

**Bedeckungsgrad =  $\theta$  = Belegungsgrad**  
 Anteil der freien Plätze

Katalysator(pore) Edukt

40 Plätze insgesamt  
 20 freie Plätze

$$\theta = \frac{20}{40} = 0,5$$

In den Bedeckungsgrad gehen nur (freie) Reaktionsplätze ein, die Reaktion selbst wird nicht berücksichtigt.  
 Er ist unabhängig von der Reaktionsgeschwindigkeit!

Leibniz Universität Hannover Bernd Hitzmann **TCI** Institut für Technische Chemie

**Porennutzungsgrad =  $\eta$  = Katalysatornutzungsgrad**  
 Anteil der inneren Oberfläche des Katalysators, der *scheinbar* für die Reaktion genutzt wird (abhängig von Reaktion).

$r_s$  = querschnittsbezogene Reaktionsgeschw.  $r_s = klc$  für Reaktion 1. Ordnung

$r_s$  Dimension:  $\frac{\text{Stoffmenge}}{\text{Zeit} \cdot \text{Fläche}}$  Einheit:  $\frac{\text{mol}}{\text{sec} \cdot \text{m}^2}$  mittlere  $r_s$

Aufgrund der Verarmung der Edukt-Konzentration ist  $r_s$  in der Pore abhängig vom Ort

$$\bar{r}_s = k \int_0^l c(z) dz$$

Das Verhältnis von  $\bar{r}_s$  zu maximal möglichen  $r_{s,max}$  ist der **Porennutzungsgrad**

$$\eta = \frac{\bar{r}_s}{r_{s,max}} = \frac{\int_0^l c(z) dz}{kc_0 l}$$
 maximal mögliches

Leibniz Universität Hannover Bernd Hitzmann **TCI** Institut für Technische Chemie

Bitte ordnen Sie den unterschiedlichen Bereichen in folgendem Diagramm die Gebiete: Porendiffusion, Stoffübergang und Kinetik zu. Wie verhält sich der Porennutzungsgrad, das Thiele Modul und die scheinbare Aktivierungsenergie?

$\eta$  Porennutzungsgrad  
 $k$  Reaktionsgeschwindigkeitskonstante  
 $E_{A,S}$  scheinbare Aktivierungsenergie  
 $\varphi$  Thiele-Modul

$$\ln(k\eta) = \ln(k_0) - \frac{E_{A,S}}{RT}$$

Stoffübergangsbereich  $\varphi \gg 1, \eta < 1, E_{A,S} \approx 0$   
 Porendiffusionsgebiet  $\eta = 1/\varphi, E_{A,S} = 0,5 E_A$   
 Kinetisches Gebiet  $\varphi < 1, \eta \approx 1, E_{A,S} \approx E_A$

hohe Temperatur → niedrige Temperatur

Leibniz Universität Hannover Bernd Hitzmann **TCI** Institut für Technische Chemie

Bitte berechnen Sie die Konzentration eines Edukts in einem kugelförmigen Katalysator-Pellet unter stationären Bedingungen, wenn ein effektiver Diffusionskoeffizient und eine irreversible Reaktion 1. Ordnung vorliegt.

Katalysator-Pellet  
 R Radius des Pellets  
 r Ortskoordinate  
 D effektiver Diffusionskoeffizient

Gasraum mit Konzentration  $c_0$

Allgemeine Stoffbilanz  
 $\frac{\partial c_i}{\partial t} = -\text{div}(\bar{u}c_i) + \text{div}(D \text{grad}(c_i)) + v_i r_i$

Stationär Kat.-Pellet  
 ~~$\frac{\partial c_i}{\partial t} = -\text{div}(\bar{u}c_i) + \text{div}(D \text{grad}(c_i)) + v_i r_i$~~

irr. Reaktion 1. Ordnung  
 $0 = D_{eff} \text{div}(\text{grad}(c)) - kc$

Leibniz Universität Hannover Bernd Hitzmann **TCI** Institut für Technische Chemie

**Zylinderkoordinaten**

$x = r \cos(\Phi)$   
 $y = r \sin(\Phi)$   
 $z = h$

**Polarkoordinaten Kugelkoordinaten**

$x = r \cos(\Phi) \sin(\theta)$   
 $y = r \sin(\Phi) \sin(\theta)$   
 $z = r \sin(\theta)$

Leibniz Universität Hannover Bernd Hitzmann **TCI** Institut für Technische Chemie

$\nabla^2 c = \text{div}(\text{grad}(c))$

Tabelle 1.1: Formeln der Vektoranalysis

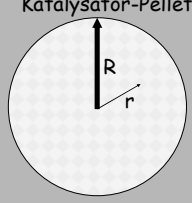
	Rechtwinklige Koordinaten	Zylinderkoordinaten	Kugelkoordinaten
Transformation auf rechtwinklige Koordinaten		$x = r \cos \Phi$ $y = r \sin \Phi$ $z = z$	$x = r \cos \Phi \sin \theta$ $y = r \sin \Phi \sin \theta$ $z = r \cos \theta$
Gradient	$\nabla \varphi = \frac{\partial \varphi}{\partial x} \vec{e}_x + \frac{\partial \varphi}{\partial y} \vec{e}_y + \frac{\partial \varphi}{\partial z} \vec{e}_z$	$\nabla \varphi = \frac{\partial \varphi}{\partial r} \vec{e}_r + \frac{1}{r} \frac{\partial \varphi}{\partial \Phi} \vec{e}_\Phi + \frac{\partial \varphi}{\partial z} \vec{e}_z$	$\nabla \varphi = \frac{\partial \varphi}{\partial r} \vec{e}_r + \frac{1}{r} \frac{\partial \varphi}{\partial \theta} \vec{e}_\theta + \frac{1}{r \sin \theta} \frac{\partial \varphi}{\partial \Phi} \vec{e}_\Phi$
Divergenz	$\nabla \cdot \vec{A} = \frac{\partial A_x}{\partial x} + \frac{\partial A_y}{\partial y} + \frac{\partial A_z}{\partial z}$	$\nabla \cdot \vec{A} = \frac{1}{r} \frac{\partial(r A_r)}{\partial r} + \frac{1}{r \sin \theta} \frac{\partial(A_\theta \sin \theta)}{\partial \theta} + \frac{1}{r \sin \theta} \frac{\partial A_\Phi}{\partial \Phi}$	$\nabla \cdot \vec{A} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial(r^2 A_r)}{\partial r} + \frac{1}{r \sin \theta} \frac{\partial(A_\theta \sin \theta)}{\partial \theta} + \frac{1}{r \sin \theta} \frac{\partial A_\Phi}{\partial \Phi}$
Laplace-Operator	$\nabla^2 \varphi = \frac{\partial^2 \varphi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \varphi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \varphi}{\partial z^2}$	$\nabla^2 \varphi = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( r \frac{\partial \varphi}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2 \varphi}{\partial \Phi^2} + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2 \varphi}{\partial z^2}$	$\nabla^2 \varphi = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial \varphi}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin \theta \frac{\partial \varphi}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2 \varphi}{\partial \Phi^2}$

Kugelkoordinaten

$$\nabla^2 c = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial c}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin \theta \frac{\partial c}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2 c}{\partial \Phi^2}$$

Leibniz Universität Hannover Bernd Hitzmann **TCI** Institut für Technische Chemie

**Katalysator-Pellet**



Gasraum mit Konzentration  $c_0$

$$0 = D_{eff} \operatorname{div}(\operatorname{grad}(c)) - kc$$

$$\nabla^2 c = \operatorname{div}(\operatorname{grad}(c))$$

**Kugelsymmetrie**

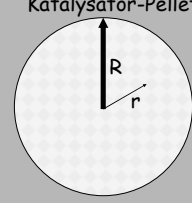
$$\nabla^2 c = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial c}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin^2 \theta \frac{\partial c}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2 c}{\partial \phi^2}$$

$$\nabla^2 c = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial c}{\partial r} \right)$$

$$0 = D_{eff} \frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left( r^2 \frac{dc}{dr} \right) - kc$$

Leibniz Universität Hannover Bernd Hitzmann **TCI** Institut für Technische Chemie

**Katalysator-Pellet**



Gasraum mit Konzentration  $c_0$

$$0 = D_{eff} \frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left( r^2 \frac{dc}{dr} \right) - kc$$

Randbedingungen

$$c(R) = c_0$$

$$\left. \frac{dc}{dr} \right|_{r=0} = 0$$

$$0 = D_{eff} \frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left( r^2 \frac{dc}{dr} \right) - kc \xrightarrow{*r^2} 0 = D_{eff} \frac{d}{dr} \left( r^2 \frac{dc}{dr} \right) - r^2 kc$$

$$0 = D_{eff} r^2 \frac{d^2 c}{dr^2} + 2D_{eff} r \frac{dc}{dr} - r^2 kc$$
 gewöhnliche lineare homogene DGL

Leibniz Universität Hannover Bernd Hitzmann **TCI** Institut für Technische Chemie

Randbedingungen  $\left. \frac{dc}{dr} \right|_{r=0} = 0$

$$c(R) = c_0$$

$$0 = D_{eff} r^2 \frac{d^2 c}{dr^2} + 2D_{eff} r \frac{dc}{dr} - r^2 kc$$

Ansatz  $c(r) = A \frac{e^{\alpha r}}{r}$

$$\frac{dc}{dr} = A \alpha \frac{e^{\alpha r}}{r} - A \frac{e^{\alpha r}}{r^2}$$

$$\frac{d^2 c}{dr^2} = A \alpha^2 \frac{e^{\alpha r}}{r} - A \alpha \frac{e^{\alpha r}}{r^2} - A \alpha \frac{e^{\alpha r}}{r^2} + A \frac{2e^{\alpha r}}{r^3}$$

$$0 = D_{eff} r^2 A \left( \alpha^2 \frac{e^{\alpha r}}{r} - \alpha \frac{e^{\alpha r}}{r^2} - \alpha \frac{e^{\alpha r}}{r^2} + \frac{2e^{\alpha r}}{r^3} \right) + 2D_{eff} r A \left( \alpha \frac{e^{\alpha r}}{r} - \frac{e^{\alpha r}}{r^2} \right) - r k A e^{\alpha r}$$

$$0 = \alpha^2 D_{eff} r^2 A e^{\alpha r} - 2\alpha D_{eff} r A e^{\alpha r} + 2D_{eff} A e^{\alpha r} + 2D_{eff} \alpha A e^{\alpha r} - 2D_{eff} A e^{\alpha r} - r k A e^{\alpha r}$$

$$0 = \alpha^2 D_{eff} r^2 A e^{\alpha r} - r k A e^{\alpha r}$$

Leibniz Universität Hannover Bernd Hitzmann **TCI** Institut für Technische Chemie

Ansatz  $c(r) = A \frac{e^{\alpha r}}{r}$

Randbedingungen  $\left. \frac{dc}{dr} \right|_{r=0} = 0$

$$c(R) = c_0$$

$$0 = \alpha^2 D_{eff} r^2 A e^{\alpha r} - r k A e^{\alpha r}$$

Einheitslos rechnen ergibt:  $\varphi = R \sqrt{\frac{k}{D_{eff}}}$  Thiele Modul

muss 0 sein!  $\alpha^2 = \frac{k}{D_{eff}}$   $\alpha = \pm \sqrt{\frac{k}{D_{eff}}}$  Charakteristische Länge

allgem. Lösung  $c(r) = A \frac{e^{+\frac{\varphi r}{R}}}{r} + B \frac{e^{-\frac{\varphi r}{R}}}{r}$  Randbedingungen nutzen, um A und B zu berechnen!

$$c(R) = c_0 \longrightarrow c(R) = c_0 = A \frac{e^{+\varphi}}{R} + B \frac{e^{-\varphi}}{R}$$

Leibniz Universität Hannover Bernd Hitzmann **TCI** Institut für Technische Chemie

Ansatz  $c(r) = A \frac{e^{\alpha r}}{r}$

Randbedingungen  $\left. \frac{dc}{dr} \right|_{r=0} = 0$

$$c(R) = c_0$$

$$0 = \alpha^2 D_{eff} r^2 A e^{\alpha r} - r k A e^{\alpha r}$$

$$\alpha = \pm \sqrt{\frac{k}{D_{eff}}} \quad \varphi = R \sqrt{\frac{k}{D_{eff}}} \quad c(r) = A \frac{e^{+\frac{\varphi r}{R}}}{r} + B \frac{e^{-\frac{\varphi r}{R}}}{r} \quad c_0 = A \frac{e^{+\varphi}}{R} + B \frac{e^{-\varphi}}{R}$$

mit  $r^2$  multiplizieren

$$\frac{dc}{dr} = A \frac{\varphi}{R} \frac{e^{+\frac{\varphi r}{R}}}{r} - A \frac{e^{+\frac{\varphi r}{R}}}{r^2} - B \frac{\varphi}{R} \frac{e^{-\frac{\varphi r}{R}}}{r} - B \frac{e^{-\frac{\varphi r}{R}}}{r^2} = 0$$

Nun  $r=0$

$$rA \frac{\varphi}{R} e^{+\frac{\varphi r}{R}} - A e^{+\frac{\varphi r}{R}} - rB \frac{\varphi}{R} e^{-\frac{\varphi r}{R}} - B e^{-\frac{\varphi r}{R}} = 0$$

$$0 - A e^0 - 0 - B e^0 = 0 \quad A + B = 0 \quad B = -A \quad c_0 = A \frac{e^{+\varphi}}{R} - A \frac{e^{-\varphi}}{R}$$

Leibniz Universität Hannover Bernd Hitzmann **TCI** Institut für Technische Chemie

Ansatz  $c(r) = A \frac{e^{\alpha r}}{r}$

Randbedingungen  $\left. \frac{dc}{dr} \right|_{r=0} = 0$

$$c(R) = c_0$$

$$0 = \alpha^2 D_{eff} r^2 A e^{\alpha r} - r k A e^{\alpha r}$$

$$\alpha = \pm \sqrt{\frac{k}{D_{eff}}} \quad \varphi = R \sqrt{\frac{k}{D_{eff}}} \quad c(r) = A \frac{e^{+\frac{\varphi r}{R}}}{r} + B \frac{e^{-\frac{\varphi r}{R}}}{r} \quad c_0 = A \frac{e^{+\varphi}}{R} + B \frac{e^{-\varphi}}{R}$$

$$B = -A \quad c_0 = A \frac{e^{+\varphi}}{R} - A \frac{e^{-\varphi}}{R} \quad c_0 = A \frac{e^{+\varphi} - e^{-\varphi}}{R} \quad A = \frac{c_0 R}{e^{+\varphi} - e^{-\varphi}}$$

$$c(r) = c_0 \frac{R}{e^{+\varphi} - e^{-\varphi}} \frac{e^{+\frac{\varphi r}{R}} - e^{-\frac{\varphi r}{R}}}{r}$$

$$\sinh x = \frac{e^x - e^{-x}}{2}$$

$$c(r) = c_0 \frac{R}{r} \frac{\sinh\left(\frac{\varphi r}{R}\right)}{\sinh(\varphi)}$$

Leibniz Universität Hannover Bernd Hitzmann **TCI** Institut für Technische Chemie

irreversible Reaktion 1. Ordnung  
effektiver Diffusionskoeffizient

Thiele Modul  
 $\varphi = R \sqrt{\frac{k}{D_{eff}}}$

$$c(r) = c_0 \frac{R}{r} \frac{\sinh\left(\frac{\varphi r}{R}\right)}{\sinh(\varphi)}$$

$$c(r) = c_0 \frac{R}{r} \frac{\sinh\left(\frac{\varphi r}{R}\right)}{\sinh(\varphi)}$$

