

Praktikum der Technischen Chemie im Diplomstudiengang

Das Praktikum Technische Chemie beinhaltet ein Eingangskolloquium (incl. Sicherheitsbelehrung - Zeitdauer ca. 1 Stunden), 8 Versuche (incl. Kolloquium zum jeweiligen Versuch), ein Abschlusskolloquium (Zeitdauer ca. 90 Minuten) sowie ein Seminarvortrag (ca. 15minütig). Die Kolloquien sind in Gruppen zu zwei (in Ausnahmefällen zu drei) Studenten/innen durchzuführen. Die Versuche erfassen die Themengebiete:

- **Rektifikation,**
- **Wärmeübertragung,**
- **Thermisches Verhalten von Reaktoren,**
- **Kinetik homogener Reaktionen (Formalkinetik),**
- **Verweilzeitverhalten (Strömungszustände in Reaktoren),**
- **Adsorption,**
- **Heterogene Katalyse,**
- **Stofftransport und Makrokinetik.**

Die **Rektifikation** ist die wichtigste thermische Grundoperation und dient der Trennung von Flüssigkeitsgemischen durch wiederholtes Verdampfen und Kondensieren. Bei thermischen Grundoperationen ist für die Auslegung der Trennapparate (zum Beispiel Trennkolonnen) die Kenntnis der Phasengleichgewichte (hier das Gleichgewicht zwischen der Flüssig- und der Dampfphase - VLE) als Funktion der Prozessparameter von grundlegender Bedeutung.

Die genaue Kenntnis der Mechanismen der **Wärmeübertragung** ist Voraussetzung für den sicheren Ablauf von chemischen Prozessen und die richtige Dimensionierung von Reaktoren, Wärmetauschern und Rohrleitungen. Zur dimensionslosen Beschreibung des Wärmeflusses durch Apparatewände werden in der Regel *Kriteriengleichungen* herangezogen, das heißt, dass der Wärmedurchgang mit Hilfe *dimensionsloser Kennzahlen* beschrieben wird.

Ist die chemische Reaktion mit einem Wärmeumsatz verbunden ($\Delta_R H \neq 0 \text{ J/mol}$), muss beim Entwurf des Reaktors neben der Mengenbilanz auch die Wärmebilanz erstellt werden. Im **Thermischen Verhalten von Reaktoren** werden für die idealisierten Reaktortypen (CSTR und PFR) die jeweils auftretenden Charakteristiker vorgestellt.

Die **Formalkinetik** erfasst die Reaktionsparameter in einer (in Vergleich zu den theoretisch fundierten Interpretationen der Physikalischen Chemie) mathematisch vereinfachten Form. So ist beispielsweise die *Aktivierungsenergie* der Parameter, der die Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit wiedergibt und kann nicht mehr als "Höhe eines Aktivierungsberges" gedeutet werden. Auch die Reaktionsordnungen sind nicht mehr aus dem Reaktionsschema ableitbar.

Insbesondere bei kontinuierlicher Prozessführung ist nicht nur die Verweilzeit der Reaktionsmasse im Reaktor sondern auch die durch Rückvermischung bedingte Streuung der Fluidelemente um die mittlere Verweilzeit entscheidend für den Umsatz sowie, bei komplexen Reaktionen, für die Selektivität. Im Praktikumsversuch **Verweilzeitverhalten** werden sowohl die idealisierten Reaktortypen als auch zwei Modelle zu Reaktorbeschreibung bei begrenzter Rückvermischung vorgestellt.

Zu allen Versuchen sind Skripte im Internet zu finden. Diese Skripte sind für den internen Gebrauch bestimmt und kostenfrei herunterzuladen.

Beim Eingangskolloquium zum Praktikum der Technischen Chemie werden folgende Themenbereiche besprochen:

A) Berechnung von Phasengleichgewichten realer Systeme

Berechnung von Phasengleichgewichten realer Systeme

Das Gleichgewicht ist erreicht, wenn neben Druck und Temperatur die Fugazitäten jeder Komponente in allen Phasen gleich sind, so dass gilt:

$$f_i^V = f_i^L \quad (\text{A1})$$

mit Dampf = V und Flüssigkeit = L

Fugazitäten sind allerdings keine messbaren Größen. Deshalb müssen zum Erfassen des realen Verhaltens (Abweichungen vom idealen Verhalten) Fugazitäts- (j) bzw. Aktivitätskoeffizienten (g) eingeführt werden. Dampf/Flüssigkeits-Gleichgewichte (VLE – vapor/liquid-equilibrium) lassen sich unter Zuhilfenahme von Zustandsgleichungen für beide Phasen (Methode A) oder unter Anwendung von Fugazitätskoeffizienten für die Dampfphase sowie Aktivitätskoeffizienten und Sättigungsdampfdrücken für die flüssige Phase (Methode B) beschreiben.

Bei der Methode A werden zur Darstellung des realen Verhaltens sowohl für die dampfförmige als auch für die flüssige Phase Fugazitätskoeffizienten j_i^V und j_i^L benötigt. Diese sind definiert als:

$$j_i^V = \frac{f_i^V}{y_i \cdot P} \quad j_i^L = \frac{f_i^L}{x_i \cdot P} \quad (\text{A2, A3})$$

Somit lässt sich das Phasengleichgewicht formulieren als:

$$y_i \cdot j_i^V = x_i \cdot j_i^L \quad (\text{A4})$$

Die Anwendung der Methode A bedingt, dass die Fugazitätskoeffizienten für beide Phasen erchenbar sind. Dieses gelingt mit Hilfe von Zustandsgleichungen. Im Allgemeinen werden für die Berechnung von Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewichten Weiterentwicklungen der van der Waals-Gleichung herangezogen. Erwähnt seien hier die *Redlich-Kwong*-Gleichung, die *Soave-Redlich-Kwong*-Gleichung (SRK) und die *Peng-Robinson*-Gleichung.

Ausgangspunkt für die Berechnung der Fugazität ist die Fundamentalgleichung der Thermodynamik, wobei der Realanteil der molaren Gibbsschen Enthalpie der Komponente i mit Hilfe des Fugazitätskoeffizienten erfasst wird:

$$(g_i - g_i^{ideal}) = R \cdot T \cdot \ln j_i = \int_{\infty}^V \left(\left(\frac{\partial P}{\partial n_i} \right)_{T, V, n_j} - \frac{RT}{V} \right) dV - \ln z \quad (\text{A5})$$

z ist dabei der Kompressibilitätsfaktor.

Bei der Methode B wird die Fugazität der Komponente i in der Dampfphase mit Hilfe des Fugazitätskoeffizienten ($f_i^V = y_i \cdot j_i^V \cdot P$) und in der flüssigen Phase unter Anwendung des Aktivitätskoeffizienten g_i ausgedrückt. Wird der Fugazitätskoeffizient lediglich zur Beschreibung des realen Verhaltens in der Dampfphase benutzt, so wird die Virialgleichung herangezogen. Im Gegensatz zum Fugazitätskoeffizienten wird bei Verwendung des

Aktivitätskoeffizienten die Fugazität auf eine „Standardfugazität“ bezogen. Die Standardfugazität f_i^0 stellt einen Bezugswert für die Fugazität dar und ist frei wählbar. Sie sollte allerdings so gewählt werden, dass die Werte für die Fugazitätskoeffizienten möglichst wenig vom Wert 1 abweichen. Bei der destillativen Trennung eines Flüssigkeitsgemisches sollte als Standardfugazität die Fugazität der reinen Flüssigkeit i bei Systemtemperatur und Systemdruck gewählt werden.

$$\frac{f_i}{f_i^0} = a_i = g_i \cdot x_i \quad (\text{A6})$$

a_i ist die Aktivität und g_i der Aktivitätskoeffizient der Komponente i . Unter Berücksichtigung dessen, dass das chemische Potential m_i gleich der partiellen molaren Gibbschen Enthalpie \bar{g}_i ist, errechnet sich:

$$\begin{aligned} \Delta \bar{g}_i &= R \cdot T \cdot \ln x_i + R \cdot T \cdot \ln g_i \\ &= \underbrace{\Delta \bar{g}_i^{\text{ideal}}}_{\text{ideales Verhalten}} + \underbrace{\bar{g}_i^E}_{\text{Exzessanteil}} \end{aligned} \quad (\text{A7})$$

Der Exzessanteil erfasst die Abweichung der partiellen molaren Gibbschen Enthalpie der Komponente i vom idealen Verhalten. Die Gibbsche Exzessenthalpie der gesamten Mischung errechnet sich durch Summierung der Einzelbeträge:

$$g^E = \sum (x_i \cdot \bar{g}_i^E) = R \cdot T \cdot \sum (x_i \cdot \ln g_i) \quad (\text{A8})$$

Die Berechnung der g^E -Werte gelingt mit Hilfe von g^E -Modellen, von denen die *van Laar*- und die *Margules*-Gleichungen für binäre und die *Wilson*-, *NRTL*- und *UNIQUAC*-Gleichungen für Multikomponenten-Systeme anwendbar sind. Alle Modelle benötigen binäre Informationen, das heißt, Phasengleichgewichtsdaten von Zweikomponenten-Systemen. Die Möglichkeit, mit derartigen Informationen Multikomponenten-Systeme zu beschreiben, ist von großer Bedeutung, da nahezu keine Messdaten über das reale Verhalten von Multikomponenten-Systemen veröffentlicht wurden. Eine Auflistung der bisher publizierten Messdaten sowie die für die Anwendung der einzelnen g^E -Modelle notwendige Daten sind in der DECHEMA-Chemistry Data Series sowie in der Dortmunder Datenbank zu finden. Wurden keine Daten experimentell bestimmt, können die fehlenden Informationen mit Hilfe von Gruppenbeitragsmethoden entwickelt werden (z. B.: UNIFAC „Vapor-Liquid Equilibria Using UNIFAC“ Fredenslund, Gmehling, Rasmussen. Elsevier – 1977).

Die Isofugazitätsbeziehung (Gl. 1) ergibt nach Methode B:

$$x_i \cdot g_i \cdot f_i^0 = y_i \cdot j_i^V \cdot P \quad (\text{A9})$$

Als Standardfugazität wird die Fugazität der reinen Flüssigkeit i beim Systemdruck verwendet. Diese berechnet sich aus dem Fugazitätskoeffizienten der Komponente i beim Sättigungsdampfdruck (j_i^S), dem Sättigungsdampfdruck (P_i^S) und dem Poynting-Faktor (Poy_i)

$$x_i \cdot g_i \cdot j_i^S \cdot P_i^S \cdot Poy_i = y_i \cdot j_i^V \cdot P \quad (\text{A10})$$

Der Poynting-Faktor erfasst den Einfluss der Kompression bzw. der Expansion der Flüssigkeit beim Übergang vom Sättigungsdampfdruck auf den als Standardfugazität gewählten Systemdruck. Im Allgemeinen sind $Poy_i \approx 1$ und $j_i^s \approx j_i^V$ (Ausnahme: stark assoziierende Verbindungen wie Carbonsäuren) und können vernachlässigt werden, so dass gilt:

$$x_i \cdot g_i \cdot P_i^s = y_i \cdot P \quad (\text{A11})$$

Die Methode B hat gegenüber der Methode A den Vorteil, dass mit Hilfe einfacher Modelle (Modelle, die nur wenige Parameter enthalten) eine zuverlässige Beschreibung des Phasengleichgewichts möglich ist. Sie ist auch auf Elektrolyte und Polymersysteme anwendbar, versagt allerdings in der Nähe des kritischen Punktes.

Zur Auslegung eines Trennprozesses ist die Kenntnis des K -Faktors jeder Komponente als $f(T, P, x_i)$ erforderlich.

$$K_i = y_i / x_i = \frac{g_i \cdot P_i^s}{P} \quad (\text{A12})$$

Das Verhältnis der K -Faktoren verschiedener Komponenten (i und j) wird als Trennfaktor (a_{ij}) bezeichnet. Dieser ist ein Maß für die zu erzielende Trennung zwischen den Komponenten i und j :

$$a_{ij} = K_i / K_j = \frac{g_i \cdot P_i^s}{g_j \cdot P_j^s} \quad (\text{A13})$$

B) Definitionen zur Reaktionskinetik und Struktur kinetischer Gesetze

Unter der **Reaktionsgeschwindigkeit** versteht man die zeitliche Änderung der Molzahl der betrachteten Komponente A [#] bezogen auf einen den Reaktionsort charakterisierenden Parameter x (Xi):

$$r_A = \frac{1}{x} \cdot \frac{dn_A}{dt} \quad (10)$$

In homogenen (einphasigen) Systemen ist der Reaktionsort das Volumen der Phase, so dass gilt:

$$r_A = \frac{1}{V} \cdot \frac{dn_A}{dt} = \frac{dc_A}{dt} \quad (11)$$

In heterogenen Systemen ist es üblich, die zeitliche Änderung der Stoffmenge auf Größen wie Phasengrenzfläche, Katalysatormasse, Katalysatorvolumen, Katalysatoroberfläche, Wandfläche etc. zu beziehen.

Beachte: *Heterogene Systeme sind in der Praxis häufig anzutreffen. Es ist deshalb besonders darauf zu achten, wie r_A definiert ist und was x darstellt. Oft unterscheiden sich Literaturwerte für r_A nur deshalb, weil unterschiedliche Größen für x gewählt wurden.*

[#] I. allg. ist r_A auf die Schlüsselkomponente A (der unter Berücksichtigung der Stöchiometrie im Unterschuss vorliegende Ausgangsstoff) bezogen und daher stets negativ.

Die Reaktionsgeschwindigkeit ist von zahlreichen Parametern abhängig. Stark vereinfachend - aber für technische Zwecke oft ausreichend - lässt sich r_A durch folgenden Ansatz darstellen:

$$r_A = F(n_i) Y(T, \text{Katalysator}, e, h, \dots)$$

Dabei stellt $F(n_i)$ bzw. $F(c_i)$, $F(p_i)$ eine von den Stoffmengen (Konzentrationen, Aktivitäten, Partialdrücken) abhängige Funktion dar und wird äußerer Mechanismus genannt. Die Funktion $Y(T, Kat., \dots)$ wird als innerer Mechanismus bezeichnet. Es ist üblich, dass diese Funktion zur Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten k_r zusammengefasst wird. Man beachte aber stets, dass $k_r = k(T, \text{Umgebung})$ ist.

Weitere wichtige Begriffe in der Reaktionskinetik sind der **Umsatz**, die **Ausbeute** und die **Selektivität**. Der **Umsatz** (entsprechend der Kinetik^{##}) ist die in bestimmter Zeit umgesetzte Stoffmenge an Edukt j bezogen auf die eingesetzte Menge dieser Komponente:

$$X = \frac{n_{j0} - n_j}{n_{j0}} \quad (12)$$

In der Regel wird für die Formulierung des Umsatzes die Schlüsselkomponente (stöchiometrische Unterschusskomponente $n_{j0} / |n_j|$ *P Minimum*) verwendet. Bei abweichendem Vorgehen wird durch Verwendung eines Indexes angegeben, auf welche Komponente sich der Umsatz bezieht.

Die Begriffe Ausbeute und Selektivität werden unter Einbeziehung der Stöchiometrie definiert. Die **Ausbeute** ist die gebildete Stoffmenge an Produkt i bezogen auf die eingesetzte Menge (Edukt) an Schlüsselkomponente k :

$$Y_{ik} = \frac{n_i - n_{i0}}{n_{k0}} \cdot \frac{|n_k|}{n_i} \quad (13)$$

Die **Selektivität** ist die gebildete Stoffmenge an Produkt i bezogen auf die umgesetzte Stoffmenge an Schlüsselkomponente k :

$$S_{ik} = \frac{Y_{ik}}{X} = \frac{n_i - n_{i0}}{n_{k0} - n_k} \cdot \frac{|n_k|}{n_i} \quad (14)$$

Weitere, mehr in der industriellen Praxis verwendete Begriffe sind:

- Die **Raum-Zeit-Ausbeute** (bzw. Reaktorkapazität) \equiv Massenstrom an Schlüsselkomponente dividiert durch das Reaktorvolumen:

$$RZA = \frac{\dot{m}_k}{V_R} \quad (15)$$

oft wird für das Reaktorvolumen die eingesetzte Katalysatormasse verwendet, so dass auch hierbei auf die verwendete Einheit zu achten ist!

- Die **Reaktorbelastung** (auch als **Raumgeschwindigkeit** oder **Space Velocity** bezeichnet) \equiv in den Reaktor eingeleiteter Volumenstrom bezogen auf das Reaktorvolumen:

$$SV = \frac{\dot{V}_0}{V_R} \quad (16)$$

^{##} Bei reversiblen Reaktionen wird die Lage des Reaktionsgleichgewichts durch die Thermodynamik bestimmt (siehe unten)

C) Grundlagen zur Berechnung des Reaktionsgleichgewichts



a) Standardreaktionsenthalpie

$$\Delta h_R^\circ = \sum \nu_i \Delta h_{B,i}^\circ$$

Kirchhoff:

$$\Delta h_{R,T}^\circ = \Delta h_{R,T_0}^\circ + \int_{T_0}^T \sum \nu_i c_{p,i} dT$$

$\underbrace{\hspace{10em}}_{a + bT + cT^2}$

b) Chemisches Gleichgewicht

$G \stackrel{!}{=} \text{Minimum}$

$$-RT \ln K = \Delta g_R^\circ = \sum \nu_i \Delta g_{B,i}^\circ$$

$$K = \frac{(f_C/f_C^\circ)^c (f_D/f_D^\circ)^d}{(f_A/f_A^\circ)^a (f_B/f_B^\circ)^b} = f(T)$$

van't Hoff :

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta h_R^\circ}{RT^2}$$

(f_i° = Standardzustand für $\Delta g_{B,i}^\circ$)