

**Für das Fach Technische Chemie gibt es folgende Lehrmodule:
(Chemie-Studiengänge):**

Modul CBV-4

Vorlesung (Grundlagen der Technischen Chemie)

2 stündig freitags 8.00 – 10.00 Sommersemester WH

Übung 1 Std. dienstags 8.00 - 9.00 Sommersemester WH

**(Vorlesung: Scheper, Bellgardt, Kasper)
(Übung: Hitzmann)**

**Diplom: Klausur nötig für Praktikumszulassung und TC-Schein
Bachelor: Klausur nötig für Praktikumszulassung und für
 Modul CBV-4 gesamt**

Modul CBVP-9

Vorlesung (Grundoperationen) Wintersemester (5. Semester)

1 Std. donnerstags 10.00 – 11.00

Übung 1 Std. donnerstags 11:00 – 12:00

(Vorlesung: Bahnemann, Scheper)

Diplom: keine Klausur (aber als Zulassung zum Praktikum)

Bachelor Chemie: keine Klausur (aber als Zulassung zum Praktikum)

Bachelor LS: Klausur

Vorlesung (Bioprozesstechnik für Chemiker) Sommersemester (6. Sem.)

2 stündig freitags 10.00 – 12.00 (bis Mitte Juni ab SS 2010)

1 stündig donnerstags 12.00-13.00 Übung

(Vorlesung: Scheper, Hitzmann)

Praktikum (Zulassungsvoraussetzung bestandene Klausur aus CBV-4,
für Bachelor und Diplom unterschiedlich)

Abschluss Modul CBVP-9 (TC II und TC III): Kolloquium

Diplom Chemie

ab 6. Semester

Technische Reaktionsführung nicht-isothermer Reaktoren

Vorlesung: 2 stündig dienstags 10.00 – 12.00 Uhr

Übung: 1 Std. dienstags 12.00 – 13.00 Uhr

(Vorlesung: Bellgardt, Hitzmann)

Diplom: Teilnahme nötig, keine Klausurpflicht

Master: Klausur Pflicht

Wie erreiche ich die Dozenten?

Allgemeine Dinge: Sekretariat (1.Stock) Frau Alic
Sonst per email: NAME@iftc.uni-hannover.de

Skripte:

Unter: www.tci.uni-hannover.de
weiter zu Studium, Skripte

Praktikum:

Frau Weiß, erster Stock, Altbau, Callinstr. 5



Inhalte der Vorlesung CBV-4

Technische Chemie I

- Einführung, Grundlagen
 - Thermodynamik, Kinetik
 - Reaktorgrundtypen
 - Materialbilanzen, Bilanzgleichung für verschiedene Reaktortypen
- Summe 3 Doppelstunden (Scheper)

- Heterogene Katalyse
 - Stofftransportvorgänge bei heterogenen Reaktionen (Poren-, Filmdiffusion)
- Summe 2 Doppelstunden (Kasper)

- nicht-katalytische heterogene Gas-Feststoffreaktoren
 - VWZ, Testsignale
 - Zellen/Dispersionsmodell
 - „Spezial“reaktoren (Festbett, Wirbelschicht)
 - Nicht isotherme Reaktoren
- Summe 7-8 Doppelstunden (Bellgardt)

Letzter Vorlesungstag: Klausur Technische Chemie (Hitzmann),

Technische Chemie

“Eine Kernfunktion der Technischen Chemie ist, Grundlagenkenntnisse in praktische Anwendungen zu übertragen.”

Deutsche Gesellschaft für Chemische Apparatewesen,
Chemische Technik und Biotechnologie.

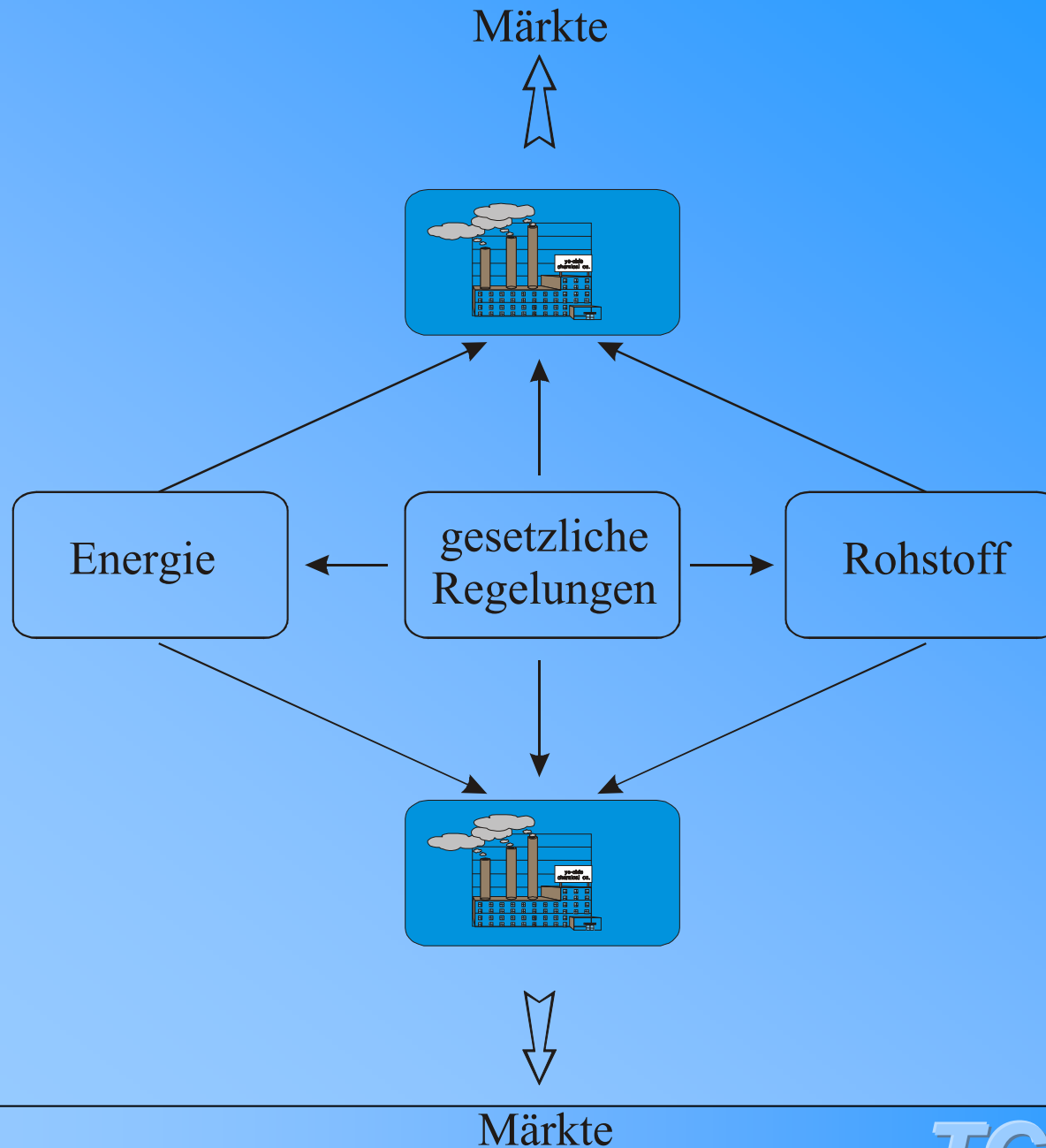
Dechema, Lehrprofil Technische Chemie

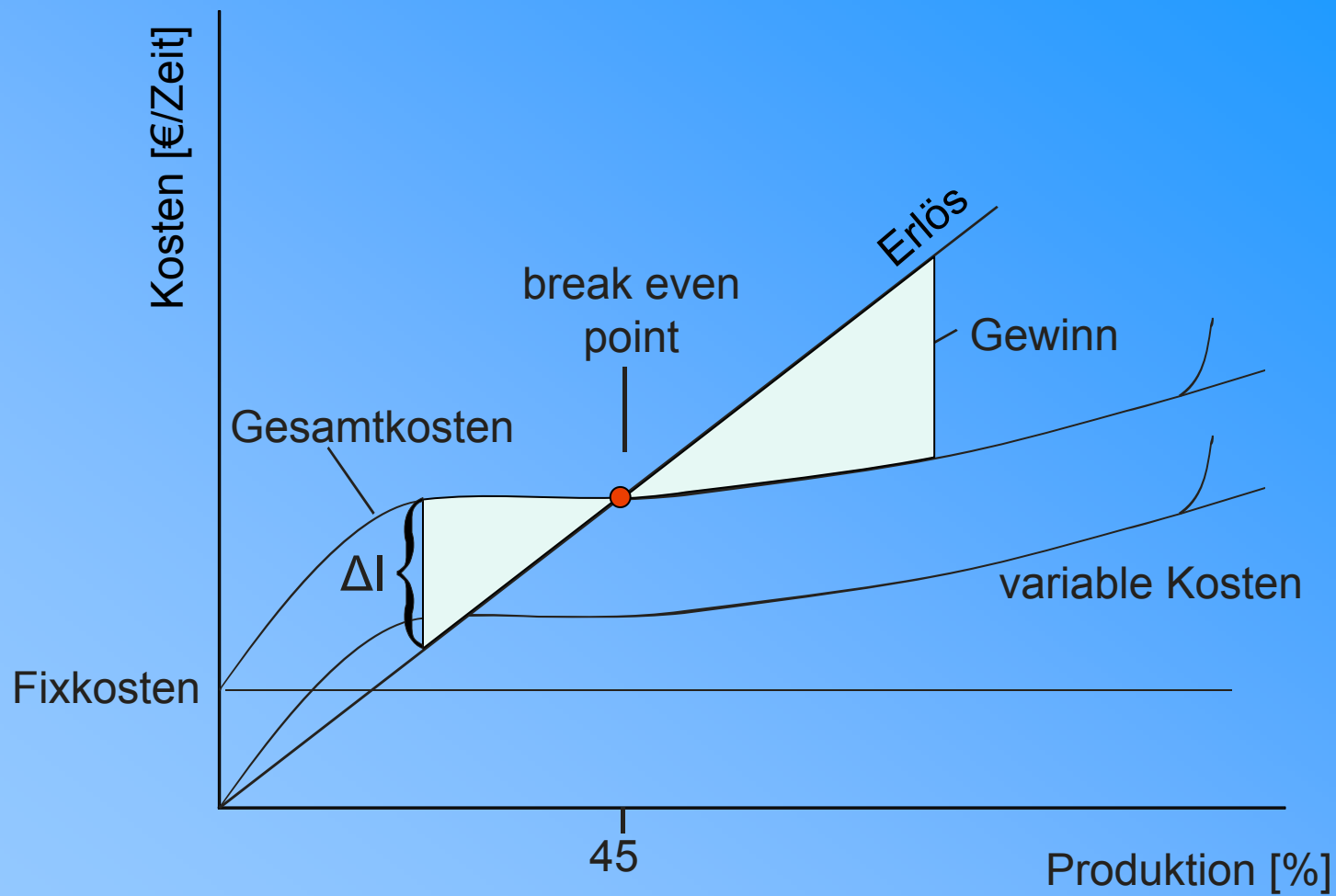
Technische Chemie

- Lehrinhalte:
- Chemische Reaktionstechnik (incl. Bioprozeßtechnik)
 - z.B. Reaktionsanalyse
 - Reaktionsmodellierung,
 - Auslegung von Reaktoren

 - Grundoperationen (incl. Bioprozeßtechnik)
 - z.B. Stoff- und Wärmetransport,
 - Aufarbeitung/Trenntechnik,
 - Prozessanalytik

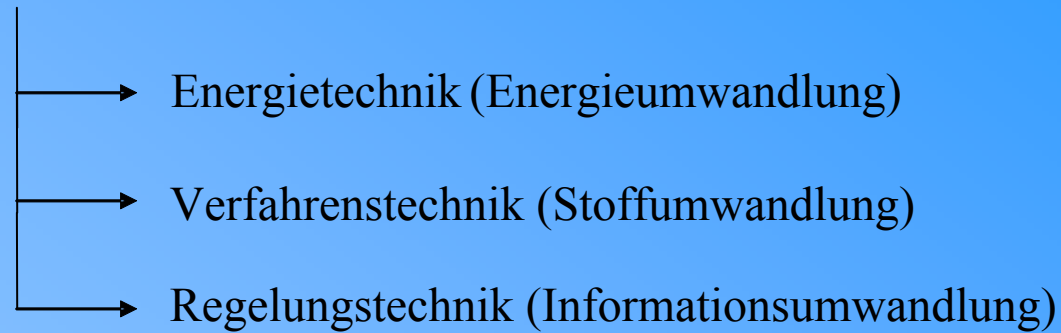
 - Prozesskunde (verteilt auf die Vorlesungen)
 - z.B. Verfahrensbeschreibung,
 - Verfahrensentwicklung



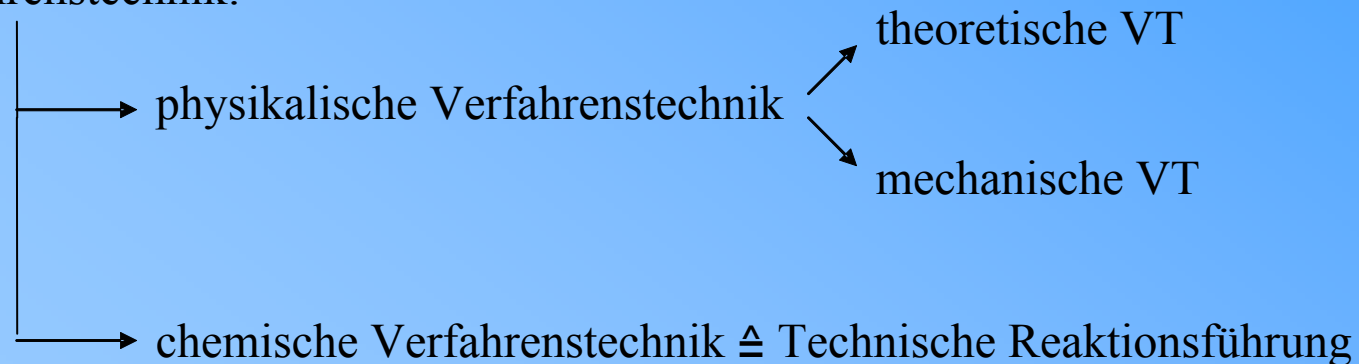


Solange ΔI kleiner als die Fixkosten ist,
sollte weiter produziert werden.

Einteilung der Technik



Verfahrenstechnik:



Technische Reaktionsführung

4 Aufgabenbereiche

- Raumabgrenzung für Stoffumwandlung und ausreichende Verweildauer darum \Rightarrow 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

Konzentration:
$$c_i = \frac{\overset{\text{Masse}}{m_i}}{\underset{\text{Molekülmasse}}{M_i \cdot V_R}} = \frac{\text{Stoffmenge}}{V_R} \frac{n_i}{V_R}$$

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

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

Hydrodynamische Verweilzeit

$$\tau_{\text{hydrodynamisch}} = \frac{V_{\text{Reaktor}}}{\dot{V}} \quad \text{mit Volumenstrom } \dot{V}$$

Umsatz:

$$U = \frac{c^0 - c}{c^0} = 1 - f; \quad 0 \leq U \leq 1$$

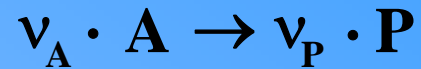
Für eine Reaktion der Art $A \rightarrow P$ gilt:

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 folgt:



$$Y = \frac{c_P - c_P^0}{c_A} \cdot \frac{|v_A|}{v_P}$$

$$S = \frac{c_P - c_P^0}{c_A^0 - c_A} \cdot \frac{|v_A|}{v_P}$$

allgemein: $v_i > 0$ Produkte
 $v_i < 0$ Edukte
 $v_i = 0$ Inertkomponente

Beachte: $N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3$

$$v_{N_2} = -1$$
$$v_{H_2} = -3$$
$$v_{NH_3} = 2$$

Chemische Thermodynamik

Die Thermodynamik liefert in der Technischen Chemie Informationen über

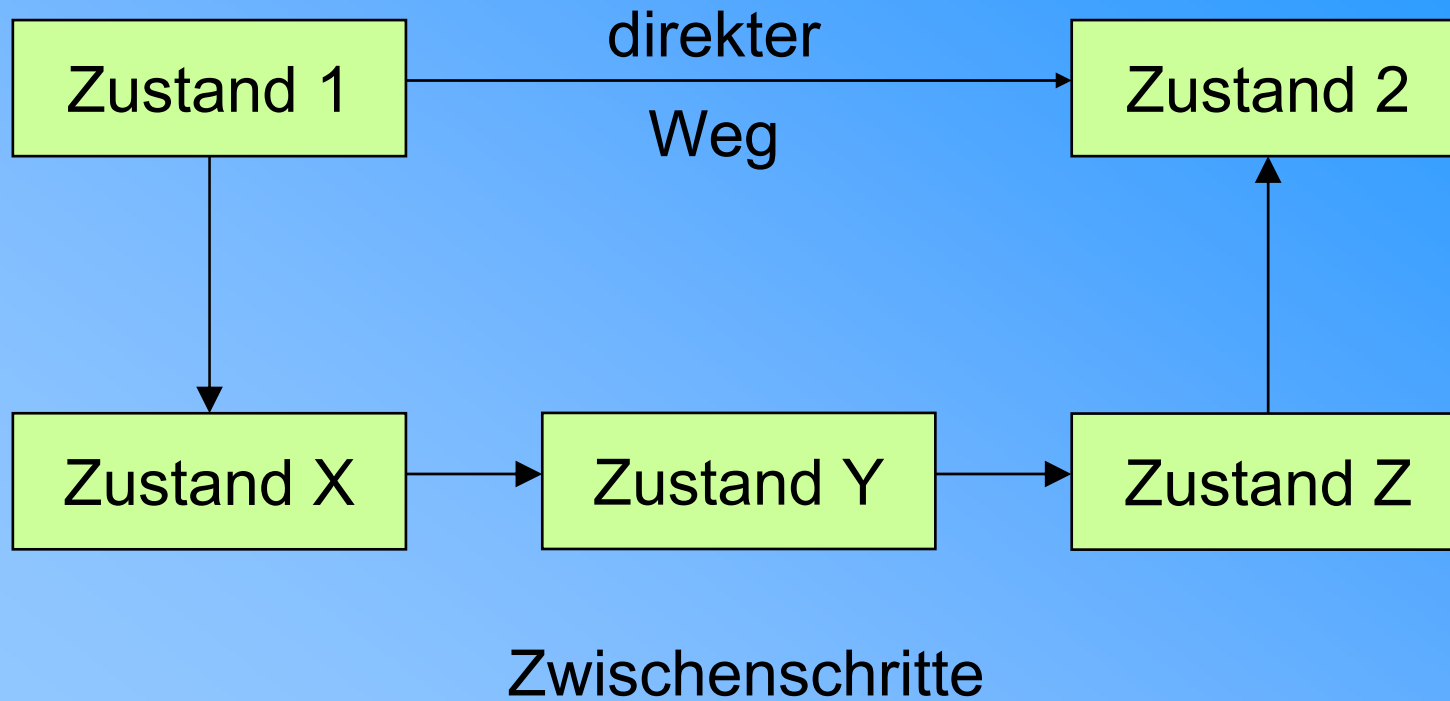
- a) den maximalen Gleichgewichtsumsatz stofflicher Umwandlung
- b) sie zeigt an, in welche Richtung Reaktionen freiwillig ablaufen
- c) sie gibt Informationen über Mindestarbeitsbeträge, die nötig sind, um Reaktionen in umgekehrter Richtung ablaufen zu lassen

a) Reaktionsenthalpie

$$\Delta H_R$$

b) Gibbsche freie Standard Bildungsenthalpie

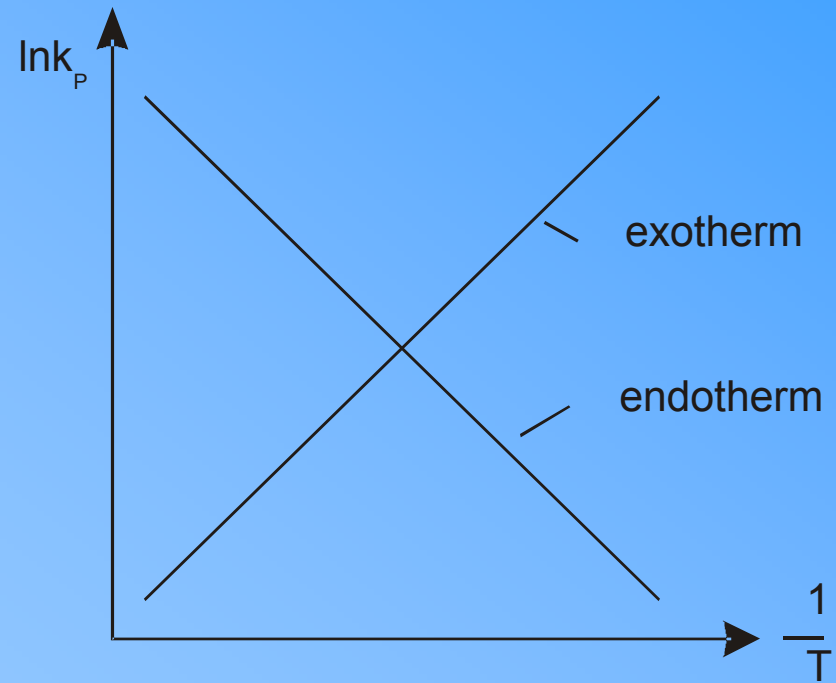
$$\Delta G_R^0$$



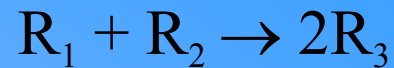
$$\Delta H_{\text{R}} = \sum_{i=1}^{\text{N}} \nu_i \cdot \Delta H_{\text{fi}}$$

$$\Delta G_{\text{R}}^0 = -RT \ln K_{\text{P}}$$

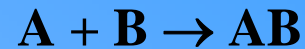
$$\frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{\Delta H_R^0}{RT^2}$$



Kinetik

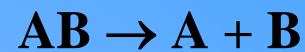


Für Bildungsreaktionen



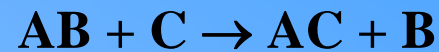
$$r_v = k c_A c_B$$

Für Zerfallsreaktionen



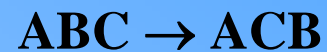
$$r_v = k c_{AB}$$

Für Austauschreaktionen



$$r_v = k c_{AB} c_C$$

Für Umlagerungen

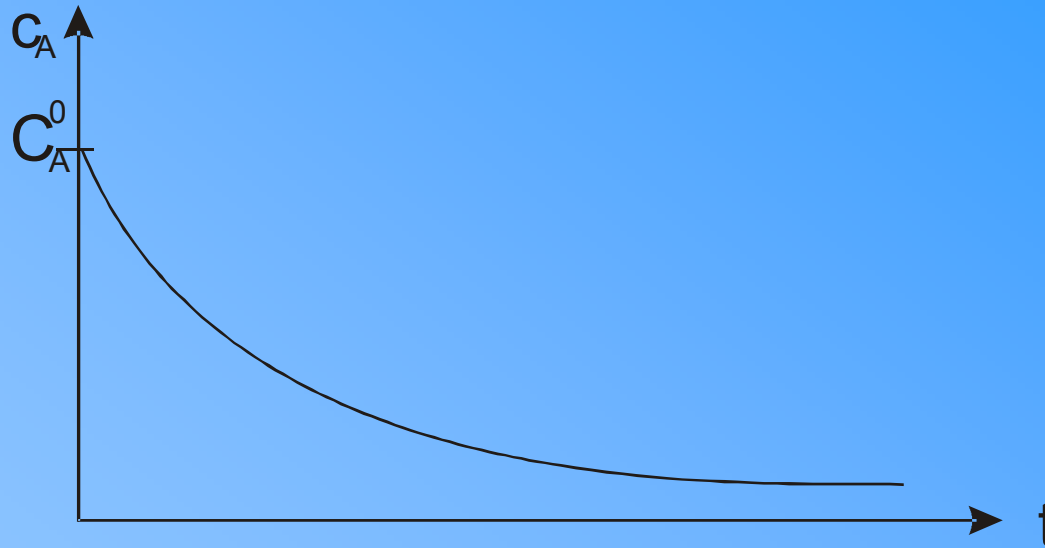
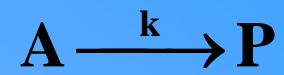


$$r_v = k c_{ABC}$$

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

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

Beispiel:

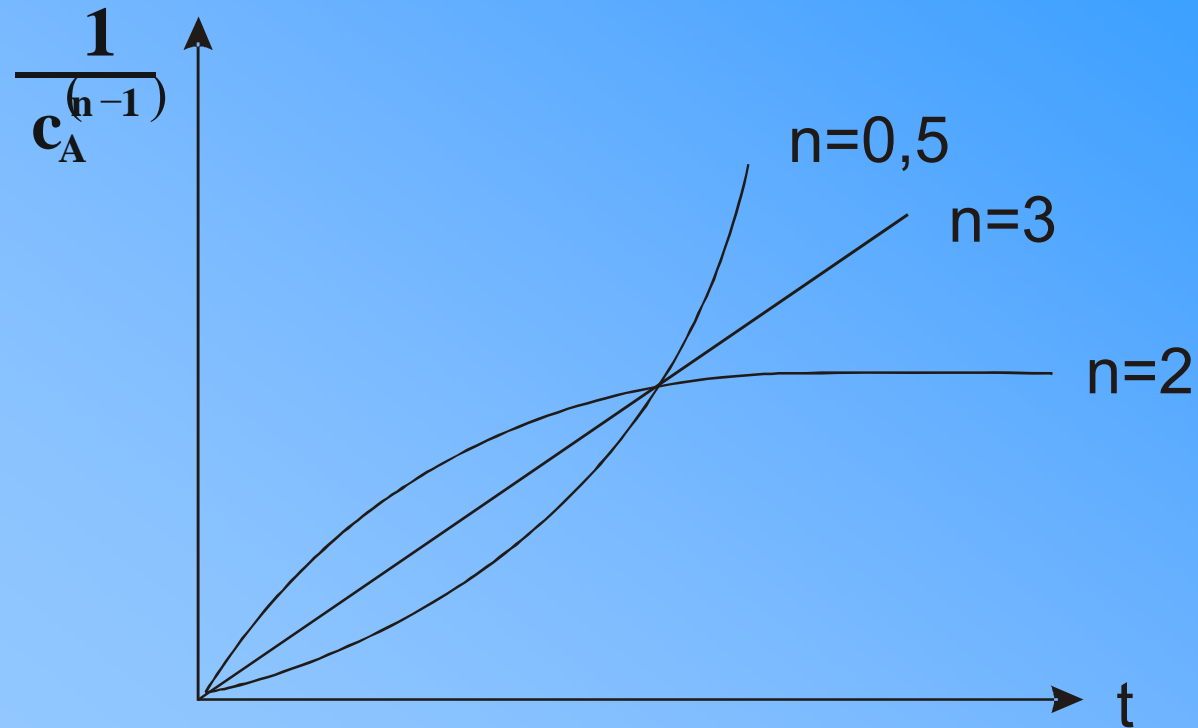


Integralmethode:

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

Messwerte auftragen als:

$$\frac{1}{c_A^{(n-1)}} \text{ gegen } t \quad \text{oder} \quad \ln \frac{c_A^0}{c_A} = f(t)$$



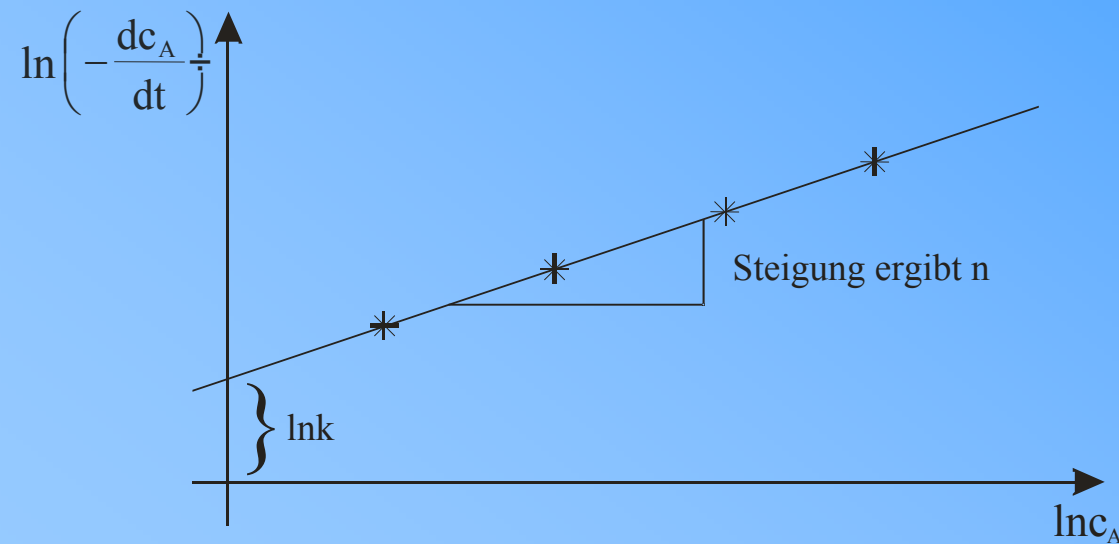
n variieren, bis Gerade ! Steigung ergibt k

Differentialmethode:

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

Logarithmieren:

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



Was wenn mehrere Komponenten?

$$-r_A = k \cdot c_A^{n_A} \cdot c_B^{n_B}$$

für $\nu_A \cdot A + \nu_B \cdot B \rightarrow \nu_P \cdot P$

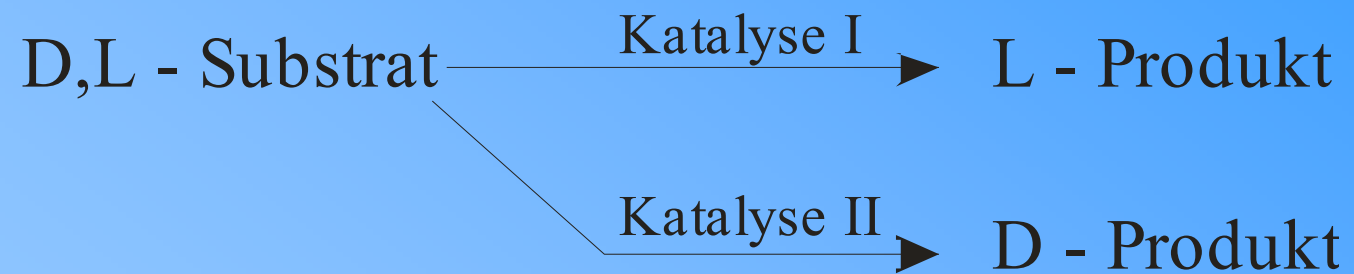
$$-r_A = k \cdot c_A^{n_A + n_B} \cdot \left(\frac{\nu_B}{\nu_A} \right)^{n_B}$$

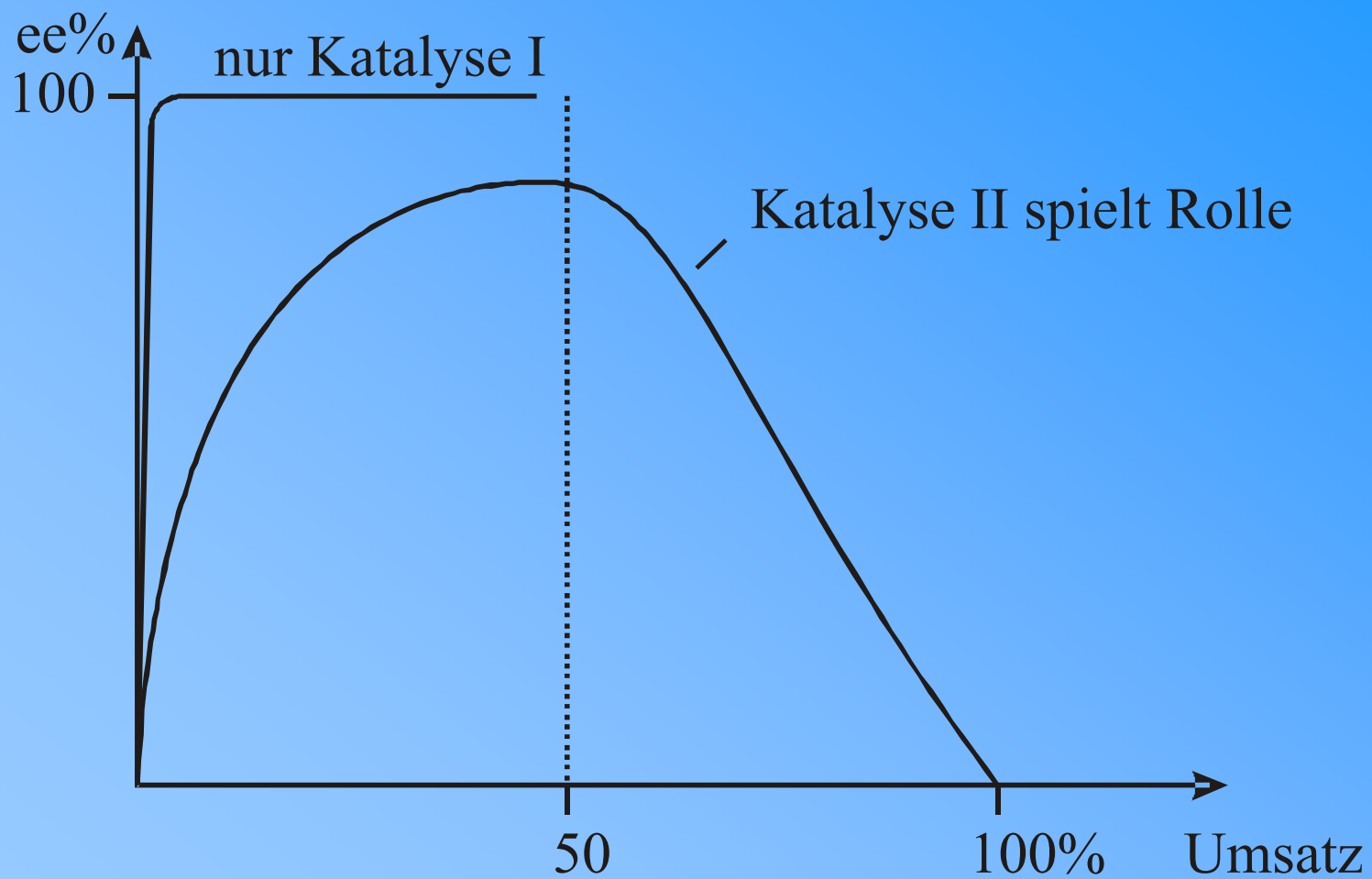
Es gibt noch komplexere Reaktionen:

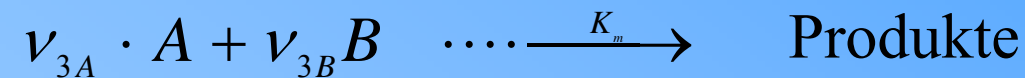
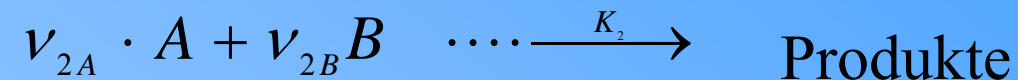
z.B. Parallelreaktionen

Folgereaktionen

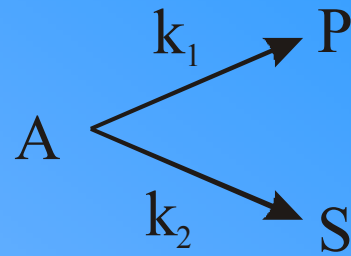
Parallelreaktionen:







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



1. Ordnung

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

$$r_p = +\frac{dc_p}{dt} = k_1 \cdot c_A$$

$$r_s = +\frac{dc_s}{dt} = k_2 \cdot c_A$$

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:

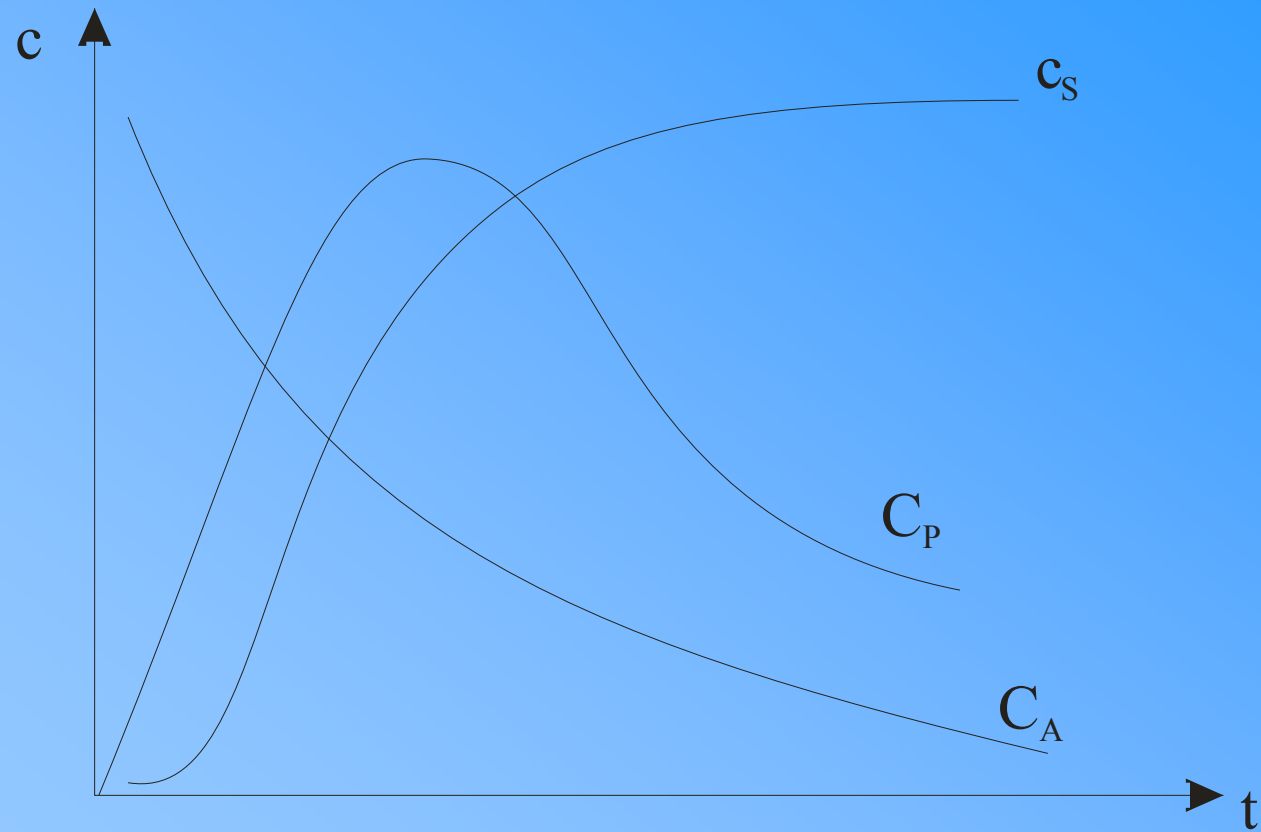
(Pyrolyse: Kohlenwasserstoffe zu Ethylen, Propen und Wasserstoff)



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

$$r_p = \frac{dc_p}{dt} = k_1 \cdot c_A^m - k_2 \cdot c_p^n$$

$$r_S = \frac{dc_s}{dt} = k_2 \cdot c_p^n$$



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)

Danach läßt sich S berechnen!

Reaktoren

Chemische Reaktoren

Chemischer Reaktor: Hier findet die chemische Umsetzungsreaktion statt (z. B. Kolben, Reagenzglas im Labor)

Wie einteilbar?:

a) z. B. nach Betriebsbedingungen

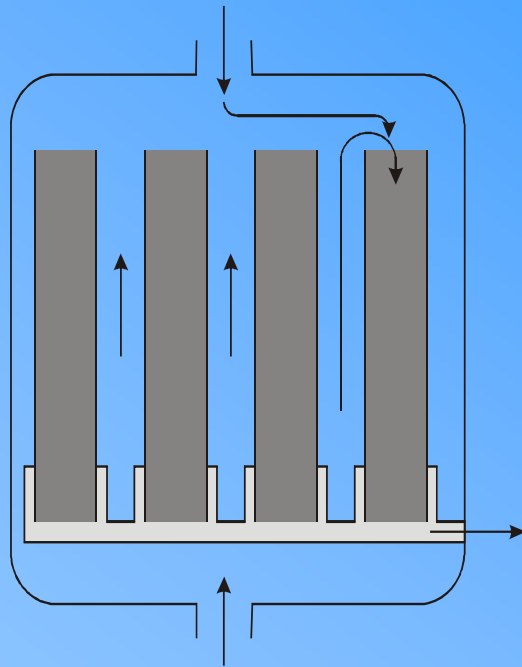
T-Bereich

Druckbereich

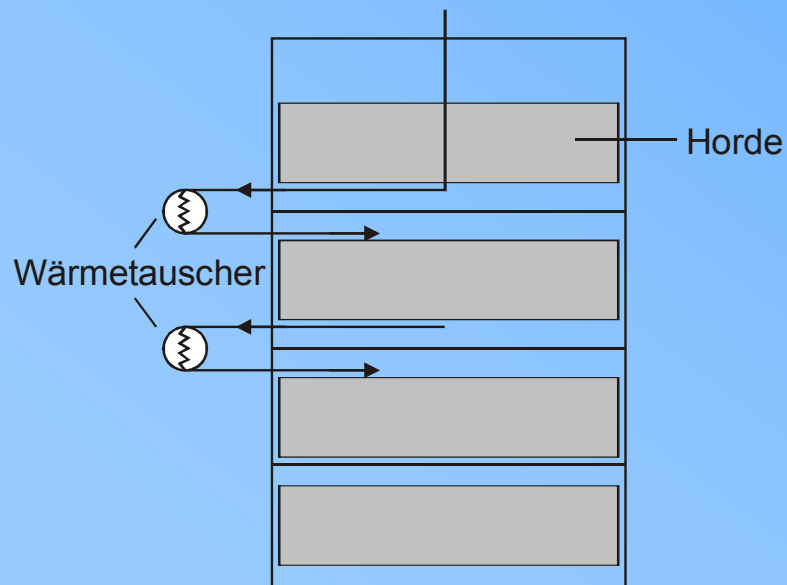
b) z. B. nach Reaktionsphasen

Einphasenreaktoren

Zwei-, Mehrphasenreaktoren



c) z. B. nach Konstruktion
-bsp. Reactoren für heterogen
kat. Gasreaktoren



- Vollraumreaktor
- Hordenreaktor
 - Rohrbündelreaktor
 - Wanderbett Reactoren
 - Radialkonverter
 - Wirbelschichtreaktor

Nach Prozessführung

- a.) diskontinuierlich
- b.) kontinuierlich
- c.) halbkontinuierlich

Nach Reaktortyp:

- 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

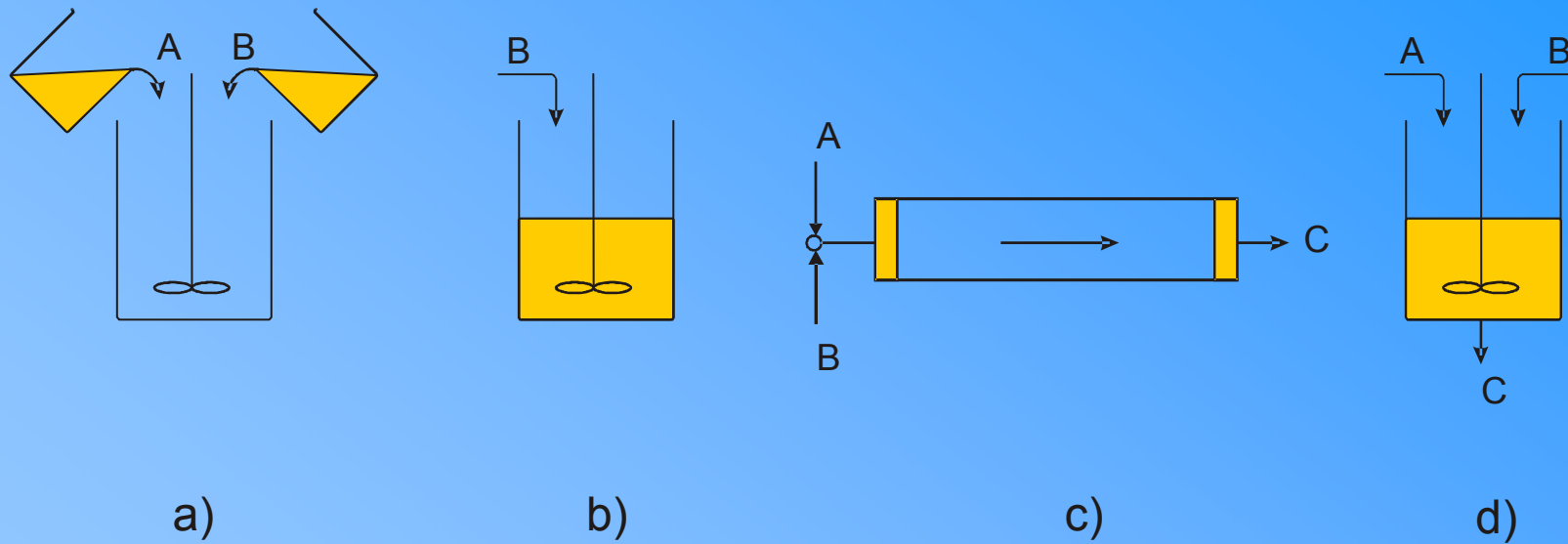
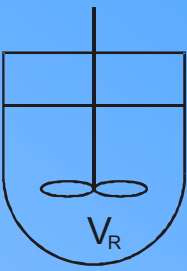
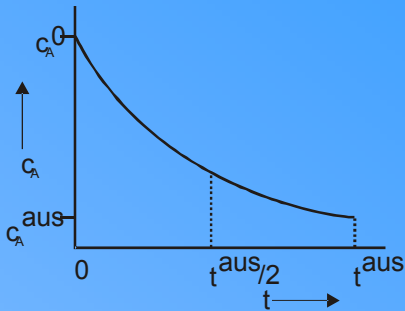
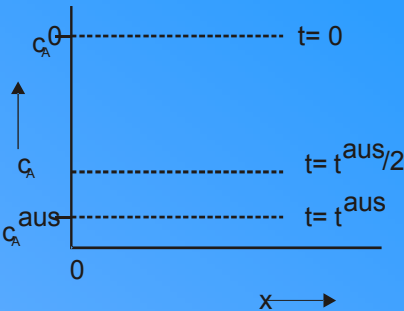
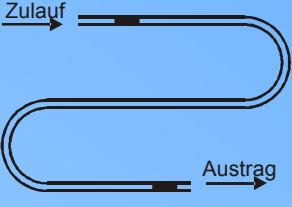
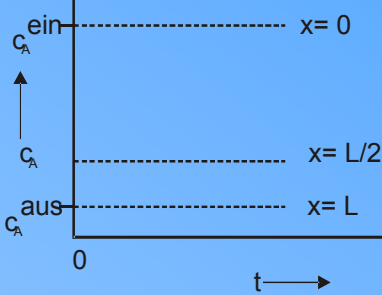
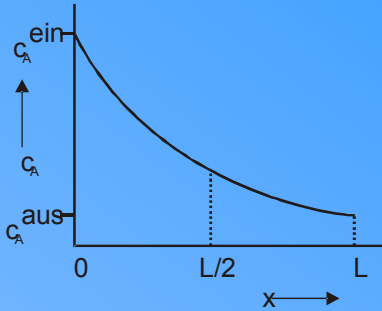
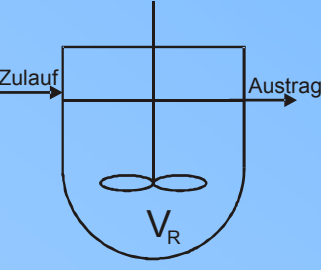
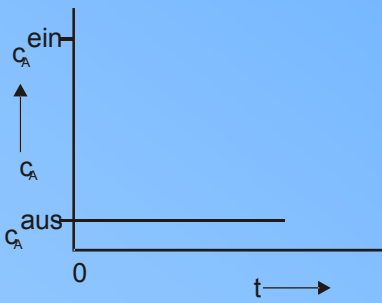
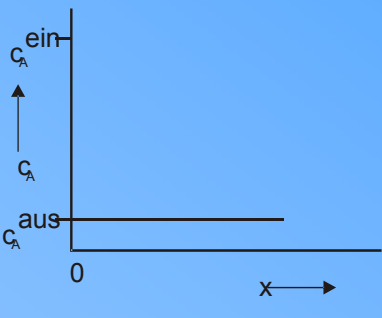


Abb.1 :Grundtypen chemischer Reaktoren:

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

Reaktionsführung		Konzentrationsverlauf	
		zeitlich	örtlich
1) Diskontinuierlich	 <p>instationär, homogen</p>		
	 <p>stationär, inhomogen</p>		
2) Kontinuierlich	 <p>stationär, homogen</p>		

zu a.) instationärer Betrieb

gut:

- billig, wenig Regelaufwand
- flexibel (für verschiedene Prozesse einsetzbar)
- hohe Umsätze bei definierter Reaktionszeit

schlecht - Totzeiten

- hohe Lohnkosten, da viel Personal nötig

wann nötig:

- geringe Mengen: (z. B. Spezialitäten)
- oft wechselnde Produkte
- Schwierigkeiten beim Kontibetrieb

zu b.)

Mischung aus beiden

zu c,d.)

stationärer, kontinuierlicher Betrieb

gut:

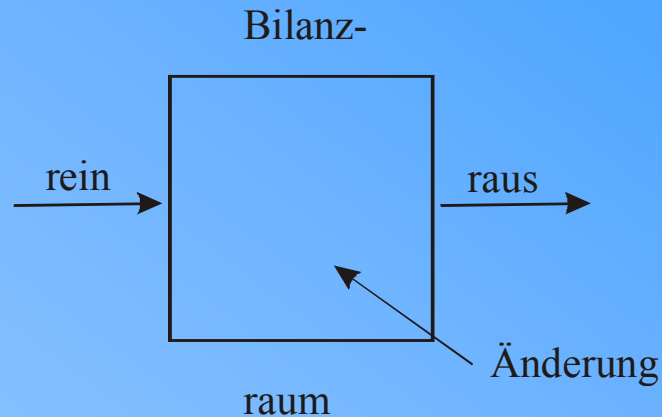
- automatisierbar
- geringe Lohnkosten
- kleinere Reaktorvolumina,
da Totzeiten entfallen
- gleich bleibende Produktqualität

schlecht

- wenig flexibel
- Rohstoffe müssen stets gleiche Qualität haben
- hohe Investitionskosten

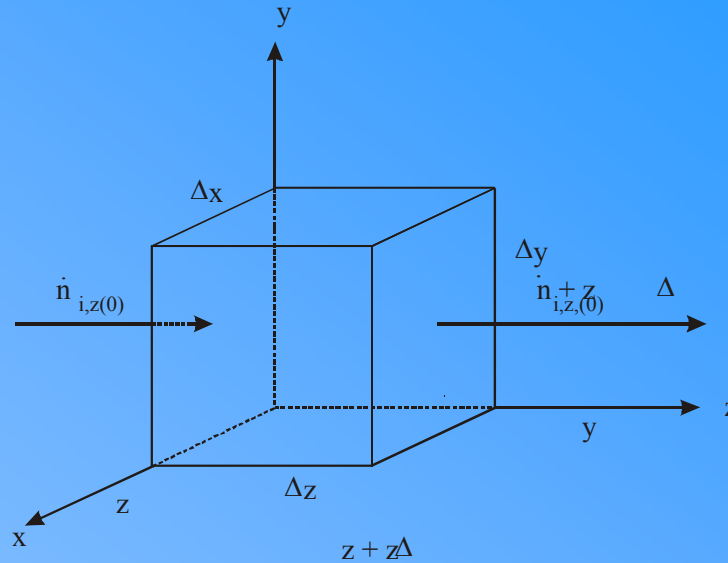
Massenbilanz

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



Wir betrachten:

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



Konvektion

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

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

Taylorreihenentwicklung bis zum 2. linearen Glied, um \dot{n} , an dem Punkt $z(0) + \Delta z$ angeben zu können.

Taylorreihe allgemein: $z = f(x)$ um Punkt a entwickeln

$$\curvearrowright f(x) = f(a) + f'(a) \cdot \frac{x-a}{1!} + f''(a) \cdot \frac{(x-a)^2}{2!} + \dots$$

Konvektion:

$$\frac{\partial \mathbf{c}_i}{\partial t} = - \left(\frac{\partial(\mathbf{c}_i \mathbf{u}_x)}{\partial \mathbf{x}} + \frac{\partial(\mathbf{c}_i \mathbf{u}_y)}{\partial \mathbf{y}} + \frac{\partial(\mathbf{c}_i \mathbf{u}_z)}{\partial \mathbf{z}} \right)$$

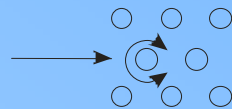
Dispersion

Auch: turbulente oder konvektive Diffusion

Ursachen sind durch Strömung bedingt:

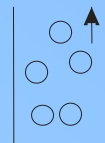
Rohr (leer)	Schüttschichten	Mehrphasensysteme
Strömungsprofil	Randrauhigkeit	Unterschiedliche Geschwindigkeiten
Dichteunterschiede	Vernetzungseffekte	Haftwirkung
	Toträume	Toträume

Mischzellen



Verwirbelung

Haftwirkung



Blasensäule: Flüssigkeit haftet an Gasblasen

Diffusion nicht rein stochastisch, dennoch wie Diffusion:

$$\vec{j} = \frac{\dot{n}_i}{A} = -D_i \cdot \frac{\partial c}{\partial z}$$

	molekulare Diffusion	konvekt. Dispersion
Ursache	Entropiemaximierung	“Strömungsbedingungen“
Transportmechanismus	Molekularbewegung	Mikro- Makroturbulenzen
Wirkung	molekülspezifisch	nicht molekülspezifisch
Größenordnung der Einzelschritte	mittlere freie Weglänge	charakteristische Apparatedimension (z.B. Rohrdurchmesser, Partikeldurchmesser)

Für Konduktionsterm (Dispersionsterm)

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

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

Reaktionen

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = \sum_i v_{ij} \cdot r_j = \sum r = r$$

Stoffübergang:

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = \beta \cdot \frac{A}{V} \cdot \Delta c_i$$

mit A : spez. Austauschfläche

Δc_i : Triebkraft

β : Phasenübergangskoeffizient

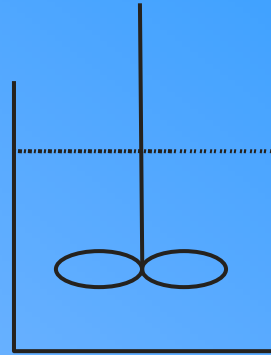
$$\left[\begin{array}{l} \text{differentielle} \\ \text{Konzentrations -} \\ \text{änderung} \end{array} \right] = \left[\begin{array}{l} \text{erzwungene} \\ \text{Konvektion} \end{array} \right] + \left[\begin{array}{l} \text{effektive} \\ \text{Diffusion} \end{array} \right] + [\text{Reaktion}]$$

Mathematisch läßt sich diese Beziehung als Bilanzgleichung formulieren:

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

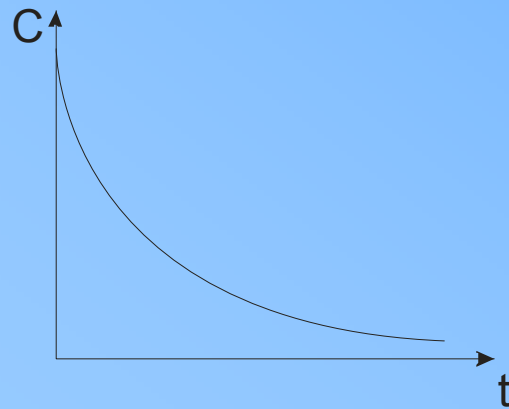
oder

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

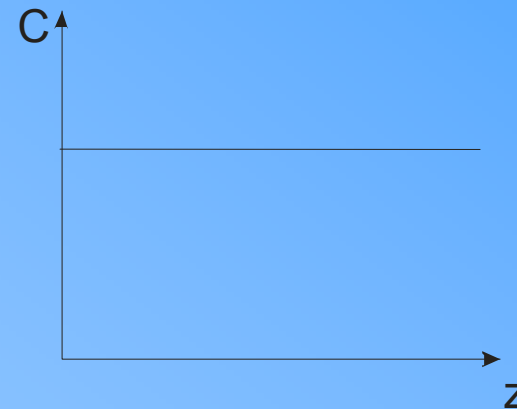


Satzreaktor
Batch Reactor

Abhängigkeit von der Zeit (t)



Abhängigkeit vom Ort (z)



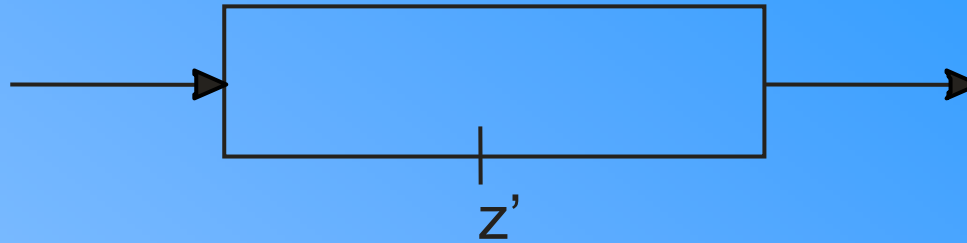
Die Bilanzgleichung lautet:

$$\frac{dc}{dt} = -0 + 0 + r = r$$

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

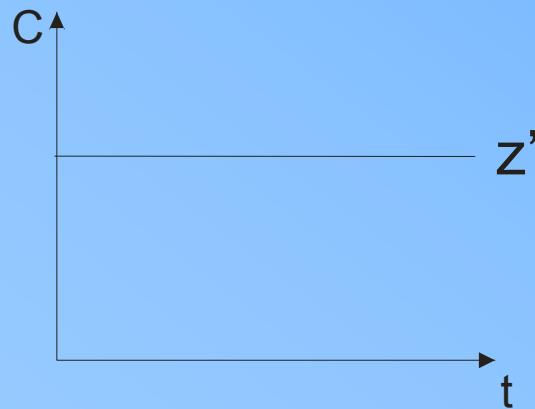
$$\begin{aligned} \frac{dc_a}{dt} &= -k c_a \\ -c_a^0 dU &= -k c_a^0 (1-U) dt \end{aligned}$$

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

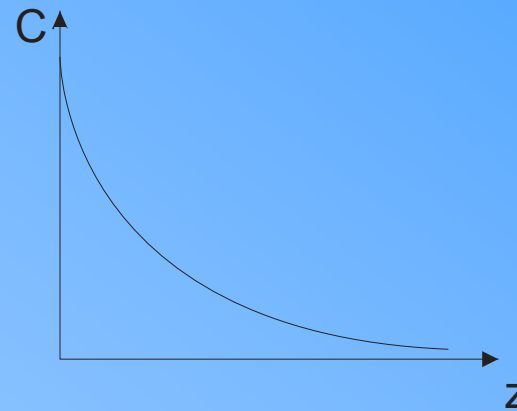


Strömungsrohr
PFR
Plug Flow Reactor

Abhängigkeit von der Zeit (t)



Abhängigkeit vom Ort (z)



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

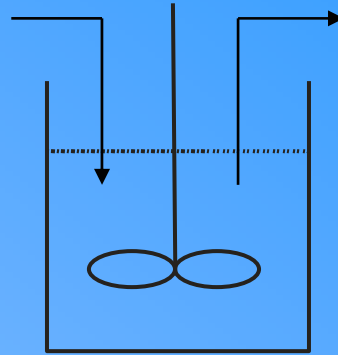
$$\frac{u dc_i}{dx} = r$$

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

Durch Integration erhält man:

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

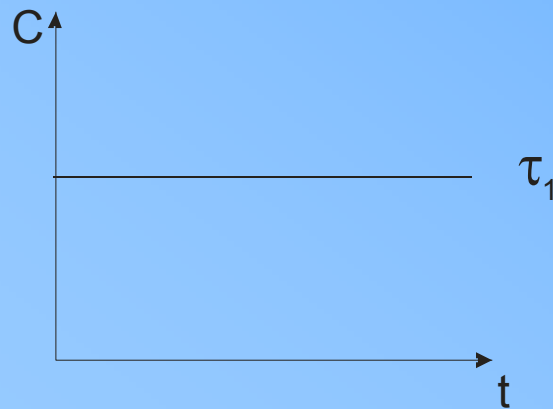
$$\tau = c_i^0 \int_0^U \frac{dU}{-r}$$



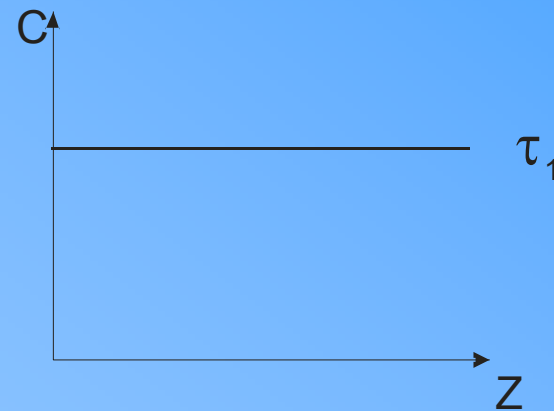
Durchflussrührkessel CSTR

Continuous Stirred Tank Reactor

Abhängigkeit von der Zeit (t)



Abhängigkeit vom Ort (z)



$$\frac{dc}{dt} = -\operatorname{div}(\mathbf{c} \cdot \vec{u}) + r$$

$$\frac{dc}{dt} - r = -\operatorname{div} \mathbf{c} \cdot \vec{u}$$

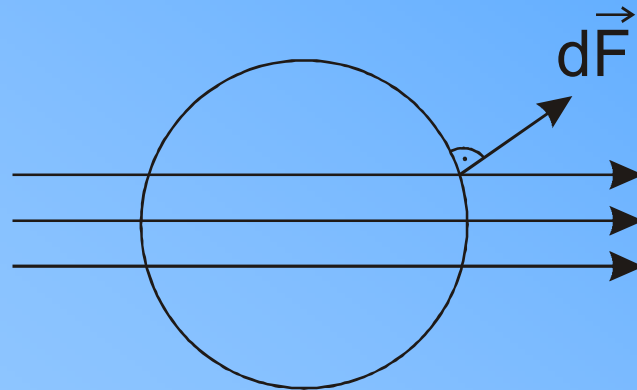
Integration über Volumen der Reaktionsmasse

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

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 Gesamtläche.
Man betrachtet was rein und rausgeht.

$$\left(\frac{dc}{dt} - r \right) \cdot V = - \int_F \mathbf{c} \cdot \mathbf{u} \cdot d\vec{F}$$

$$= - \int_F \mathbf{c} \cdot \mathbf{u} \cdot \vec{e} \cdot dF$$

$$= F(\mathbf{u} \cdot \mathbf{c}_{\text{ein}} - \mathbf{u} \cdot \mathbf{c}_{\text{aus}})$$

$$= \overset{\circ}{V}(\mathbf{c}_{\text{ein}} - \mathbf{c}_{\text{aus}})$$

Damit ergibt sich:

$$\frac{dc}{dt} = \frac{1}{\tau}(\mathbf{c}_{\text{ein}} - \mathbf{c}_{\text{aus}}) + r = O(\text{stationär})$$

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

$$\tau r = -U c_{\text{ein}} \quad \text{mit} \quad U = \frac{c^0 - c}{c^0} = \frac{(c_{\text{ein}} - c_{\text{aus}})}{c_{\text{ein}}}$$

$$U = -\frac{\tau r}{c_{\text{ein}}}$$

