

## Skript für die Vorlesung Technische Chemie I (Version 2011)

(erstellt von Sascha Beutel und Thomas Scheper)

(Bitte beachten Sie, dass ein Skript fehlerhaft sein kann. Falls Sie Fehler finden oder einige Dinge unklar sind, senden Sie uns eine email: [Beutel@iftc.uni-hannover.de](mailto:Beutel@iftc.uni-hannover.de), [scheper@iftc.uni-hannover.de](mailto:scheper@iftc.uni-hannover.de))

Eine der Kernfunktionen der Technischen Chemie ist es, Grundlagenkenntnisse in praktische Anwendung zu übertragen. Dazu ist es nötig, die thermodynamischen und kinetischen Informationen über die Reaktionen zu kennen und sie in geeignete Reaktorsysteme zu übertragen.

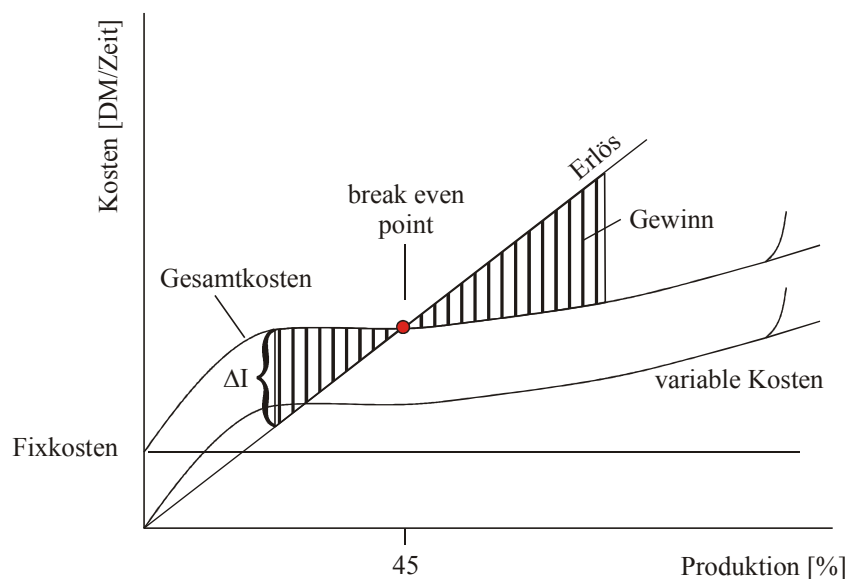
Die Technische Chemie ist die wissenschaftliche Disziplin, die den chemischen Produktionsverfahren zugrunde liegt. Sie behandelt verschiedene Aspekte chemischer Produktionsverfahren:

- Entwicklung von Verfahren
- Übertragung in den Technikumsmaßstab
- Betrieb von Produkthanlagen

In der Technischen Chemie werden dazu die Kenntnisse bestimmter Methoden und deren Grundlagen und das Wissen über stoffliche Zusammenhänge vermittelt.

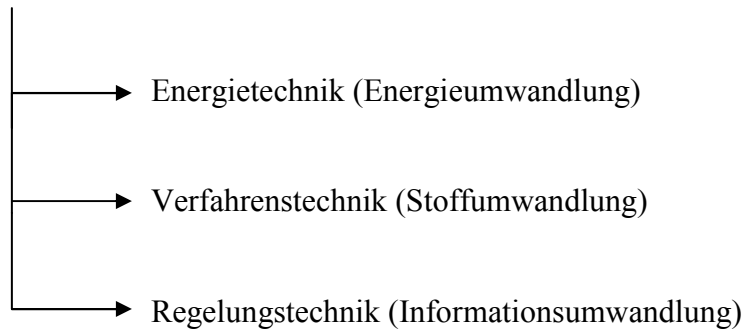
Die **Chemische Reaktionstechnik** und die Grundoperationen beschäftigen sich hauptsächlich mit den **Methoden**; die **Chemische Prozesstechnik** mit den stofflichen Gesichtspunkten und der Beschreibung technischer Prozesse.

Kurz: Es geht um die wirtschaftliche, umweltgerechte und ressourcenschonende Überführung der im Labor gewonnenen Grundlagenkenntnisse in die Praxis.

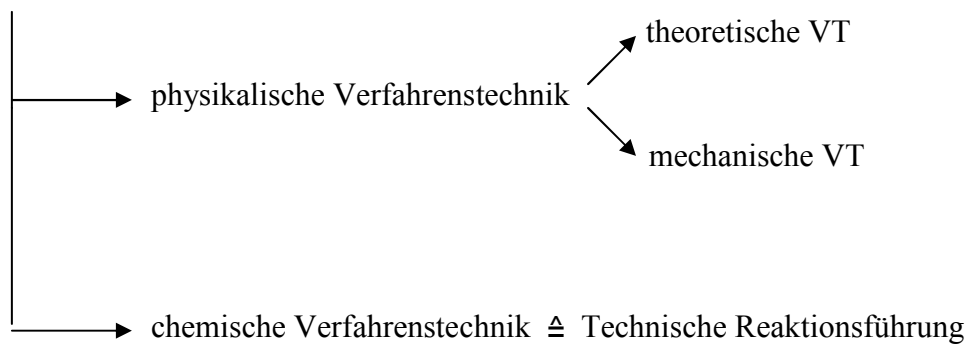


Solange  $\Delta I$  kleiner als die Fixkosten ist, sollte weiter produziert werden.

## Einteilung der Technik



## Verfahrenstechnik:



## Technische Reaktionsführung

### Vier Aufgabenbereiche

- Raumabgrenzung für Stoffumwandlung und ausreichende Verweildauer darum ⇒ chem. Reaktor
- Transportieren und Mischen der Reaktionsmasse
- Kontrolle des Wärmehaushaltes der Reaktion und der Temperaturerhaltung im Reaktionsraum
- Umgehung von Reaktionshemmungen (Katalysatoren)  
gezielte Umsatzbeeinflussung (Druck, Licht, Zufuhr freier Energie)

**Grundbegriffe:**

Folgende Grundbegriffe sind für Vorlesungen der Technischen Chemie wichtig:

Konzentration: 
$$c_i = \frac{m_i}{M_i \cdot V_R} = \frac{n_i}{V_R}$$
 Masse (über  $m_i$ ), Stoffmenge (über  $n_i$ ), Molekülmasse (unter  $M_i$ ), Volumen der Reaktionsmasse (unter  $V_R$ )

Molenanteil: 
$$x_i = \frac{n_i}{\sum_j n_j}$$

Massenanteil: 
$$w_i = \frac{m_i}{\sum_j m_j}$$

Hydrodynamische Verweilzeit: 
$$\tau_{\text{hydrodynamisch}} = \frac{V_{\text{Reaktor}}}{\dot{V}}$$
 mit Volumenstrom  $\dot{V}$

Umsatz: 
$$U = \frac{c^0 - c}{c^0} = 1 - f; \quad 0 \leq U \leq 1 \text{ und Restanteil } f.$$

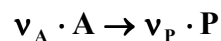
Für eine Reaktion der Art  $A \rightarrow P$  gilt:

Ausbeute: 
$$Y = \frac{c_P - c_P^0}{c_A^0}$$

Für eine Reaktion der Art  $A \rightarrow P+x$  gilt:

Selektivität: 
$$S = \frac{c_P - c_P^0}{c_A^0 - c_A}$$

Für eine stöchiometrische Reaktion wie unten folgt:

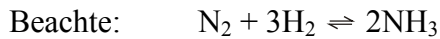


$$Y = \frac{c_P - c_P^0}{c_A^0} \cdot \frac{|\nu_A|}{\nu_P}$$

$$S = \frac{c_P - c_P^0}{c_A^0 - c_A} \cdot \frac{|\nu_A|}{\nu_P}$$

allgemein:  $\nu_i > 0$       Produkte  
 $\nu_i < 0$       Edukte

$$v_i = 0 \quad \text{Inertkomponente}$$



$$v_{\text{N}_2} = -1$$

$$v_{\text{H}_2} = -3$$

$$v_{\text{NH}_3} = 2$$

### Chemische Thermodynamik

Die Thermodynamik liefert in der Technischen Chemie Informationen über

- den maximalen Gleichgewichtsumsatz stofflicher Umwandlung
- sie zeigt an, in welche Richtung Reaktionen freiwillig ablaufen
- sie gibt Informationen über Mindestarbeitsbeträge, die nötig sind, um Reaktionen in umgekehrter Richtung ablaufen zu lassen
- sie gibt Informationen über die Wärmebilanz

Beachte: Unterschiedliche Wege sind möglich, um von Edukten zu Produkten zu gelangen.

Folgende thermodynamische Größen sind wichtig:

- Reaktionsenthalpie  $\Delta H_R$
- Gibbsche freie Standard Bildungsenthalpie  $\Delta G_R^0$ .

Für alle thermodynamischen Zustandgrößen gilt, dass sie nur abhängig vom Anfang- und Endzustand sind. Der spezielle Verlauf der Reaktion, also der Weg vom Anfangs- zum Endzustand ist dabei uninteressant. So lässt sich die Reaktionsenthalpie einer bestimmten Reaktion nach dem Hesschen Satz berechnen. Die Reaktionsenthalpie einer Reaktion kann beispielsweise aus den Bildungsenthalpien der Reaktanten ermittelt werden:

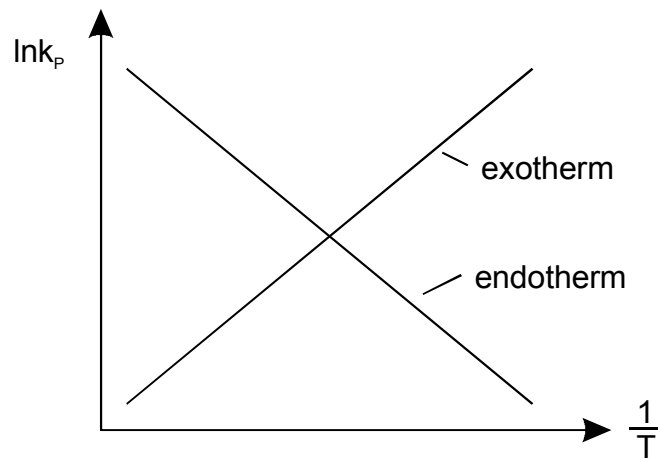
$$\Delta H_R = \sum_{i=1}^N v_i \cdot \Delta H_{fi}$$

Die Gleichgewichtskonstante des Massenwirkungsgesetzes  $K_p$  und somit die Lage des chemischen Gleichgewichts kann aus thermodynamischen Daten wie folgt berechnet werden:

$$\Delta G_R^0 = -RT \ln K_p$$

Die Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten  $K_p$  wird durch die Beziehung von

van't Hoff beschrieben: 
$$\frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{\Delta H_R^0}{RT^2}$$



Man erkennt, dass exotherme Reaktionen bei tiefen Temperaturen und endotherme Reaktionen bei hohen Temperaturen begünstigt sind. Daneben gilt auch hier das Prinzip von Le Chatelier und Braun.

### Kinetik

Für eine Reaktorberechnung müssen Informationen über den eigentlichen Prozess vorliegen. Neben den thermodynamischen Größen, die Informationen über die Wärmetönung und die Gleichgewichtslage liefern, sind kinetische Informationen wichtig, um folgendes zu beschreiben:

- Temperatur- und Konzentrationsabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit
- Auswirkung von Nebenreaktionen
- Einfluss von Katalysatoren

Mikrokinetik: Ablauf der eigentlichen Reaktion; Makrokinetik (oft auch Formalkinetik): Einfluss von Transportvorgängen auf die Reaktion

Beachte: Formalkinetik z. B. Zusammensetzung aus Stofftransport und chem. Reaktion.

### Grundlagen

So muss die Reaktion für:  $R_1 + R_2 \rightarrow 2R_3$

als Funktion der Konzentrationen  $c_i$ ,  $i = 1, 2, 3$ , der an der Reaktion beteiligten Komponenten sowie der Temperatur bekannt sein. Die theoretische Beschreibung des Ablaufs einer

chemischen Reaktion ist in der Regel recht komplex. In der Regel laufen chemische Umsetzungen nicht in einer Stufe, sondern über eine Reihe von Zwischenprodukten, d.h. nach einem Mechanismus, ab. Diese Tatsache macht es, vom praktischen Standpunkt aus gesehen, unmöglich, ein brauchbares Zeitgesetz für eine ins Auge gefasste Reaktion vorherzusagen. Dabei stellt sich allerdings die Frage, wie solche kinetischen Messungen auszuwerten sind. Um die Antwort zu finden, erinnere man sich daran, dass die Chemische Kinetik Zeitgesetze für die bekannten Elementarreaktionen genauer begründet. Es gilt:

Für Bildungsreaktionen	$A + B \rightarrow AB$	: $r_v = kc_Ac_B$
Für Zerfallsreaktionen	$AB \rightarrow A + B$	: $r_v = kc_{AB}$
Für Austauschreaktionen	$AB + C \rightarrow AC + B$	: $r_v = kc_{AB}c_C$
Für Umlagerungen	$ABC \rightarrow ACB$	: $r_v = kc_{ABC}$

In der Praxis geht man nun davon aus, dass man das Zeitgesetz einer gegebenen irreversiblen Reaktion vom Typ 1 mit dem Ansatz (Produktansatz)

$$r_v = k(T) \cdot c_1^{\alpha_1} c_2^{\alpha_2} c_3^{\alpha_3}$$

beschreiben kann, wobei  $k(T)$  nur von der Temperatur abhängt und die Arrhenius-Beziehung ( $E_A$ : Aktivierungsenergie):

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

gilt.

### Wie lässt sich die Reaktionsordnung bestimmen?

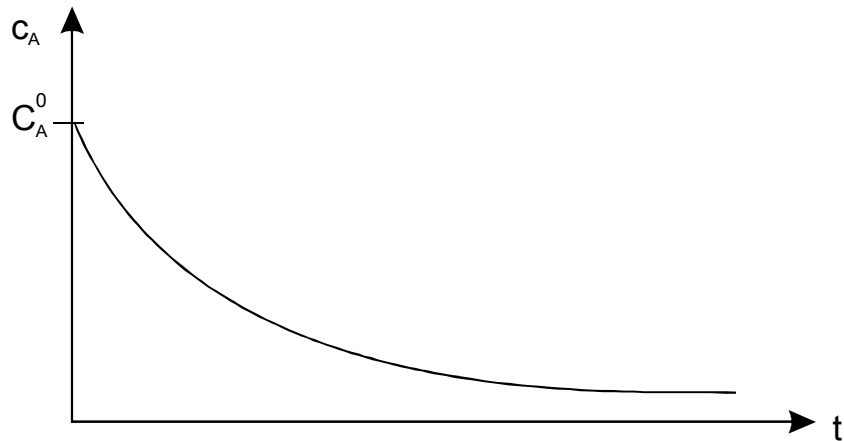
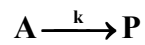
- Integralmethode
- Differentialmethode

Aus Konzentration- Zeit- Diagrammen der Gesamtumsetzung kann man erkennen, ob Teilreaktionen nebeneinander (parallel), nacheinander (konsekutiv) oder reversibel ablaufen.

Reaktionsgeschwindigkeiten sind Funktionen der:

- Konzentration der Reaktanden
- Temperatur
- des Drucks
- Anwesenheit von Fremdstoffen (Inhibition, Katalysatoren)

Beispiel:



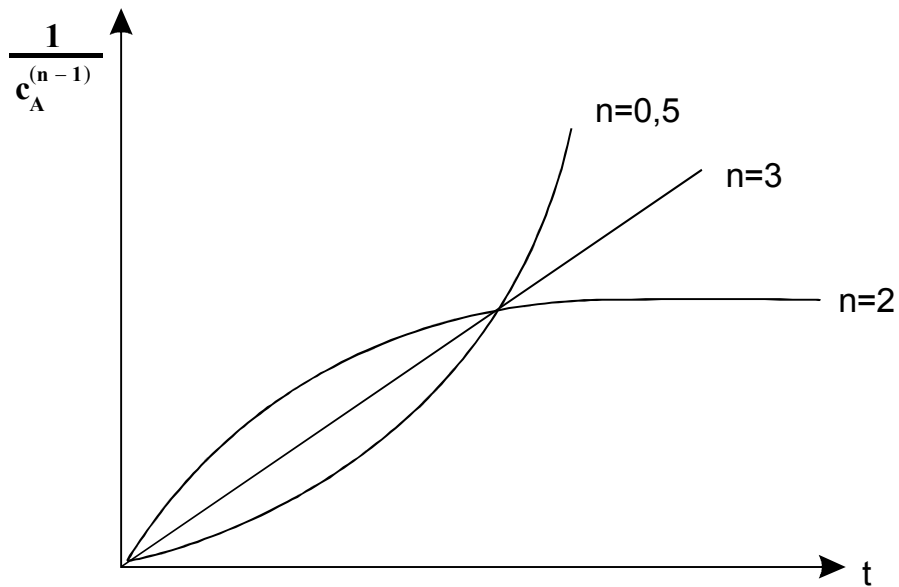
**Integralmethode:**

$$r_A = \frac{dc_A}{dt} = -k \cdot c_A^n$$

daraus wird:

$$t = \frac{1}{(n-1) \cdot k} \cdot \left[ \frac{1}{c_A^{(n-1)}} - \frac{1}{c_{A^0}^{(n-1)}} \right] \text{ für } n \neq 1$$

Messwerte auftragen:



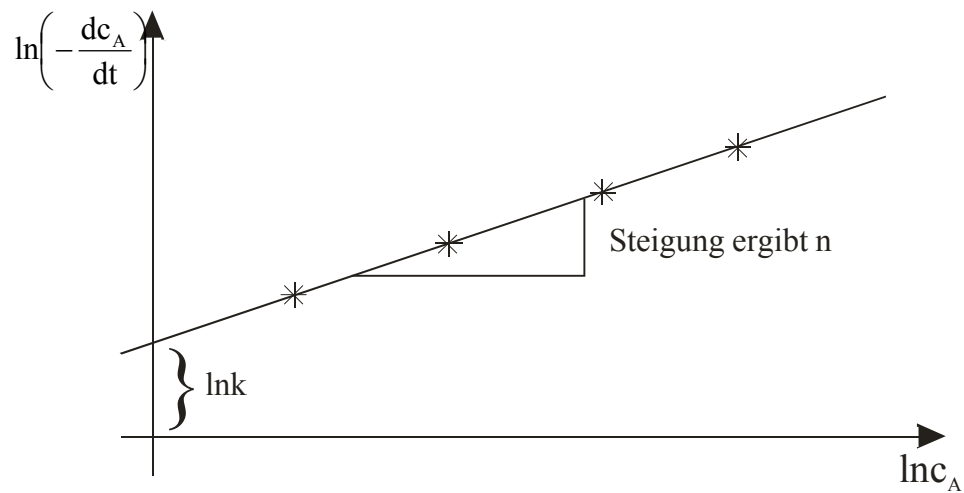
Man muß n variieren, bis Gerade, dann aus der Steigung k errechnen.

**Differentialmethode:**

$$r_A = \frac{dc_A}{dt} = -k \cdot c_A^n$$

Logarithmieren:

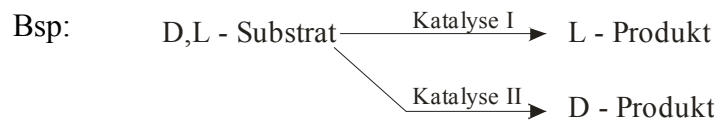
$$\ln\left(\frac{dc_A}{dt}\right) = n \cdot \ln c_A + \ln k$$

**Kinetik chemischer Zwischenreaktionen**

Es gibt noch komplexere Reaktionen:

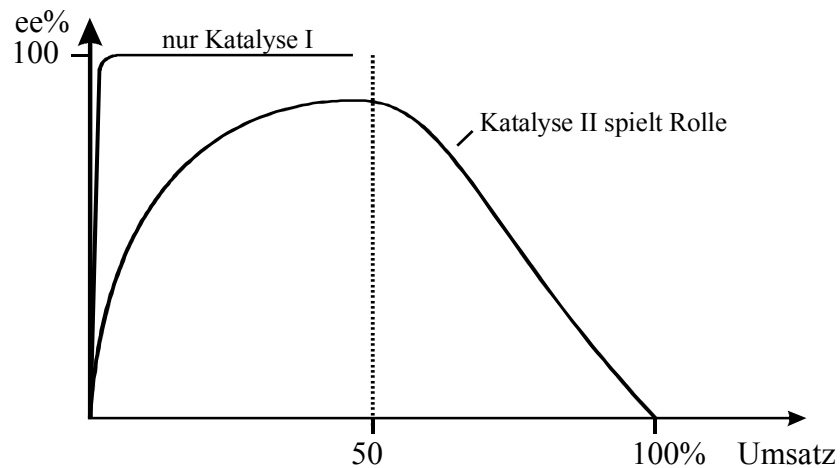
Parallelreaktion

Folgereaktion

**Parallelreaktionen:**

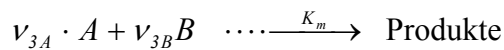
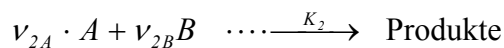
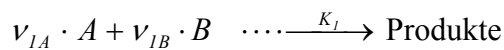
erwünscht ist L-Produkt (ee% Enantiomerenüberschuß)





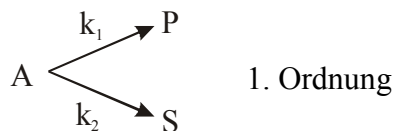
Substrat verschwindet nach dem Verhältnis der Einzelreaktionsgeschwindigkeiten.

Annahme: irreversible Parallelreaktionen:



bezogen auf A gilt: 
$$-R_A = -\frac{dc_A}{dt} = \sum_{j=1}^m v_{jA} \cdot r_{jA}$$

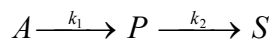
### Einfacher Fall



$$r_A = \frac{dc_A}{dt} = -k_1 \cdot c_A - k_2 \cdot c_A = -(k_1 + k_2) \cdot c_A$$

Integralmethode mit  $\ln \frac{c_A^0}{c_A}$  gegen t liefert Summe der Geschwindigkeitskonstanten. Aus dem Bildungsgeschwindigkeiten für **P** und **S** kann das Verhältnis von  $k_1$  zu  $k_2$  ermittelt werden.

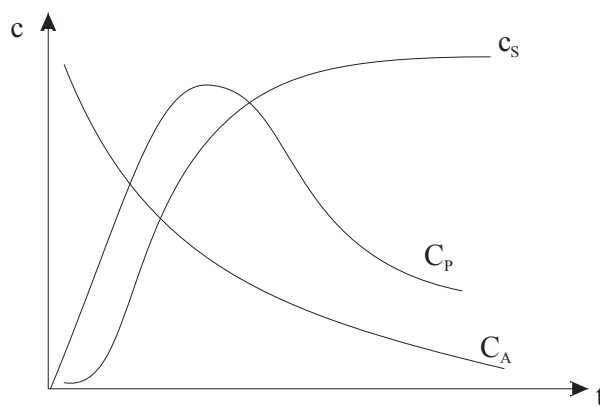
**Folgereaktionen:** (Pyrolyse: Kohlenwasserstoffe zu Ethylen und Propen und in Wasserstoff)



$$r_A = \frac{dc_A}{dt} = -k_1 \cdot c_A^m$$

$$r_P = \frac{dc_P}{dt} = k_1 \cdot c_A^m - k_2 \cdot c_P^n$$

$$r_S = \frac{dc_S}{dt} = k_2 \cdot c_P^n$$



**Irreversible Reaktion Satzreaktor  $m = n = 1$**

$C_A$ : ① durch Integration  $c_A = c_A^0 \cdot e^{-k_1 \cdot t}$

$C_P$ : ②

$$\frac{dc_P}{dt} = \underbrace{k_1 \cdot c_A^0 \cdot e^{-k_1 t}}_{s(t)} - \underbrace{k_2 \cdot c_P}_{a(t)y}$$

lineare, inhomogene Differentialgleichung, 1. Ordnung  
lösen nach  $y' = a(t)y + s(t)$  (Übung)

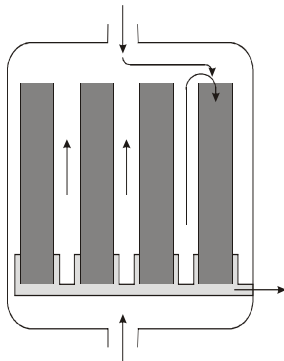
### Chemische Reaktoren

Chem. Reaktor:

Hier findet die chemische Umsetzungsreaktion statt

(z. B. Kolben, Reagenzglas im Labor)

Wie einteilbar?:



a) z. B. nach Betriebsbedingungen

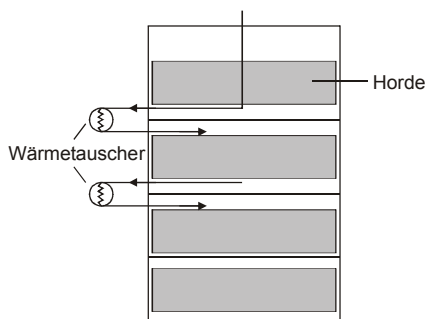
- T-Bereich
- Druckbereich

b) z. B. nach Reaktionsphasen

- Einphasenreaktoren
- Zwei-, Mehrphasenreaktoren

c) z. B. nach Konstruktion

- bsp. Reaktoren für heterogen kal. Gasreaktoren
- Vollraumreaktor
- Hordenreaktor
- Rohrbündelreaktor
- Wanderbett Reaktoren
- Radialkonverter
- Wirbelschichtreaktor



➤ Zu letzterem:

Modellierung eines Reaktors allein ist schwierig.

Betriebsbedingung und konstruktive Merkmale sind hier äußerst wichtig.

➤ Nach Art der Prozessführung

- überschaubar
- oftmals das normale Handwerkzeug aus dem Labor

## Prozessführung

a.) diskontinuierlich

b.) kontinuierlich

c.) halbkontinuierlich

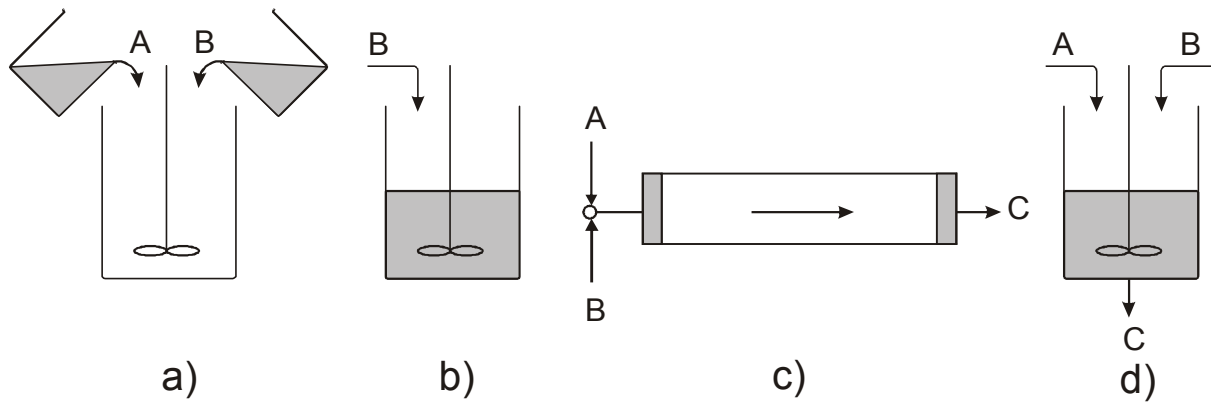


Abbildung: Grundtypen chemischer Reaktoren:

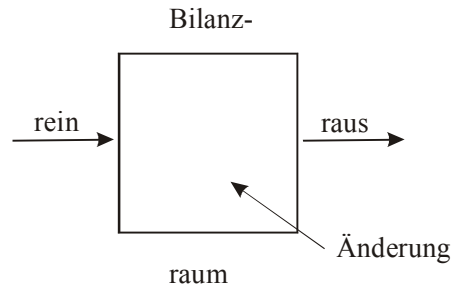
- a) diskontinuierlicher Rührkessel (Batch-Reaktor)
- b) halbkontinuierlicher betriebener Rührkessel
- c) Strömungsrohr
- d) kontinuierlich betriebener Rührkessel

Reaktionsführung		Konzentrationsverlauf	
		zeitlich	örtlich
1) Diskontinuierlich	 instationär, homogen		
	 stationär, inhomogen		
2) Kontinuierlich	 stationär, homogen		

Abb. 2 : Konzentrationsverlauf im idealen Batch-Reaktor, im Idealrohr und im Idealkessel

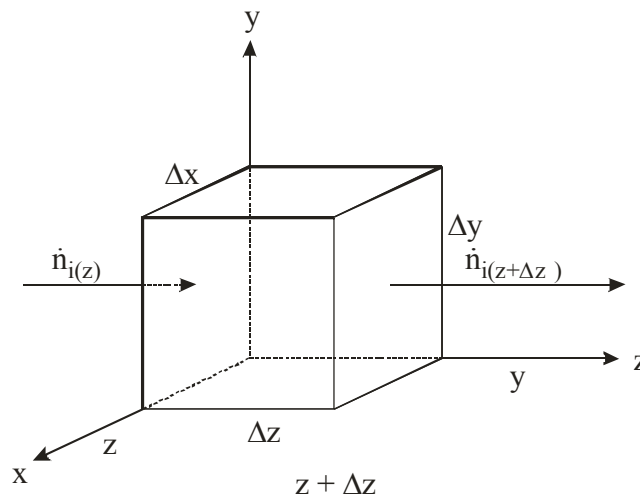
## Massenbilanz

Folgende Größen führen zu einer Änderung der Stoffkonzentration in einem Volumenelement (Bilanzraum):



Wir betrachten:

- Konvektion
- Konduktion (Dispersion)
- Reaktion
- (- Stoffübergang)



### Konvektion

$$\text{rein bei } z(0): \quad \dot{n}_{i(z)} = c_i \cdot \dot{V} = (c_i \cdot u_z)_z \cdot \Delta x \cdot \Delta y$$

$$\text{raus bei } z(0)+\Delta z: \quad \dot{n}_{i,(z+\Delta z)+\Delta z} = (c_i \cdot u_z)_{z+\Delta z} \cdot \Delta x \cdot \Delta y$$

Taylorreihenentwicklung bis zum 1. linearen Glied, um  $\dot{n}_i$ , an dem Punkt  $z + \Delta z$  angeben zu können.

Differenz über den Bilanzraum:

$$\dot{n}_{i(z)} - \dot{n}_{i(z+\Delta z)} = \Delta \dot{n}_{i,z} = - \frac{\partial (c_i \cdot u_z)}{\partial z} \cdot \Delta x \cdot \Delta y \cdot \Delta z$$

daraus Gesamtänderung in alle Raumrichtungen

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = - \left( \frac{\partial (c_i u_x)}{\partial x} + \frac{\partial (c_i u_y)}{\partial y} + \frac{\partial (c_i u_z)}{\partial z} \right)$$

Koordinatenschreibweise:  $= - \left( \frac{\partial}{\partial x} \vec{e}_x + \frac{\partial}{\partial y} \vec{e}_y + \frac{\partial}{\partial z} \vec{e}_z \right) \cdot (c_i \vec{u})$

$$\curvearrowright \quad \frac{\partial c_i}{\partial t} = -\text{div}(c_i \vec{u}) = -\vec{\nabla} \cdot (c_i \vec{u})$$

### Für Konduktionsterm (Dispersionsterm)

Dispersion wird als Konduktionsterm wie ein molekularer Transportterm betrachtet (ähnl. Diffusion)

$$j_i = \frac{\dot{n}_i}{A} = -D_i \cdot \frac{\partial c_i}{\partial z} \quad \text{1. Ficksches Gesetz}$$

weiter wie vorn.

### Reaktion

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = \sum_j \nu_{ij} \cdot r_j = r_i$$

Damit ergibt sich für die Materialbilanz allgemein:

Die Konzentration einer Komponente im Volumenelement eines Reaktors wird bestimmt durch:

$$\left[ \begin{array}{l} \text{differentielle} \\ \text{Konzentrations-} \\ \text{änderung} \end{array} \right] = \left[ \begin{array}{l} \text{erzwungene} \\ \text{Konvektion} \end{array} \right] + \left[ \begin{array}{l} \text{effektive} \\ \text{Diffusion} \end{array} \right] + [\text{Reaktion}]$$

Mathematisch läßt sich diese Beziehung als Bilanzgleichung formulieren:

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = -\text{div}(\vec{u} c_i) - \text{div}(\vec{j}_i) + \sum \nu_i r_{ij}$$

oder

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = -\text{div}(\vec{u} c_i) + \text{div}(D_i \text{grad } c_i) + r$$

## Ideale Reaktoren

### Idealer Satzreaktor (Rührkesselreaktor, batch reactor)

Die Bilanzgleichung lautet:

$$\frac{dc_i}{dt} = -0 + 0 + r_i = r_i$$

angewandt auf die einfache Reaktion  $A \rightarrow B$  (Reaktion 1. Ordnung) ergibt sich mit

$$\begin{aligned} \frac{dc_a}{dt} &= -k c_a \\ -c_a^0 dU &= -k c_a^0 (1-U) dt \end{aligned}$$

$$\boxed{\ln \frac{1}{1-U} = k t \quad \Leftrightarrow \quad t = \frac{1}{k} \ln \frac{1}{1-U}}$$

Dabei ist  $t$  die Zeit, die nötig ist, um unter gegebenen Bedingungen einen bestimmten Umsatz zu erreichen.

### Ideales Strömungsrohr (plug flow reactor)

(Beispiel: eine Fläche  $F$  wird in einer Richtung durchströmt;  $u$  ist der Betrag der Strömungsgeschwindigkeit). Die Bilanzgleichung hat die Form:

$$-\frac{d(u c_i)}{dx} + r_i = 0$$

$$\frac{u dc_i}{dx} = r_i$$

$$\frac{dU}{dV} = -\frac{r_i}{c_i^0 \dot{V}}$$

Durch Integration erhält man:

$$c_i^0 \dot{V} \int_0^U \frac{dU}{-r} = \int_0^V dV = V$$

$$\boxed{\tau = c_i^0 \int_0^U \frac{dU}{-r_i}}$$

### Idealer Durchflußrührkessel (continuous stirred tank reactor)

$$\frac{dc_i}{dt} = -\text{div} \cdot (c_i \cdot \vec{u}) + r_i$$

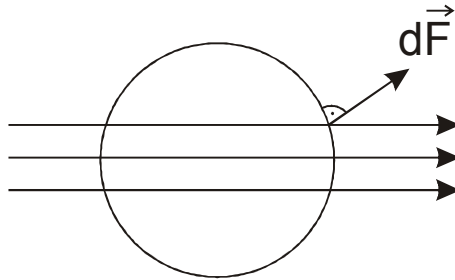
$$\frac{dc_i}{dt} - r_i = -\text{div} (c_i \cdot \vec{u})$$

Integration über Volumen der Reaktionsmasse

$$\int_V \left( \frac{dc}{dt} - r \right) \cdot dV = - \int_V \operatorname{div} c \cdot \vec{u} \cdot dV$$

Nach dem Gaußschen Satz gilt:

Wenn ein Vektorfeld in einem Volumen definiert ist, dann ist das Integral der Divergenz des Vektorfeldes gleich dem Fluss des Vektorfeldes durch die das Volumen begrenzende Fläche.  $d\vec{F}$  ist die Normale auf der Fläche durch die das Vektorfeld durch die Oberfläche des Volumens geht.



Im Prinzip eine Integration über die Gesamtfläche. Man betrachtet was rein und rausgeht.

$$\begin{aligned} \left( \frac{dc}{dt} - r \right) \cdot V &= - \int_F c \cdot \vec{u} \cdot d\vec{F} \\ &= - \int_F c \cdot \vec{u} \cdot \vec{e} \cdot d\vec{F} \\ &= \overset{\circ}{V} (c_{\text{ein}} - c_{\text{aus}}) \end{aligned}$$

Damit ergibt sich:

$$\frac{dc}{dt} = \frac{1}{\tau} (c_{\text{ein}} - c_{\text{aus}}) + r = 0 \quad \text{im stationären Fall}$$

### Weiterführende Literatur

**R. Aris,**

Introduction to the Analysis of Chemical Reactors, Prentice Hall, Englewood Cliffs, 1965

**M. Baerns, H. Hofmann und A. Renken,**

Chemische Reaktionstechnik, G. Thieme-Verlag, Stuttgart, 1987

**K. Dieler und A. Löwe,**

Chemische Reaktionstechnik, C. Hanser-Verlag, München, 1975



**H. Erfurt und G. Just,**

Modellierung und Optimierung chemischer Prozesse, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 1973

**E. Fitzner und W. Fritz,**

Technische Chemie, Eine Einführung in die Chemische Reaktionstechnik, Springer-Verlag, Berlin, 1975

**G. F. Froment und K. B. Bischoff,**

Chemical Reactor Analysis and Design, J. Wiley, New York, 1979

**D.M. Himmelblau und K.B. Bischoff,**

Process Analysis and Simulation, J. Wiley, New York, 1968

**E. Ignatowitz,**

Chemietechnik Verlag Europa-Lehrmittel, 1997

**M. Jakubith,**

Grundoperationen und chemische Reaktionstechnik, Wiley VCM, 1999

**M. Jakubith,**

Chemische Verfahrenstechnik VCH, Weinheim 1991

**W. W. Kafarow,**

Kybernetische Methoden in der Chemie und chemischen Technologie, Verlag Chemie, Weinheim, 1971

**O. Levenspiel,**

Chemical Reaction Engineering, J. Wiley, New York, 1972

**U. Onken und A. Behr,**

Chemische Prozesskunde, G. Thieme-Verlag, Stuttgart, 1996

**J. Gmehling und A. Brehm,**

Grundoperationen, G. Thieme-Verlag, Stuttgart, 1996

**O. Levenspiel,**

The Chemical Reactor Omnibook, OSU Book Stores, Inc., Corvallis, Oregon 97339, Jan.1993

**W. L. McCabe, J. C. Smith und P. Harriott,**

Unit Operations of Chemical Engineering, McGraw Hill Higher Education, 2006

**S. S. Fogler, A. and C. Vennema,**

Elements of Chemical Reaction Engineering, Prentice-Hall International, Inc., 2002

**A. Behr, D. W. Agar und J. Jörissen,**

Einführung in die Technische Chemie, Spektrum Akademischer Verlag, 2010

Dieses Skript wurde im Februar 2011 überarbeitet