅..C₁₀ erzeugt, bei $\alpha > 0,85$ eher Wachse.

3.6.2 Katalysatoren

Für die FT bieten sich Eisen, Cobalt, Nickel und Ruthenium als Katalysatoren an. In der Praxis werden aber nur Eisen und Cobalt verwendet, da die Gefahr der Austragung bei Nickel hoch ist (Carbonyl-Nickel!) und Ruthenium als seltenes, teures Material nicht in großen Anlagen eingesetzt werden kann.

3.6.3 Reaktoren

Grundsätzlich muss bedacht werden, dass die Reaktion exotherm ist. Somit muss die entstehende Wärme zuverlässig abgeführt werden, da Hot-Spots zu einer schnellen Desaktivierung des Katalysators führen und zudem vermehrt Methan gebildet wird. Man unterscheidet zwischen Low-Temp und High-Temp FT-Synthese:

	Low-Temp	High-Temp
Temperatur	220..250	330..350
Methan %	2..5	10..11
C ₂ ..C ₄ Olefine	5	24..27
C ₂ ..C ₄ Paraffine	5..7	7..10
C ₅ ..C ₁₁ Benzin	18..22	37..40
C ₁₂ ..C ₁₈ Diesel	14..15	5..11
> C ₁₉	41..52	4..8
Hydrophile	3	5..6
Org. Hydrophob Sre.	traces	1

Als Reaktoren werden in der Praxis realisiert.

Synthol Zirkulierende Wirbelschicht für HT-FT-Synthese. Kennzeichen:

- Hohe Gasgeschwindigkeit
- Kleine Katalysator-Körner (100µm-Bereich)
- Zwei Kühlzonen im Riser
- Klassisches Verfahren seit 1955

Sasol Advanced Synthol Stationärer Wirbelschichtreaktor für HT-FT-Synthese.

- Wesentlich einfachere Konstruktion
- Geringerer Druckverlust
- Höhere Kapazität
- Katalysator permanent im Reaktor

ARGE Festbett-Multitubular-Reaktor für LT-FT-Synthese.

- Geringer Umsatz pro Durchlauf, um moderates Temperatur und Konzentrationsprofil entlang des Rohres zu realisieren
- Wärmeabfuhr durch Wasserverdampfung
- Aktuell 2050 Rohre mit 12m Länge bei 5cm Innendurchmesser

Slurry Slurry aus hochsiedenden Wachsen, in welchem Katalysator "rumschwimmt" und Gas eingeblasen wird.

- Einfache Bauweise
- Isothermie durch Kühlschlangen
- Geringer Druckverlust
- Optimale Umgebung für Katalysator
- Kontinuierlicher Wechsel des Katalysators möglich

3.6.4 Bedeutung

Um einen Schnitt mit möglichst wertvollen Produkten zu erzielen, muss eine hohe Selektivität eingestellt werden.

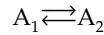
Hier kann das Beispiel der 1-Olefine genannt werden, welche einen 6x höheren Marktpreis als Benzin erzielen. Diese können optimal in einer Wirbelschicht mit Fe-Katalysator erzeugt werden (70% 1-Olefine in C₅..C₁₀-Fraktion!).

Besonders reizvoll ist die hohe Reinheit der Produkte, welche die einzelnen Fraktionen für Einsatz in Polymer-Herstellung oder auch für Hochleistungskraftstoffe ("Shell-V-Power") oder Ultra-Low-Sulfur-Diesel prädestiniert. Hierzu wird z.B. eine LT-FT genutzt, hinter welcher ein Hydrocracker geschaltet ist, so das bis zu 80% Ausbeute erzielt werden kann.

Eine andere Variante ist, statt Erdgas als LPG/LNG zum Markt zu transportieren, einfach eine FT zu nutzen.

4 Konzentrationsverläufe spezieller Reaktionen

4.1 Reversible Reaktion 1. Ordnung

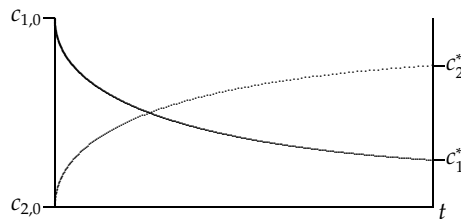


$$R_1 = \frac{dc_1}{dt} = -k_1c_1 + k_2c_2$$

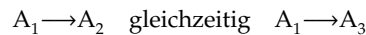
$$K = \frac{c_2^*}{c_1^*} = \frac{c_{10} - c_1^*}{c_1^*}$$

* bedeutet: Gleichgewichtskonzentration

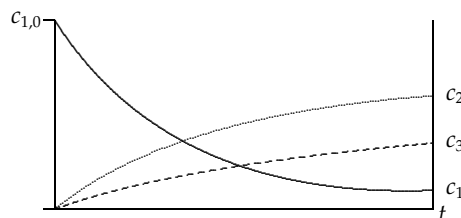
$$\ln \frac{c_1 - c_1^*}{c_{10} - c_1^*} = -(k_1 + k_2)t$$



4.2 Parallelreaktion



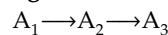
$$\frac{dc_1}{dt} = -(k_1 + k_2)c_1 \quad \leadsto \quad \frac{c_1}{c_{10}} = \exp[-(k_1 + k_2)t]$$



Hier auch wichtig: Globale Selektivität

$$S = \frac{c_2 - c_{20}}{c_3 - c_{30}} = \frac{k_1}{k_2}$$

4.3 Folgereaktionen



4.3.1 Bildungsgeschwindigkeiten

$$R_1 = \frac{dc_1}{dt} = -k_1c_1 \quad \leadsto \quad c_1(t) = c_{10} \exp(-k_1t)$$

$$R_2 = \frac{dc_2}{dt} = k_1c_1 - k_2c_2$$

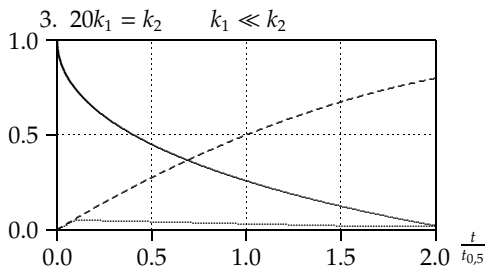
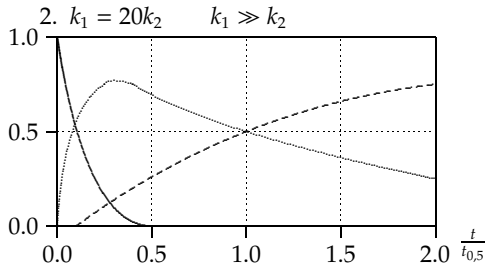
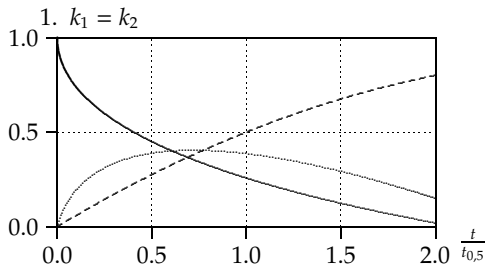
$$R_3 = \frac{dc_3}{dt} = k_2c_2$$

4.3.2 Quasistationaritätsprinzip nach BODENSTEIN

Wenn $\frac{dc_2}{dt}$ sehr klein (wegen $k_2 \gg k_1$), dann ist die Konzentration der Zwischenprodukte (nach einer Induktionszeit) quasistationär.

Daraus folgt: $\frac{dc_2}{dt} \approx 0$

4.3.3 Konzentrationsverläufe



4.3.4 Anwendung des BODENSTEIN-Prinzips

$$\frac{dc_2}{dt} = k_1 c_1 - k_2 c_2 \approx 0 \quad \leadsto \quad k_1 c_1 = k_2 c_2$$

mit

$$c_1 = c_{10} \exp(-k_1 t) \quad \leadsto \quad c_2 = \frac{k_1}{k_2} c_{10} \exp(k_1 t)$$

5 Stöchiometrie chemischer Reaktionen

5.1 Allgemeines

N Komponenten: $A_1 \dots A_N$ chemische Spezies

Schlüsselkomponenten: Moländerungen müssen bekannt / messbar sein, um eine Aussage über die Moländerungen der anderen Komponenten zu bekommen. Schlüsselreaktionen:

$$\frac{dc_i}{dt} = \sum_{j=1}^M v_{ij} r_j$$

Anzahl der Mole eines Elements:

$$b_h = \sum_{i=1}^N \beta_{hi} n_i \quad \sum_{i=1}^N \beta_{hi} \Delta n_i = 0$$

5.2 Element-Spezies-Matrix

		$N = 7$							
h	Elem	$i \rightarrow$	1	2	3	4	5	6	7
		Spez \rightarrow	C	CH ₄	H ₂ O	H ₂	CO	CO ₂	C ₂ H ₆
1	C		1	1	0	0	1	1	2
2	H		0	4	2	2	0	0	6
3	O		0	0	1	0	1	2	0
$L = 3$			gebunden			frei			

Matrix B hat den Rang $R_\beta = 3$.

Anzahl der Spezies meist größer als Anzahl der Elemente. Deswegen dann $R_\beta = L$.

$$R = N - R_\beta$$

- R Zahl der Schlüsselkomponenten - Freie Unbekannte
- R_β gebundene Unbekannte - werden berechnet
- Anzahl Schlüsselreaktionen = Anzahl Schlüsselkomponenten

Das System kann von unten gelöst werden: $\Delta n_{H_2} = -\Delta n_{CO} - 2\Delta n_{CO_2}$ etc.

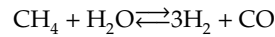
5.3 Ermittlung der Schlüsselreaktionen

5.3.1 Über homogene Lösung

Ermittle über Linearkombination der gebundenen Komponenten deren stöchiometrische Koeffizienten:

v_{CH_4}	v_{H_2O}	v_{H_2}	v_{CO}	v_{CO_2}	v_C	$v_{C_2H_6}$
$v_{CH_4,1}$	$v_{H_2O,1}$	$v_{H_2,1}$	1	0	0	0
$v_{CH_4,2}$	$v_{H_2O,2}$	$v_{H_2,2}$	0	1	0	0
$v_{CH_4,3}$	$v_{H_2O,3}$	$v_{H_2,3}$	0	0	1	0
$v_{CH_4,A}$	$v_{H_2O,A}$	$v_{H_2,A}$	0	0	0	1

Eine spezielle Lösung wäre z.B.



weitere spezielle Lösungen ergeben die Matrix:

v_{CH_4}	v_{H_2O}	v_{H_2}	v_{CO}	v_{CO_2}	v_C	$v_{C_2H_6}$
-1	-1	3	1	0	0	0
-1	-2	4	0	1	0	0
-1	0	2	0	0	1	0
-2	0	1	0	0	0	1

Diese Gleichungen stellen die Schlüsselreaktionen dar.

5.3.2 Aus einem Satz bekannter Reaktionen - Reverse Approach

In der Praxis ist oftmals bekannt, welche Teil-Reaktionen ablaufen. Somit kann über den GAUSS-Algorithmus gelöst werden. Beim o.g. Beispiel:

$i \rightarrow$	1	2	3	4	5	6	7
Spez \rightarrow	CH ₄	H ₂ O	H ₂	CO	CO ₂	C	C ₂ H ₆
1	-1	-1	3	1	0	0	0
2	0	-1	1	-1	1	0	0
3	-1	0	2	0	0	1	0
4	0	-1	1	1	0	-1	0
5	0	0	0	-2	1	1	0
6	-2	0	1	0	0	0	1

Wird zu:

$i \rightarrow$	1	2	3	4	5	6	7
Spez \rightarrow	CH ₄	H ₂ O	H ₂	CO	CO ₂	C	C ₂ H ₆
1	-1	-1	3	1	0	0	0
2	0	-1	1	-1	1	0	0
3	0	0	-3	-4	2	0	1
4	0	0	0	-2	1	1	0
5	0	0	0	0	0	0	0
6	0	0	0	0	0	0	0

Hier sind die Schlüsselreaktionen direkt ersichtlich.

5.4 Beziehungen zwischen Stöchiometrie und Reaktionskinetik

Um sinnvolle Erkenntnisse aus den Berechnungen zu erhalten, welche den Reaktionsverlauf oder Reaktionsmechanismus beschreibt, ist eine Bewertung notwendig.

1. $M = R_v = N - R_\beta$ - Anzahl der wirklichen Reaktionen entspricht der Anzahl der Schlüsselreaktionen.
Bsp. 3 Isomere, 1 Schlüsselreaktion
Parallelreaktion ($A_1 \rightarrow A_2$ und $A_1 \rightarrow A_3$)
Folgereaktion ($A_1 \rightarrow A_2 \rightarrow A_3$)
Entscheidung durch Konzentrationsmessung von A_3 an $t = 0$.
Wenn $\frac{dc_3}{dt} = 0$, dann 2.
2. $M > R_v = N - R_\beta$ - Mehr ablaufende Reaktionen als Schlüsselreaktionen
3. $M < R_v = N - R_\beta$ - Eine oder mehrere Schlüsselreaktionen sind kinetisch unmöglich.
Bsp. Rohrzuckerinversion.

6 Einführung in die Katalyse

6.1 Grundlagen

Ein Katalysator

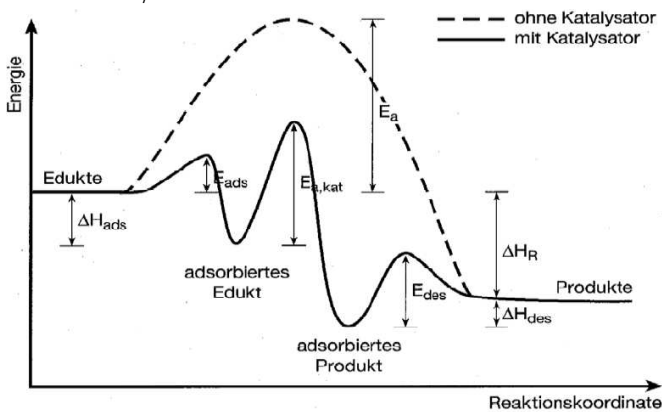
- beschleunigt eine chemische Reaktion, ohne das thermodynamische Gleichgewicht der Reaktion zu verschieben.
- eröffnet einen neuen Reaktionsweg mit geringerer Aktivierungsenergie.
- vermeidet stabile Zwischenprodukte durch den katalytischen Reaktionsweg.

Vorteile sind demnach:

- milde Reaktionsbedingungen
- Kosteneffizienz
- Umweltfreundlichkeit

Die Güte eines Katalysators wird durch folgende Merkmale bestimmt:

1. Selektivität
2. Aktivität
3. Stabilität / Lebensdauer



6.2 Katalytischer Kreislauf

1. Aktivierung des Katalysators
2. Aktiver Katalysator bindet an Substrat I
3. Der Katalysator-Substrat-Komplex bindet an Substrat II
4. Es bildet sich ein Übergangszustand, welcher in einen Katalysator - Produkt - Komplex übergeht
5. Produkt und Katalysator trennen sich und es geht bei (2) weiter.

6.3 Homogene und Heterogene Katalyse

	Homogen	Heterogen
Aktivität	hoch	variabel
Selektivität	hoch	variabel
Reakt.bed.	mild	hart
Lebensdauer	variabel	lang
Vergift.Gefahr	niedrig	hoch
Diff.prob.	niedrig	hoch
Kosten f. Reg.	hoch	null

6.4 Heterogene Katalyse

Bei der der heterogenen Katalyse muss ein spezielles Augenmerk auf Massen- und Wärmetransportvorgänge, Phasengleichgewichte und Löslichkeitseffekte, also die Makrokinetik achten.

Die Einzelschritte der Heterogenen Katalyse umfassen

1. Transport Bulkphase zu Katalysatoroberfläche (Filmdiffusion)
2. Transport im Katalysator (Porendiffusion)
3. Adsorption an aktivem Zentrum
4. Oberflächenreaktion
5. Desorption
6. Transport vom aktiven Zentrum weg
7. Transport in Bulk-Phase

Somit sind 4 Transport- (makrokinetische) und 3 Reaktions- (mikrokinetische) Vorgänge beteiligt.

6.5 Deaktivierung heterogener Katalysatoren

→ Änderung der Aktivität $a(t')$ und Selektivität mit der Zeit

$$a(t') = \frac{r(t')}{r(t'=0)}$$

Mechanismen der Deaktivierung:

- Vergiftung (H_2S)
- Ablagerungen (Verkokung, Teer)
- Versinterung (Cluster backen zusammen → Verringerung der aktiven Oberfläche)
- Austrag über die Gasphase ("Mondprozess")

Deaktivierungsgeschwindigkeit: $r_d = \frac{da}{dt'} = \frac{dI}{dt'}$

- Temperatur
- Konzentration deaktivierender Substanzen
- Aktivität selbst

7 Grundlagen der Adsorption

Bei der Adsorption unterscheidet man zwischen

- Physisorption
- Chemisorption

7.1 Eigenschaften

	Physisorption	Chemisorption
Adsorbens (s)	Alle	Wenige
Adsorpt (g)	Alle	Reaktive Gase
Wärme $\frac{kJ}{mol}$	8-25	20-420
Geschwindigkeit	sehr schnell	variabel
E_{ads}	< 4	akt: 84, non akt: <4
Temperatur	niedrig	hoch
Belegung	auch Mehrlagig	Einlagig
Reversibilität	hoch	meist niedrig

7.2 Beschreibung

LANGMUIR-Adsorptions-Isotherme beschreibt den Belegungsgrad θ . Annahmen hierbei: Homogene Oberfläche, keine Interaktion zwischen adsorbierten Molekülen.

$$\theta = \frac{Kp}{1 + Kp}$$

Grenzfälle: $Kp \ll 1 \rightarrow \theta \approx Kp$

$Kp \gg 1 \rightarrow \theta \approx 1$

K kann über die VAN'T HOFF'sche Reaktionsisochore beschrieben werden

$$K = K_\infty \exp\left(\frac{-\Delta H_{ads}}{RT}\right)$$

Der Gesamtbelegungsgrad ergibt sich aus der Summe der Einzelbelegungen

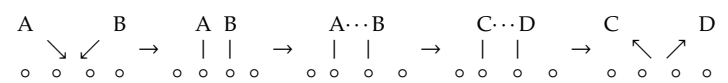
$$\theta = \sum_{i=1}^N \theta_i$$

7.3 Sorptionsisothermen

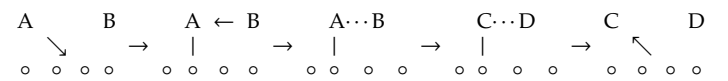
Autor	Isotherme	Anwendung
LANGMUIR	$v/v_m = Kp/(1 + Kp)$	P + C
HENRY	$v = ap$	P + C
FREUNDLICH	$v = kp^{1/n}$	P + C
SLYGIN-FUMKIN	$v/v_m = k_1 \ln(k_2 p)$	C
BET	$\frac{p}{v(p_0 - p)} = \frac{1}{v_m b} + \frac{b-1}{v_m b p_0}$	P (multilayer)

8 Mikrokinetik

- LANGMUIR-HINSHELWOOD:

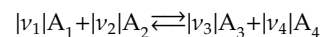


- ELEY-RIDEAL:



8.1 Prinzip des geschwindigkeitsbestimmenden Schrittes (RDS)

Bsp.: LANGMUIR-HINSHELWOOD:



mit $v_1 = v_2 = -1$; $v_3 = v_4 = 1$

Annahme macht Sinn, da Oberflächenreaktion maximal bimolekular sind.

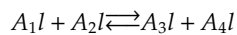
- jeder Reaktand ist an einem Zentrum adsorbiert; Reaktion im adsorbierten Zustand
- jedes Produkt an einem Zentrum
- Anzahl der aktiven Zentren = konstant über die Zeit
- alle Reaktionen werden als Gleichgewichtsreaktionen behandelt

8.2 Ablauf

- Sorption der Reaktanden



- Oberflächenreaktion



- Sorption der Produkte



8.3 Geschwindigkeitsgleichungen

Für die Elementarreaktionen ergeben sich:

- Adsorption:

$$r_{ads,i} = k_{ads,i} p_i \theta_0 \quad \text{mit } i = 1, 2, 3, 4$$

- Desorption:

$$r_{des,i} = k_{des,i} \theta_i \quad \text{mit } i = 1, 2, 3, 4$$

- Hinreaktion:

$$r_1 = k_1 \theta_1 \theta_2$$

- Rückreaktion:

$$r_2 = k_2 \theta_3 \theta_4$$

$$\sum_{i=1}^N \theta_i + \theta_0 = 1$$

8.4 RDS

Entwicklung einer Geschwindigkeitsgleichung auf Basis des RDS

- nur die Geschwindigkeitsgleichung des RDS wird formuliert
- die unbekannt Belegungsgrade werden durch die Annahme bestimmt, dass alle anderen Teilschritte im Gleichgewicht sind.

Drei Fälle werden unterschieden:

- Oberflächenreaktion ist RDS

$$r = k_1 \theta_1 \theta_2 - k_2 \theta_3 \theta_4$$

mit $r_{Sor, Edukt} = r_{Sor, Produkt} = 0$

- Sorption von Reaktand A_1 ist RDS

$$r = k_{ads,1} p_1 \theta_0 - k_{des,1} \theta_1$$

- Sorption von Produkt A_3 ist RDS

$$r = k_{ads,3} p_3 \theta_0 - k_{des,3} \theta_3$$

Allgemeine Sorptionsisotherme für LANGMUIR-HINSHELWOOD - Mechanismus:

$$\theta_i = \frac{K_i p_i}{1 + \sum_{q=1}^N K_q p_q} \quad \text{mit } K_i = \frac{k_{ads,i}}{k_{des,i}}$$

9 Makrokinetik

- eingeschränkte Transportgeschwindigkeit im Pellet
→ $c \neq c_{bulk}$
- Temperaturgradient im Pellet
→ $T \neq T_{bulk}$

→ mittlere Reaktionsgeschwindigkeit

Wichtig: Nur die Parameter in der Bulk-Phase können gemessen werden.

Einfachster Fall: keine Filmdiffusion

$$\underbrace{(c_i, T)_b}_{\text{bulk-Bedingungen}} = \underbrace{(c_i, T)_s}_{\text{Oberflächenbedingungen}}$$

bulk-Bedingungen Oberflächenbedingungen

Faustregel:

Hauptwiderstand für den Massentransport → im Pellet

Hauptwiderstand für den Wärmetransport → im Film

Wirkungsgrad:

$$\eta = \frac{r_e}{r_s} = \frac{\text{mittlere Reaktionsgeschw. im Pellet}}{\text{Reaktionsgeschw. bei Oberflächenbedingungen}}$$

9.1 Porendiffusion im isothermen Katalysatorkorn

Annahmen:

- keine Filmdiffusion (bulk=surface)
- isotherm
- gleichmäßige Porenstruktur $D_e = const.$
- $A_1 \rightarrow$ Produkte ($c_1 = c$)
- kugelförmiges Katalysatorpartikel
- Katalysatorpartikel ist pseudo-homogenes System

1. Fick'sches Gesetz:

$$j = D_e \frac{dc}{dx}$$

effektiver Diffusionskoeffizient:

$$D_e = \frac{\epsilon}{\tau} D$$

BOSANQUET-Gleichung:

$$\frac{1}{D_e} = \frac{1}{D_{m,e}} + \frac{1}{D_{k,e}}$$

BRUGGEMANN-Gleichung:

$$\tau = \frac{1}{\sqrt{\epsilon_p}}$$

grobe Näherung: $D_e \approx \frac{1}{10} D$

9.1.1 Massenbilanz

$$\underbrace{(\text{Diff.-fluss})_{x'+dx}}_{j_{x'+dx}} - \underbrace{(\text{Diff.-fluss})_{x'}}_{j_{x'}} = \underbrace{\text{Verbr. d. Rkt. im Vol.-element}}_{\Gamma}$$

Mit:

$$f = \frac{c}{c_b} \quad x = \frac{x'}{R}$$

Nach Vereinfachung:

$$\frac{d^2 f}{dx^2} + \frac{2}{x} \frac{df}{dx} = \phi^2 f^n$$

Randbedingungen:

$$\begin{aligned} x' = R &\rightarrow c = c_s \\ x' = 0 &\rightarrow \frac{dc}{dx'} = 0 \end{aligned}$$

THIELE-Modul:

$$\phi = R \cdot \sqrt{\frac{k \cdot c_s^{n-1}}{D_e}} = \sqrt{DaII} = \frac{\text{Reaktion}}{\text{Diffusion}}$$

DaII: DAMKÖHLER-Zahl 2. Ordnung

ϕ klein: niedrige Reaktionsgeschwindigkeit; Reaktion limitiert Gesamtgeschwindigkeit

ϕ groß: hohe Reaktionsgeschwindigkeit; Diffusion limitiert Gesamtgeschwindigkeit

Für andere Geometrien → modifiziertes Thiele-Modul:

$$\phi_p = \frac{V_p}{O_p} \cdot \sqrt{\frac{k \cdot c_s^{n-1}}{D_e}}$$

V_p : Volumen des Pellets

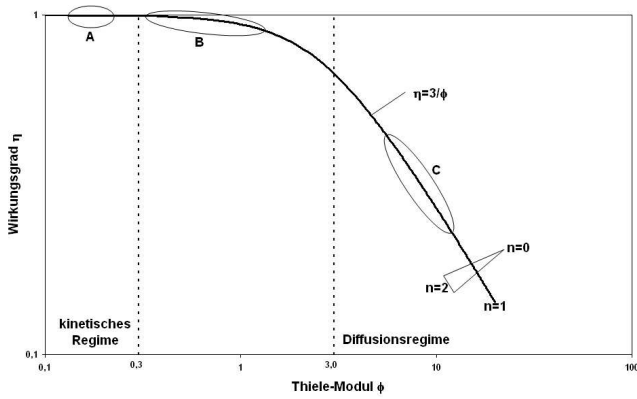
O_p : Äußere Oberfläche des Pellets

Wirkungsgrad im Pellet:

$$\eta = \frac{3}{\phi} \left(\frac{1}{\tanh \phi} - \frac{1}{\phi} \right)$$

Für $\phi > 3$ ist $\tanh \phi \approx 1$ und es gilt:

$$\eta = \frac{3}{\phi} \quad \text{sowie} \quad \phi = \frac{\Phi}{3} + 1$$

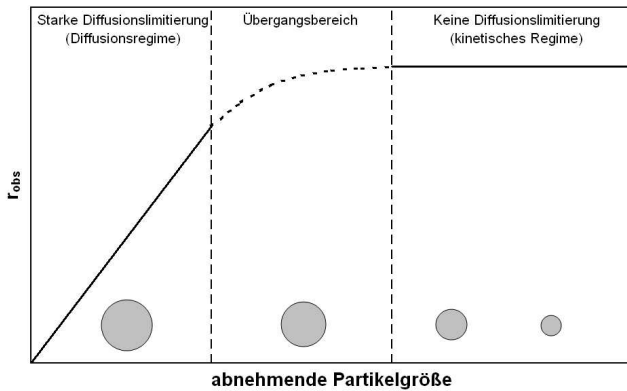


Mit steigender Reaktionsordnung sinkt die Wirkungsgradkurve nach unten.

- A: Kat mit geringer Aktivität: großer D_e , kleiner R (großer Wirkungsgrad, aber hoher Druckverlust)
- B: angestrebter Betriebszustand: hoher Wirkungsgrad bei großem Φ
- C: Kat mit hoher Aktivität: niedriger D_e , großer R (Diffusion hemmt Reaktionsgeschwindigkeit)

Je größer das THIELE-Modul, desto steiler fällt das Konzentrationsprofil zum Pelletmittelpunkt hin ab. Bei starker Diffusionshemmung findet die Reaktion deahalb nur in der Randzone statt. Deswegen schnellere Desaktivierung, da Katalysator unvollständig genutzt.

9.2 Einfluss der Partikelgröße



9.3 Einfluss der Filmdiffusion auf die heterogene Katalyse

Fluid mit Geschwindigkeit u , Dichte ρ und Viskosität ν umströmt Katalysatorkorn.

Molekulare Diffusion durch die laminare Grenzschicht mit der Filmdicke:

$$\delta = f(u, \rho, \nu, d_p)$$

Filmtheorie (1. Fick'sches Gesetz):

$$J = -D \frac{dc}{dx} = \underbrace{\frac{D}{\delta}}_{\beta} \cdot (c_b - c_s)$$

$\beta = f(u, \rho, \nu, d_p, D)$: Massentransportkoeffizient $\left[\frac{m}{s}\right]$

$$r_{obs} = \beta \cdot (c_b - c_s) = k_s \cdot c_s^n = \frac{n_{true} + 1}{2} \quad \left[\frac{mol}{m^2 \cdot s}\right]$$

Starke Limitierung durch Filmdiffusion
(Diffusionsregime)
→ steiler Konzentrationsgradient

$$k_s \gg \beta$$

$$r_{obs} = \beta \cdot c_b$$

$$n_{obs} = 1$$

$$E_{A,obs} < 5 \text{ kJ/mol}$$

Keine Limitierung durch Filmdiffusion
(kinetisches Regime)
→ kein Konzentrationsgradient

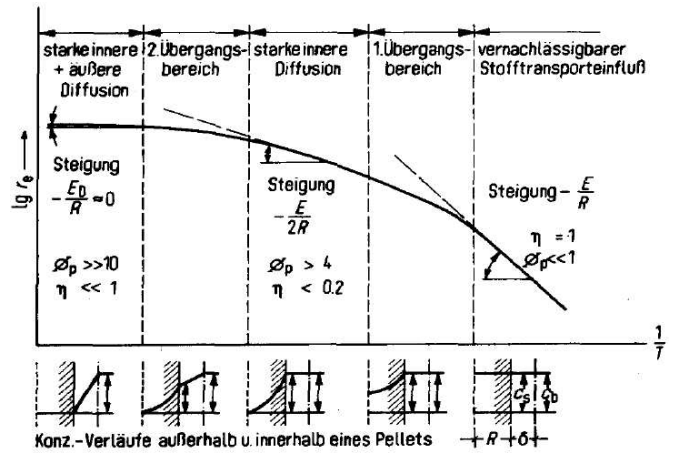
$$\beta \gg k_s$$

$$r_{obs} = k_s \cdot c_b^{n_{true}}$$

$$n_{obs} = n_{true}$$

$$E_{A,obs} = E_{A,true}$$

9.4 Zusammenwirken von internem und externem Massentransport



Bei sehr hohen Temperaturen:

- Filmdiffusion (externe Diffusion) kontrolliert den gesamten Prozess.
- Konzentrationsabfall schon in der äußeren Grenzschicht.

BIOT-Zahl:

$$Bi_m = \frac{\beta \cdot R}{D_e} = \frac{\text{Massentransport}}{\text{Porendiffusion}}$$

für $Bi_m \rightarrow \infty \rightarrow c_b = c_s$

für $Bi_m > 100 \rightarrow$ Filmdiffusion ist vernachlässigbar
übliche Größenordnung: $Bi_m = 100 \dots 200$

$$\eta = f(\underbrace{Bi}_{\text{Filmdiffusion}}; \underbrace{\Phi}_{\text{Porendiffusion}})$$

9.5 Gleichzeitiger interner und externer Wärme- und Stofftransport

PRATER-Zahl:

$$\beta_{Pr} = \frac{c_b \cdot D_e \cdot (-\Delta H_R)}{\lambda_e \cdot T_b} = \frac{\text{max. } \Delta T \text{ im Pellet}}{\text{Bulk-Temperatur}} = \frac{\Delta T_{max}}{T_b}$$

Die PRATER-Zahl quantifiziert das Temperaturgefälle.

- $\beta_{Pr} > 0$: exotherme Reaktion mit $\eta > 1$ (wenn *stark* exotherm, selten) und $\eta < 1$
- $\beta_{Pr} < 0$: endotherme Reaktion mit $\eta < 1$

Die ARRHENIUS-Zahl beschreibt den Einfluss der Temperatur auf die Reaktion:

$$\gamma = \frac{E_A}{RT_b}$$

Keine Transporthemmung (willkürliche Festlegung):

$$\eta = \frac{r_{obs}}{r(T_b, c_b)} = 1 \pm 0,05$$

WEISZ-PRATER-Kriterium:

$$\Phi = \frac{r_{obs} \cdot R^2}{c_s \cdot D_e} = \phi^2 \cdot \eta$$

Φ : WEISZ-Modul

Keine Limitierung durch Porendiffusion, wenn:

- $\Phi < 6$: Reaktion 0. Ordnung
- $\Phi < 1$: Reaktion 1. Ordnung
- $\Phi < 0,3$: Reaktion 2. Ordnung

WEISZ-HICKS-Kriterium:

→ Pellet nicht isotherm, ausschließlich Porendiffusion
Keine Massen- und Wärmelimitierung falls

$$\Phi \cdot \exp\left(\frac{\gamma \cdot \beta_{Pr}}{1 + \beta_{Pr}}\right) < 1$$

9.6 Zweifilm-Theorie

9.6.1 Basis

- Stagnierende Filme
- Konzentrationsgradienten
- Gleichgewicht an Phasengrenzfläche ($\mu^G = \mu^L$)
- Diffusion bewirkt Transport durch Grenzfläche

$$J_{i,g} = -D_{i,g} \frac{\Delta c_{i,g}}{\delta_g} = J_{i,l} = -D_{i,l} \frac{\Delta c_{i,l}}{\delta_l}$$

Treibende Kraft: Chemisches Potential bzw. $\Delta c_i = c_i^* - c_i^!$
Stoffübergangskoeffizienten:

$$K = \frac{D_{i,l} P}{\delta_p}$$

HENRY Gesetz (verdünnte Lösung Gas in Flüssigkeit):

$$p_i^* = H_i c_i^*$$

NERNST'sches Gesetz (Liquid/Liquid)

$$c_{i,l}^* = K_N c_{i,ll}^*$$

9.6.2 Bilanz

Acc = In - Out + React
stationär: Acc = 0

$$(J_1 a)_y + (J_1 a)_{y+dy} = k' c_1 c_2 a dy$$

$$J_1 = -D_{1,l} \left. \frac{dc}{dy} \right|_y \quad \left. \frac{dc_1}{dy} \right|_{y+dy} = \frac{dc_1}{dy} + \frac{dc^2}{dy} dy$$

$$\rightarrow D_{1,l} \frac{d^2 c_1}{dy^2} = k c_1 c_2 \quad D_{2,l} = \frac{d^2 c_2}{dy^2} = k c_1 c_2$$

Vereinfachungen:

$$p_1^* = p_{1,g} \quad c_1^* = \frac{p_{1,g}}{H_1} \quad k = k' c_2$$

$$y = 0 : \quad c_1 = c_1^* \quad c_2 = c_{2,l}$$

$$y = \delta_l : \quad c_1 = c_{1,l} \quad c_2 = c_{2,l}$$

$$d_{1,l} \frac{d^2 c_2}{dy^2} = k c_1$$

Mit Hilfe der dimensionslosen HATTA-Zahl:

$$Ha = \delta \sqrt{\frac{k c_1^{n-1}}{D_{1,l}}}$$

Das analoge THIELE-Modul stellt das Verhältnis von Reaktion zu Diffusion bei Fluid-Fest (Katalysator) Reaktionen dar, während die HATTA-Zahl selbiges für Fluid-Fluid Reaktionen quantifiziert.

$$Ha = \delta_l \sqrt{\frac{k}{D_{1,l}}} = \frac{\delta_l}{D_{1,l}} \sqrt{k D_{1,l}} = \frac{1}{k_{1,l}} \sqrt{k D_{1,l}}$$

9.6.3 Chemische Reaktion und Stofftransport

1. Chemische Reaktion im Bulk
2. Stofftransport durch Flüssigkeitsfilm ist langsamer als Reaktion → Reaktion im Film

10 Auswertung kinetischer Daten

10.1 Scale-Up

Problem beim Scale-Up von der Laboranlage zur großtechnischen Anlage sind:

- Form des Reaktors
- Wärmez- und abfuhr
- Strömungsbedingungen
- Vermischungsverhalten

Als Methoden für den Scale-Up ergeben sich:

klassisch	modern
empirische Betrachtung	Detailverständnis + Modellbildung
stufenweiser Scale-Up	in einem Schritt
kostenintensiv	interdisziplinär
Grundoperationen	Prozessdenken

10.2 Ziel kinetischer Messungen

Mikrokinetik

- nicht Transportlimitiert
- Beschreibung durch intrinsische Kinetik oder Kenntnis des Mechanismus
- formalkinetisch vereinfachende Annahmen

Makrokinetik

- Effektivkinetik mit Transporteinfluss
- nicht getrennt von Transport
- Beschreibung durch Scale-down

10.3 Prinzipien von Betriebsweise und Bauart

Ist der Reaktor

- komplex oder einfach?
- isotherm, adiabat oder polytrop?
- Homogen oder Heterogen?

Lösung: Bestimmung von Konzentrationen in Abhängigkeit von der Zeit ($c = f(\tau)$ bzw $c = f(t_{R})$)!

BSTR: Zeitkonstante = t_R

PFTR: Zeitkonstante = τ

10.3.1 Differentialreaktoren

Bei Differentialreaktoren kann bei kleinen Umsätzen die Reaktionsgeschwindigkeit direkt bestimmt werden:

$$v_i r = \frac{c_{i0} - (c_{i0} - dc_i)}{dt} = -c_{i0} \frac{dX_i}{dt}$$

In der Praxis ist allerdings $\frac{dX_i}{dt}$ schwer bestimmbar. Damit ist das Ergebnis einem T bzw. c nicht mehr genau zuzuordnen!

10.3.2 Schlaufenreaktor

Ein idealer CSTR verhält sich wie ein Schlaufenreaktor - Also großer Recycle Strom, gradientenlos.

Die Stoffmengenänderungsgeschwindigkeit ergibt sich zu:

$$R_i = -\frac{\dot{n}_{i0} - \dot{n}_i}{V} \quad R_k = \frac{\dot{n}_{k0} dX_k}{m_{cat}}$$

10.4 Beispiele für spezielle Rohrreaktoren

10.4.1 Heterogen Katalysierte Reaktionen

Hier wählt man meist

- Rohrreaktor mit Füllung → Festbettreaktor
- Schlaufenreaktor mit innerem und äußerem Kreislauf

$$r = \frac{1}{v_i} \frac{dn}{dt} \frac{1}{m_{kat}}$$

10.4.2 Fluid-Fluid-Reaktoren

Hier ist der Stofftransport von sehr großer Bedeutung!

- Mikrokinetik oder Transportlimitierung bestimmen
- Bestimmung der Makrokinetik in Reaktor mit bekannter Fluid-dynamik und Austauschfläche

1. Laminarer Fallfilmabsorber

Es werden Eingangs- und Ausgangskonzentrationen gemessen. Sehr interessant, wegen definierter Verweilzeit und Phasengrenzfläche.

Besonders gut geeignet bei schnellen Reaktionen (sehr große Ha-Zahl!)

2. Laminarstrahlabsorber

Durch die wechselnden Strömungsprofile ist die Verweilzeit berechenbar durch

$$\tau = \frac{\pi d^2 L}{4 \dot{V}_l}$$

10.5 Methoden der Auswertung

Aufstellen eines Modell, wobei dessen Parameter bestimmt werden müssen.

1. Kinetische Modellrechnung

$$r = f \begin{pmatrix} c_i \\ p_i \\ T \\ m_{cat} \\ \dots \end{pmatrix}$$

2. Parameterabschätzung
3. Struktur des Reaktionsschemas ermitteln (bei komplexen Reaktionen)

In der Vergangenheit dominierten eher graphische Methoden, heute sind es eher statistische.

10.6 Differentialmethode

Reaktionsrate wird aus $c-t$ -Plot mit Hilfe graphischer oder numerischer Differentiation ermittelt. Vorteil ist die generelle Anwendbarkeit und der geringe Aufwand der Berechnung. Demgegenüber steht der Nachteil, dass die Reaktionsrate sehr schwer messbar ist und dass die Differentiation prinzipbedingt einen gewissen Fehler aufweist.

10.6.1 bei Potenzansätzen

$$r = kc_i^m \rightarrow \ln r = \ln k + m \ln c_i$$

Graphische Auftragung $\ln r - \ln c_i$. Achsenabschnitt: $\ln k$, Steigung m .

10.6.2 bei hyperbolischen Ansätzen

$$r = \frac{kp_i}{1 + Kp_i} \rightarrow r + Kp_i r = kp_i$$

$$\frac{p_i}{r} = \frac{K}{k} p_i + \frac{1}{k}$$

Graphische Auftragung $\frac{p_i}{r} - p_i$. Achsenabschnitt: $\frac{1}{k}$, Steigung: $\frac{K}{k}$.

10.7 Integralmethode

$$\frac{dc}{dt} = -kc^m \rightarrow \begin{matrix} m = 1 & \ln c - \ln c_0 = -kt \\ m \neq 1 & \frac{1}{c^{m-1}} - \frac{1}{c_0^{m-1}} = (m-1)kt \end{matrix}$$

Wichtig hierbei: Parameter m wird angepasst, bis sich eine Gerade ergibt!

11 Typen von Reaktionsapparaten

11.1 Nach Art der Betriebsweise

11.1.1 Diskontinuierlicher Batch-Reaktor

Zusammensetzung der Komponenten im Apparat ändern sich ständig. Reaktor arbeitet instationär für eine definierte Zeit.

Vorteile:

- Flexibilität
- hohe Umsätze durch beliebig lange Reaktionszeiten

Nachteile:

- Totzeiten durch Füllen, Entleeren, Säubern
- hoher Steuer und Regelungsaufwand

Anwendungen sind somit die Specialties mit $< 1000 t/a$.

11.1.2 Kontinuierliche Betriebsweise

Edukte werden kontinuierlich zugeführt, Produkte kontinuierlich abgezogen. Alle Prozessparameter sind konstant. Reaktor arbeitet somit stationär. Vorteile:

- Gut Automatisierbar
- Geringe Stillstandszeiten
- gleichbleibende Produktqualität

Nachteile:

- geringere Flexibilität
- Eduktqualität muss gleichbleibend sein
- hohe Investitionskosten

Anwendung sind Großproduktionen. Allerdings werden zunehmend auch kontinuierliche Mikroreaktoren an Stelle von Batchreaktoren eingesetzt.

11.1.3 Halbkontinuierliche Prozesse

1. Ein Reaktand liegt im Überschuss zu, der andere wird sukzessive zugegeben.
Bsp. Nitrierung von Benzol
2. Ein Produkt wird kontinuierlich abgezogen, zwecks Verschiebung des Gleichgewichts.
Bsp. Abziehen von Wasser bei der Veresterung
3. Ein Reaktand liegt vor, anderer wird zugegeben, Produkt wird kontinuierlich abgezogen.

11.2 nach Art der Phasen

11.2.1 Einphasige Systeme

Rührkessel

- sowohl Batch/Fed-Batch oder Konti einsetzbar
- Dampf/Kühlwasser für Wärmetausch durch Heiz- oder Kühltaschen
- Verschiedene Reaktoren mit unterschiedlichen Leistungs- und Mischzeitcharakteristika

Wichtig hier, ist besonders die Auswahl des geeigneten Misch bzw. Rührgerätes. Hierbei ist das wichtigste Auswahlkriterium die Viskosität. Zusätzlich ist noch nach der gewünschten vorherrschenden Strömungsrichtung (radial oder axial) auszuwählen.

Kriterium für die Eignung eines Rührers ist:

- Batch-Reaktor: Mischzeit sollte kleiner als die Zeitkonstante der Reaktion sein:

$$t_m \leq 0,1 \frac{c_{1,0}}{r_0}$$

- Konti-Reaktor: Mischzeit sollte kleiner als die hydrodyn. Verweilzeit sein:

$$t_m \leq 0,1\tau$$

Strömungsrohre Analogie: Strömungsrohr \leftrightarrow diskont. Rührkessel! Vergleiche $c_{PFTR} - \tau$ und $c_{BSTR} - t_R$, diese sind identisch!

Strömungsrohre eignen sich vor allem bei

- stark exo-/endothermen Reaktionen, da Wärmeaustauschfläche bezogen auf Volumen sehr groß ist
- Reaktionen mit hohem Durchsatz

Einsatzbeispiel: Streamcracking

11.2.2 Mehrphasige Systeme

In mehrphasigen Systemen spielen Wärme- und Stofftransport eine entscheidende Rolle für Umsatz und Selektivität. Entscheidende Parameter hierbei sind vor allem: Stoff- / Wärmeübergangskoeffizienten und die Austauschfläche.

Fluid-Feststoff Reaktion an Oberfläche mit Verbrauch des Feststoffes oder Katalyse.

Festbettreaktoren können isotherm, polytrop oder adiabatisch betrieben werden.

Zur Begrenzung der Temperatur bieten sich an:

- Rohrbündelreaktor (Multitubular Reactor)
- Hordenreaktor (Rack-type Reactor)

Wirbelschichtreaktoren Vorteile von Wirbelschichtreaktoren sind

- Feststoff ist im fluidisierten Zustand einfach zu handlen
- Nutzung sehr kleiner Partikel leicht möglich. Dadurch geringe Makrokinetische Limitierung
- Gute radiale und axiale Vermischung
- Guter Wärmeübergang

Nachteile

- Breite Verweilzeitverteilung
- Abrasive Effekte
- Modellierung schwierig

Für Details zu Wirbelschichten: MVT Skriptum! Hier nur kurz:

$$\Delta p_S = (1 - \varepsilon_{mf}) SHg(\rho_p - \rho_f)$$

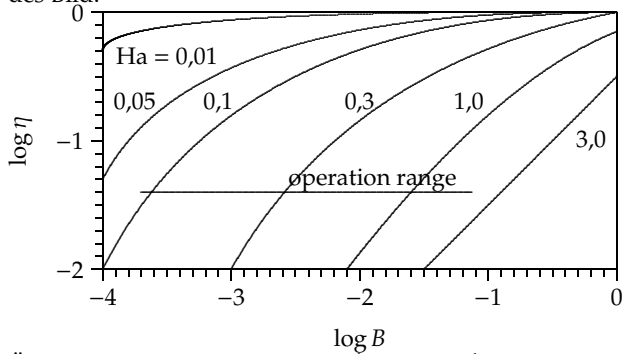
Fluid-Fluid-Systeme

1. Gas dispergiert in Flüssigkeit
Blasensäule, Bodenkolonne, Rührkessel
2. Flüssigkeit in Gas dispergiert
Strahlwäscher, Sprühturm
3. Flüssigkeit wird dem Gas als dünner Film ausgesetzt
Fallfilmreaktor, Trickle-Bed-Reaktor

Zur Beurteilung der einzelnen Varianten bietet sich die Kennzahl B an.

$$B = \frac{\text{Grenzfilmvolumen}}{\text{Flüssigkeitsvolumen}} = \frac{A\delta}{V_l}$$

In Abhängigkeit der Ha-Zahl ergibt sich im Graph gegen η folgendes Bild:



Übliches Einsatzgebiet ist: $2 \cdot 10^{-4} < B < 10^{-1}$.

- Für kleine Ha-Zahlen sorgt ein größeres B (Oberfläche!) nicht für größere Kapazitäten (Reaktion im Bulk!)
- Für schnelle Reaktionen (große Ha) muss eine große Oberfläche (B!) bereitgestellt werden, da sonst η sehr klein wird.

Dreiphasige Systeme Hier treten Gas, Flüssigkeit und Feststoff in Wechselwirkung.

- Blasensäule mit Packung
- Rieselbettreaktor
- Dreiphasige Wirbelschicht
- Suspensionsreaktoren

12 Modellierung idealer Reaktoren

Ideale Reaktoren ↔ **Reale Reaktoren**
 einfachster Fall, beliebig kompliziert
 Grenzfall, Kombination von Elementen
 idealer Reaktoren

Zwei Grenzfälle:

- ideale Vermischung bis in die molekulare Ebene; z.B. CSTR
- keine axiale Vermischung; z.B. PFTR

12.1 Systematik des Bilanzierens

Wir brauchen:

- Geschwindigkeitsgleichung für Reaktion und physikalische Transportprozesse
- Erhaltungssätze für
 - Masse (Stoffmenge) → Variable c_i
 - Energie (Enthalpie) → Variable T
 - Impuls → Variable p

Geeignete Bilanzgrenzen müssen definiert werden, z.B.: gesamte Anlage, Reaktor, Fluidelement, Katalysatorpartikel, etc.

Allgemeine Wortgleichung:

$$[\text{Akkumulation}] = [\text{Zustrom}] - [\text{Abstrom}] + [\text{Quelle/Senke}]$$

Massenbilanz:

$$\underbrace{\frac{\partial c_i}{\partial t}}_{\text{Akk.}} = \underbrace{-\text{div}(c_i \bar{u})}_{\text{Konvektion}} + \underbrace{\text{div}(D_i^e \text{grad} c_i)}_{\text{Dispersion}} + \underbrace{\sum_j v_{ij} r_j}_{\text{Reaktion}} \quad \left[\frac{\text{kmol}}{\text{m}^3 \text{s}} \right]$$

Wärmebilanz:

$$\underbrace{\frac{\partial(\rho c_p T)}{\partial t}}_{\text{Akk.}} = \underbrace{-\text{div}(\rho c_p T \bar{u})}_{\text{Konvektion}} + \underbrace{\text{div}(\lambda^e \text{grad} T)}_{\text{eff. Wärmeltg.}} + \underbrace{\sum_j (-\Delta H_R)_j r_j}_{\text{Reaktion}} \quad \left[\frac{\text{kJ}}{\text{m}^3 \text{s}} \right]$$

Impulsbilanz:

$$\frac{\partial(\rho u)}{\partial t} + \nabla(\rho u^2) - g\rho = 0$$

Bedeutung von Differentialoperatoren:

$$\underbrace{\text{div} D_i^e \text{grad}}_{\text{Skalar}} \underbrace{c_i}_{\text{Vektor}} = D_i^e \left(\frac{\partial^2 c_i}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 c_i}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 c_i}{\partial z^2} \right) \quad \text{2. Fick'sches Gesetz}$$

Skalar

Divergenz *div* transformiert Vektor in Skalar
 Gradient *grad* transformiert Skalar in Vektor

12.2 idealer Rührkessel

Vollkommene Gleichheit der Konzentrationen und der Temperatur
 → Terme für Dispersion und Wärmeleitung entfallen.

Massenbilanz:

$$\underbrace{\frac{dc_i}{dt}}_{\text{Akkumulation}} = \underbrace{\frac{\dot{V}_0}{V} c_{i0}}_{\text{Zustrom}} - \underbrace{\frac{\dot{V}_e}{V} c_i}_{\text{Abstrom}} + \underbrace{\sum v_{ij} r_j}_{\text{Reaktion}}$$

Wärmebilanz:

$$\underbrace{\rho c_p \frac{dT}{dt}}_{\text{Akk.}} = \underbrace{\frac{\dot{V}_0}{V} \rho c_p T_0}_{\text{Zustrom}} - \underbrace{\frac{\dot{V}_e}{V} \rho c_p T}_{\text{Abstrom}} + \underbrace{\sum_j (-\Delta H_R)_j r_j}_{\text{Reaktion}} - \underbrace{\dot{Q}(T)}_{\text{Wärmezu-/abfuhr}}$$

Vereinfachungen:

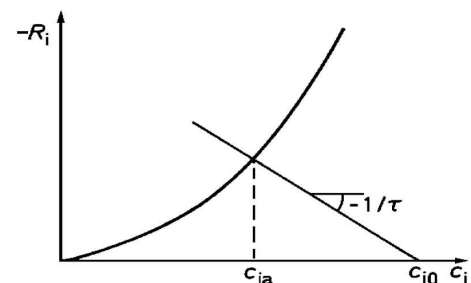
stationärer Zustand: $\frac{dc_i}{dt} = 0$

konstantes Volumen: $\dot{V} = \dot{V}_e = \dot{V}_0$

$$c_i - c_{i0} = \tau \sum_j v_{ij} r_j$$

Umsatz für Reaktion 1. Ordnung:

$$X = \frac{\tau k}{1 + \tau k} = \frac{DaI}{1 + DaI}$$



12.2.1 Rührkesselkaskade

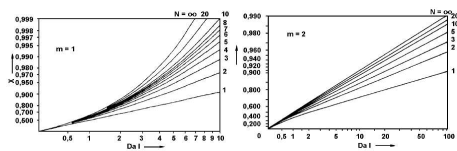
Massenbilanz für den k-ten Kessel:

$$\frac{dc_{i,k}}{dt} = \frac{1}{\tau_k} c_{i,k-1} - \frac{1}{\tau_k} c_{i,k} + \sum_j v_{ij} r_j$$

Umsatz der Rührkesselkaskade kann grafisch über Treppenzugverfahren bestimmt werden.

Ein PFTR gleicht einer Rührkesselkaskade mit unendlich vielen Kesseln.

Der Umsatz einer Rührkesselkaskade bleibt immer in den Grenzen zwischen Rührkessel ($K = 1$) und idealem Strömungsrohr ($K = \infty$).



- Für Reaktionen erster und zweiter Ordnung sind die Umsätze in Strömungsrohren immer größer als in einem idealen Rührkessel mit dem selben Volumen.
- Für gleiche DaI sind die Umsätze für Reaktionen 1. Ordnung immer größer als für Reaktionen 2. Ordnung.

Gewöhnlich werden in der Technik Kaskaden mit zwei bis fünf Kesseln realisiert. Hier liegt das Optimum zwischen höherem Umsatz und Investitionskosten.

12.2.2 Halbkontinuierliche (semi-batch) Betriebsweise

Ein Reaktand wird im Reaktor vorgelegt, der andere wird kontinuierlich hinzugegeben.

Diese Betriebsweise wird für stark exotherme Reaktionen, wie z.B. Nitrierungen, verwendet.

Stoffmengenbilanz für den kontinuierlich zugegebenen Reaktanden A_1 :

$\dot{V}_e = 0$; Reaktionsvolumen $V(t)$ ist zeitabhängig

$$\frac{dn_1}{dt} = \dot{V}_1 c_{i,0} - V(t) \cdot r$$

12.2.3 Diskontinuierliche (batch) Betriebsweise

Es entfallen die Terme für Konvektion und Dispersion.

Massenbilanz:

$$\frac{dc_i}{dt} = \sum_j v_{ij} r_j$$

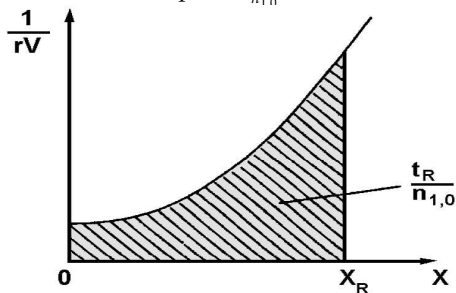
Wärmebilanz:

$$\rho c_p \frac{dT}{dt} = \sum_j (-\Delta H_R)_j r_j - \dot{Q}(T)$$

Bestimmung der Reaktionszeit t_R :

$$t_R = n_{1,0} \int_{X=0}^{X_R} \frac{dX}{rV}$$

Zur grafischen Bestimmung von t_R : Auftragung von $\frac{1}{rV}$ gegen X .
→ Integral von 0 bis X_R entspricht $\frac{t_R}{n_{1,0}}$.



12.3 Ideales Strömungsrohr (PFTR)

Es entfällt der Term für Dispersion.

Massenbilanz:

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = -\frac{\partial(c_i u)}{\partial z} + \sum_j v_{ij} r_j$$

Üblicherweise stationärer Betrieb → $\frac{dc_i}{dt} = 0$

Wärmebilanz:

$$\underbrace{\frac{dT}{dz}}_{\text{Konvektion}} = \frac{1}{u \rho c_p} \left(\underbrace{\sum_j (-\Delta H_j) r_j}_{\text{Wärmequelle/-senke}} - \underbrace{k_w \frac{A}{V} (T - T_K)}_{\text{Wärmetransport}} \right)$$

Beim adiabaten Strömungsrohr entfällt der Wärmetransport durch die Wand (einzige Wärmeveränderung durch Reaktion). Für eine einzelne Reaktion folgt durch Verknüpfung mit dem Umsatz und Einführung der adiabaten Temperaturerhöhung ΔT_{ad}

$$dT = \underbrace{\frac{c_{1,0} (-\Delta H_R)}{\rho_0 \cdot \bar{c}_p}}_{\Delta T_{ad}} dX = \Delta T_{ad} dX$$

Adiabate Trajektorie:

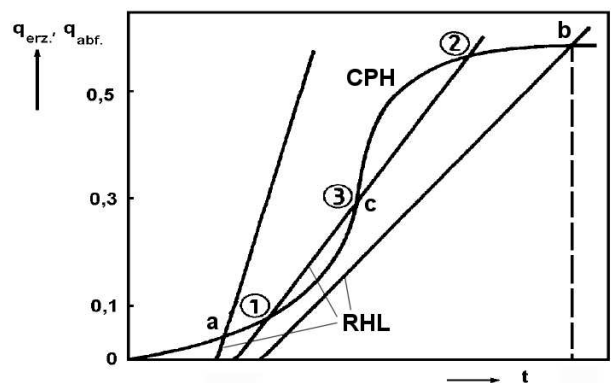
$$X = \frac{T - T_0}{\Delta T_{ad}}$$

12.4 Verknüpfung von Masse- und Wärmebilanz im nichtisothermen STR

Bedingung für stationären Betrieb:

$$\underbrace{\dot{q}_{gen}}_{\text{Wärmeproduktion}} = \underbrace{\dot{q}_{rem}}_{\text{Wärmeabfuhr}}$$

Wärmeabfuhr



CPH: curve of production of heat → nichtlinear wegen ARRHENIUS

RHL: removal of heat line → lineare Funktion der Temperatur

$\vartheta = \frac{T}{T_0}$: Temperaturerhöhung im Reaktor (Bulk-/Eingangstemperatur)

Drei Betriebsweisen:

- gelöschtes System*
Temperaturveränderung verursacht von selbst einen Rückgang zu einem einzigen stabilen Betriebspunkt.
- gezündetes System*
Wie a) jedoch auf hohem Temperaturniveau
- instabiles System*
Minimale Temperaturabweichung verursacht Zünden oder Erlöschen → stabiler Betriebspunkt stellt sich ein.

Instabiler Betriebspunkt wenn:

$$\frac{d\dot{q}_{rem}}{d\vartheta} < \frac{d\dot{q}_{gen}}{d\vartheta}$$

Analoge Darstellung ist im $X - T$ -Diagramm möglich: hier sind RHL's parallel. Umsätze im instabiler Bereich können nicht erreicht werden.

13 Reale Reaktoren

Reale Reaktoren unterscheiden sich von idealen Reaktoren hinsichtlich:

- Radiale Konzentrations- oder Temperaturprofile
- Axiale Dispersion (Rückvermischung)
- Ausbildung von Kanälen
- Toträume
- Kurzschluss-Ströme

Untersuchungen zum Strömungsverhalten können selten am tatsächlichen Reaktor durchgeführt werden. In den meisten Fällen wird hierfür ein Modellreaktor im Labormaßstab herangezogen.

13.1 Verweilzeitverteilung

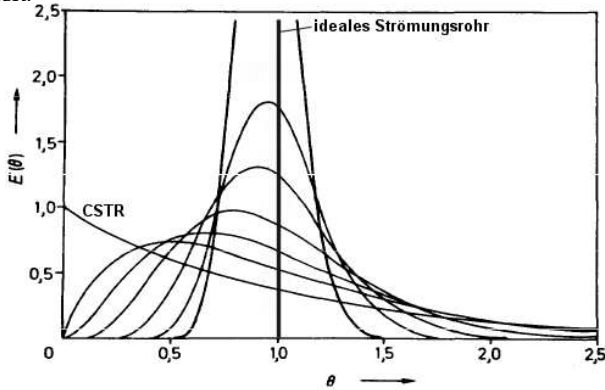
In realen Reaktoren entspricht die tatsächliche Verweilzeit (VWZ) nicht der hydrodynamischen VWZ $\tau = \frac{V}{\dot{V}}$, sondern folgt einer entsprechenden Altersverteilung.

VWZ-Verteilung am Reaktorausgang (EXIT) durch Stoßmarkierung mit der definierten Menge n_0 :

$$E(t) = \frac{\dot{n}}{n_0} = \frac{\dot{V}c(t)}{\int_0^\infty \dot{V}c(t)dt}$$

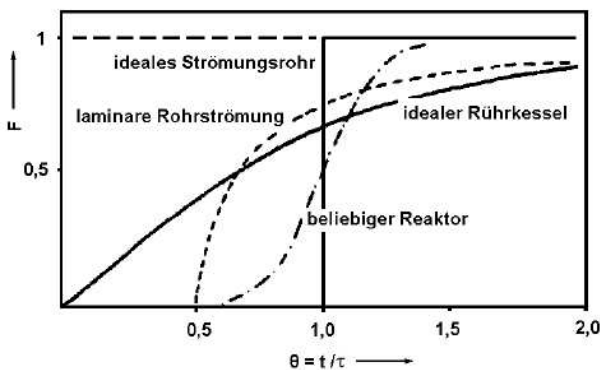
$$\int_0^\infty E(t)dt = 1$$

Das Integral der VWZ-Verteilung zwischen $t = 0$ und $t = t_1$ entspricht dem Anteil an Molekülen, die kürzer als t_1 im Reaktor verweilen.



VWZ-Summenkurve (entspricht Verdrängungsmarkierung):

$$F(t) = \int_0^t E(t)dt$$



Interne VWZ-Verteilung:

$$I(t) = \frac{1}{\tau} [1 - F(t)]$$

Für den idealen Rührkessel (vollständig rückvermischt) gilt: $I(t) = E(t)$

Die Zeitachse kann auch in der dimensionslosen Zeit

$$\Theta = \frac{t}{\tau}$$

ausgedrückt werden.

13.1.1 Beschreibung idealer Reaktoren

Idealer PFTR:

$$F(\Theta) = \begin{cases} 0 & : 0 < \Theta \leq 1 \\ 1 & : \Theta > 1 \end{cases}$$

Idealer STR:

$$F(\Theta) = 1 - \exp -\Theta$$

$$E(\Theta) = \frac{dF}{d\Theta} = \exp -\Theta$$

13.2 Modelle realer Reaktoren

13.2.1 Dispersionsmodelle

Dispersion ist ein *makroskopischer* Prozess, verursacht durch Variationen des Strömungsverhaltens (Turbulenz, etc.).

Massenbilanz mit Dispersionsterm für das eindimensionale Strömungsrohr:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = -U \frac{\partial c}{\partial z} + D_z \frac{\partial^2 c}{\partial z^2}$$

D_z oder D_{ax} : Dispersionskoeffizient

BODENSTEIN-Zahl:

$$Bo = \frac{L \cdot U}{D_z} = \frac{\text{erzwungene Konvektion}}{\text{Dispersion}}$$

$Bo \rightarrow 0$: VWZ-Kurve nähert sich dem idealen STR

$Bo \rightarrow \infty$: VWZ-Kurve nähert sich dem PFTR

Axiale PÉCLET-Zahl zur Bestimmung von D_{ax} mittels empirischen Korrelationen:

$$Pe_{ax} = \frac{\bar{u}d_R}{D_{ax}}$$

13.2.2 Kaskadenmodelle

Das VWZ-Verhalten realer Reaktoren kann mit einer Reihenschaltung N gleicher, ideal gemischter Zellen angenähert werden.

$$E(\Theta) = \frac{N(N \cdot \Theta)^{N-1}}{(N-1)!} \exp(-N\Theta)$$

Der Parameter N wird durch Fitting der errechneten VWZ-Kurve mit der experimentell bestimmten VWZ-Kurve erhalten.

Für $Bo > 50$ gilt $Bo \approx 2N$.

13.2.3 Gemischte Modelle

In manchen Fällen reichen die beiden Modelle mit jeweils nur einem Parameter nicht aus, um das beobachtete VWZ-Verhalten zu beschreiben. In diesen Fällen werden gemischte Modelle (Kombination idealer Reaktoren) angewandt.