

Universität Oldenburg - Praktikum der Technischen Chemie

Heterogene Katalyse

1. Einleitung

Jede Reaktion benötigt einen Mindestbetrag an Energie, ohne die sie nicht abläuft. Dieser Energie-Mindestbetrag wird **Aktivierungsenergie** E_A genannt. Viele thermodynamisch mögliche Reaktionen sind kinetisch gehemmt, das heißt, sie laufen nicht mit merklicher Geschwindigkeit ab, weil ihre Aktivierungsenergien sehr hoch sind. Derartige Reaktionen werden stark beschleunigt, wenn man ihnen durch Zusatz eines Katalysators einen Weg mit geringer Aktivierungsenergie eröffnet (Abb. 1). Ein Katalysator beschleunigt eine chemische Reaktion, ohne jedoch die Lage des chemischen Gleichgewichts (die Thermodynamik) zu verändern, das heißt, dass bei reversiblen Reaktionen die Hin- und die Rückreaktion gleichermaßen beschleunigt wird.

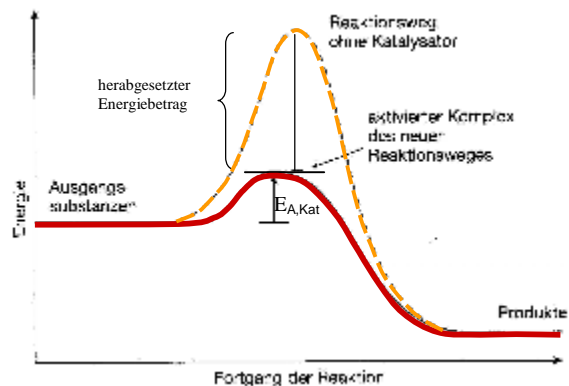


Abb. 1: Herabsetzung der Aktivierungsenergie durch die Verwendung eines Katalysators

Die Katalyse beruht auf der Bildung von Zwischenbindungen aus Katalysator und Substrat, die eine Aktivierung der oder einer der Ausgangsstoffe zur Folge haben. Nach erfolgter Weiterreaktion des aktivierten Ausgangsstoffes werden die Zwischenbindungen zum Katalysator wieder gelöst. Ein Katalysator wird somit durch die von ihm beschleunigte Reaktion nicht verbraucht. Exakt sollte formuliert werden, dass der Katalysator nicht in die Bruttoreaktionsgleichung eingeht. Bei vielen Polymerisationsreaktionen (Ziegler-Natta, Metallocene) verbleibt nämlich der Katalysator am Produkt. Allerdings werden zum Beispiel bei Verwendung von Ziegler-Natta-Katalysatoren der 3. Generation ca. 20 kg Polypropylen pro 1 g Katalysator gewonnen. Eine Berücksichtigung der verbrauchten Katalysatormenge in der Bruttoreaktionsgleichung ist deshalb nicht üblich. Weiterhin wird Katalysator durch Desaktivierung (zum Beispiel Koksablagerung) "verbraucht" und muss falls möglich und wirtschaftlich sinnvoll regeneriert werden.

In einem Reaktionsnetzwerk, können die konkurrierenden Reaktionen durch die Katalyse unterschiedlich beschleunigt werden. Katalysatoren können also bei komplexen Reaktionen auch die Selektivität beeinflussen .

Aufgabe 1:

In der Reaktionstechnik treten neben dem Begriff des Katalysators die Begriffe Inhibitor und Initiator auf. Erkläre diese Begriffe und nenne Beispiele aus der Praxis!

2. Prinzipielle Möglichkeiten der Katalyse in der Reaktionskinetik

Die Gestaltung eines Reaktors hängt entscheidend von den Phasenverhältnissen der Reaktionspartner ab. Prinzipiell wird unterschieden, ob an der Reaktion Stoffe (Edukte, Produkte, Katalysatoren oder Hilfs- und Begleitstoffe) beteiligt sind, die in ein und derselben Phase (homogene Flüssigphasen- oder Gasphasenreaktionen), oder in mehreren Phasen vorliegen. Letzterer Fall wird als heterogen beschrieben, wobei oftmals Edukte und Reaktanden Fluide sind und der Katalysator ein Feststoff ist. Die katalytischen Reaktionen werden somit in homogene und heterogene Katalyse unterteilt.

Aufgabe:		
Vervollständigen Sie folgende Tabelle mit technisch relevanten Beispielen:		
	nicht katalytisch	katalytisch
homogene Reaktion		siehe Kapitel 2.1
heterogene Reaktion		

2.1 Homogene Katalyse

Zu den homogenen Katalysen gehören eine Anzahl von Reaktionen in flüssiger Phase, insbesondere Reaktionen im wässrigen Medium. So sind die meisten der chemischen Umsetzungen in den Zellen des lebenden Organismus, insbesondere das große Gebiet der Enzymkatalyse, hier einzuordnen. Aber auch viele technisch relevante Prozesse stellen eine homogene Katalyse dar:

- BRÖNSTED-Säuren werden zur Beschleunigung von Veresterungen und Verseifungen, für die Hydratisierung von Olefinen, der Dehydratisierung von sekundären und tertiären Alkoholen (siehe Abb.2) sowie für die Alkylierung von Aromaten und von Isoparaffinen mit Olefinen eingesetzt.
- LEWIS-Säuren (vor allem AlCl_3) verwendet man für die FRIEDEL-CRAFTS-Alkylierung. Eisen(III)-chlorid wird in gelöster Form als Katalysator für Chlorierungen am Aromatenkern gebraucht.
- Homogene basische Katalysatorsysteme (NaOH , KOH , Ca(OH)_2) werden für Kondensationsreaktionen von Carbonylverbindungen eingesetzt.
- Metallorganische Katalysatoren finden bei der Olefin-Oligomerisierung und - Polymerisation Verwendung.
- Übergangsmetallcarbonyle (z. B. $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ und $\text{CoH}(\text{CO})_4$) katalysieren Oxo-Synthesen, Mo-, W- und V-haltige Komplexe beschleunigen Epoxidierungen von Olefinen mit Hydroperoxiden.
- Erinnert sei hier noch an AlEt_3 für die ZIEGLER-Oligomerisierung von Ethylen zu unverzweigten C_{10} - bis C_{20} -Olefinen. Eine besonders wichtige Gruppe der homogenen Katalysatoren sind die metallorganischen Mischkatalysatoren (ZIEGLER-NATTA-Katalysatoren).

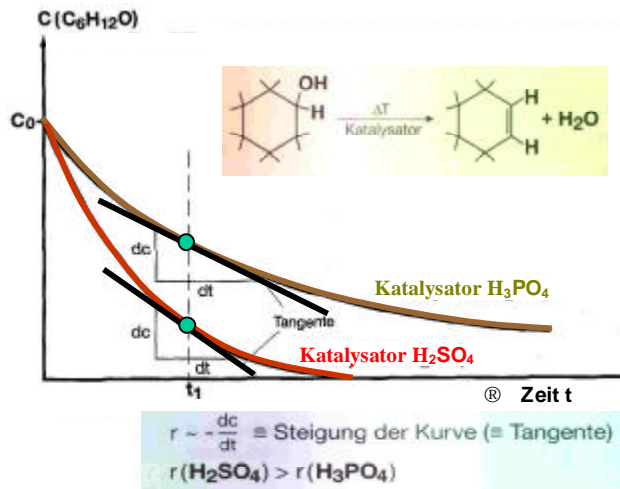


Abb.2: Konzentrations-Zeit-Diagramm und Reaktionsgeschwindigkeit bei Verwendung verschiedener Katalysatoren (hier die Verwendung von Phosphorsäure sowie Schwefelsäure zur säurekatalysierten Dehydratisierung von Cyclohexanol zu Cyclohexen)

Aufgabe 1: Nennen Sie mindestens zwei ZIEGLER-NATTA-Katalysatorkombinationen und die Prozesse, in denen sie verwendet werden.

2.2 Heterogene Katalyse

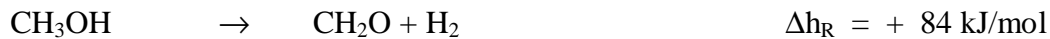
In der Technik werden in der heterogenen Katalyse gasförmige Reaktanden an einem festen Katalysator reagieren. Dieser Typ der heterogenen Katalyse hat deshalb für die Reaktionstechnik der chemischen Industrie eine zentrale Bedeutung und bildet den inhaltlichen Schwerpunkt dieses Praktikums. Aufgrund der hydrodynamischen Bedingungen an den Phasengrenzflächen können diffusive Stoff- und Wärmetransportvorgänge geschwindigkeitslimitierend sein und müssen neben den reaktiven Vorgängen an der Katalysatoroberfläche berücksichtigt werden. Man unterscheidet in diesem Zusammenhang zwischen Mikro- und Makrokinetik. Die Phänomene des diffusiven Stofftransports werden nicht in diesem Skript, sondern im Skript "Reaktionskinetik heterogener Systeme – Makrokinetik" behandelt.

Als Reaktoren für heterogene Katalyse sind Festbett- und Fließbettreaktoren im Gebrauch. Dabei ist der Festbettreaktor der am häufigsten verwendete Reaktortyp. Bei den Festbettreaktoren unterscheidet man im Wesentlichen: Vollraumreaktoren, Rohrbündelreaktoren und Abschnitts- oder Etagenreaktoren (Abb. 3). Die Wahl zwischen diesen Reaktortypen wird entscheidend von der Wärmetönung der zu katalysierenden Reaktion (stark exotherm, mäßig exotherm, thermoneutral bzw. endotherm), dem Druck und der Reaktionstemperatur beeinflusst.

Einige wenige heterogen katalysierte Gasreaktionen verlaufen praktisch ohne Wärmetönung. Hierzu gehört die Isomerisierung von Leichtbenzin am Pt/Al₂O₃-Kontakt*, die Isomerisierung von n-Pentan am Pt/Al/Si/O-Kontakt sowie die Disproportionierung von Toluol am Al/Si/O-Kontakt. Für derartige thermoneutrale Reaktionen benutzt man normalerweise Vollraumöfen (Abb. 3A). Vollraumöfen bestehen aus einem einzigen, senkrecht stehenden Rohr, in welchem der Katalysator ohne Unterteilung untergebracht ist.

* Der Katalysator wird häufig als Kontakt bezeichnet. Erinnerung sei hier an die Bezeichnungen „Kontaktverfahren“ und „Doppelkontaktverfahren“ zur Herstellung von Schwefelsäure.

Der Vollraumreaktor lässt sich auch bei autothermer Prozessführung verwenden. Hier werden exotherme und endotherme Prozesse so miteinander gekoppelt, dass eine Wärmezuführung oder -abführung nicht notwendig ist. Typisches Beispiel ist der Sekundärreformer bei der Synthesegasherstellung. Ein weiteres, technisch bedeutendes, autothermes Verfahren ist die Dehydrierung von Methanol zu Formaldehyd über Silberkontakt bei etwa 600 °C, bei dem folgende Reaktionen miteinander gekoppelt sind:



Durch richtige Einstellung des Verhältnisses von Methanol und Luft kann die Reaktion monatelang ohne äußere Wärmezuführung oder -abführung ablaufen. Dies gilt auch für die autotherme Synthese von Blausäure aus Methan, Ammoniak und Luft an Platin- oder Pt/Rh-Netzen (ANDRUSSOW-Verfahren).



Muss während des Reaktionsablaufs eine große Wärmemenge zu- oder abgeführt werden (bei endothermen bzw. exothermen Reaktionen), müssen Möglichkeiten der Regelung des Wärmeffusses geschaffen werden. Handelt es sich hierbei um Reaktionen unter mäßigem Druck (0.1 bis 2.5 MPa) und ist die Wärmetönung der Reaktion sehr groß ($-\Delta h_{\text{R}} > 500 \text{ kJ/mol}$), so bevorzugt man den Röhrenreaktor. Hier ist der Reaktionsraum in eine Anzahl Rohre aufgeteilt, die zu einem Rohrbündel zusammenfasst sind. Typische Beispiele sind die Ethylenoxid-Herstellung mit Rohrbündeln, die ca. 10.000 Rohre zusammenfassen, die Maleinsäure- und die Phthalsäureanhydrid-Herstellung, bei denen Reaktoren mit bis zu 28.000 Rohren verwendet werden. Der Durchmesser der Einzelrohre beträgt 1,5 bis 6 cm.

Aufgabe 2:

Nennen und erläutern Sie die Kriterien der Optimierung des Rohrdurchmessers aus Sicht der Reaktionstechnik!

Die Abschnittsreaktoren (auch als Etagen- oder Hordenreaktoren bezeichnet) enthalten den Katalysator in mehreren getrennt übereinander angeordneten Schüttungen. In jeder dieser Schüttungen läuft die Reaktion unter adiabatischen Bedingungen ab. Die dabei entstehenden Temperaturänderungen im Reaktionsgemisch werden nach Passieren der Katalysatorschüttung durch indirekten oder direkten Wärmeaustausch ausgeglichen. Bei indirektem Wärmeaustausch erfolgt die Kühlung (oder Beheizung) zwischen den einzelnen Schüttungen. Bei Hochdruckreaktionen bereitet die Verwendung von Wärmetauschern erhebliche Schwierigkeiten. Hier zieht man die Kaltgaszuführung vor. Oftmals werden beide Vorgehensweisen miteinander kombiniert angewendet.

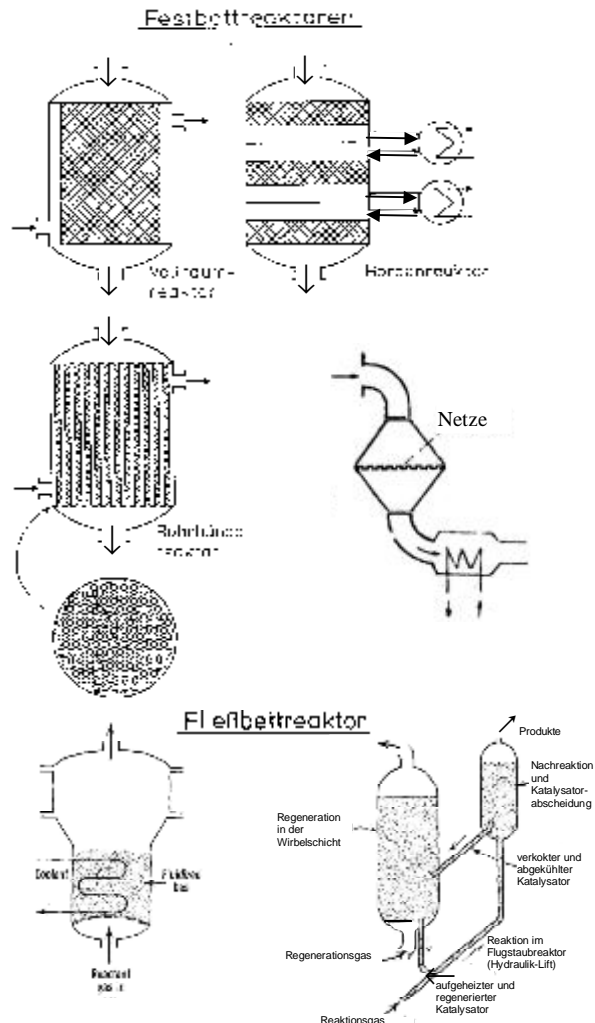
Abschnittsreaktoren zeichnen sich durch eine große Stabilität gegenüber Störungen, (im Vergleich zu Rohrbündelreaktoren) niedrigeren Druckverlust beim Durchströmen und durch bessere Regelbarkeit aus. Abschnittsreaktoren mit Wärmeaustauschern werden für die SO₂-Oxidation zu SO₃ eingesetzt. Abschnittsreaktoren mit Kaltgaszuführung verwendet man bei der Ammoniak- und Methanolsynthese.

Aufgabe 3:

Skizzieren und erläutern Sie die Umsatzkurve (Auftragung SO₂-Umsatz gegen die Temperatur) am Beispiel der Doppelkontaktverfahrens !

Abb.3:
Häufig verwendete Reaktoren für die heterogene Katalyse (von oben links nach unten rechts):

- Vollraumreaktor,
- Etagen- oder Horden- bzw. Abschnittsreaktor,
- Rohrbündelreaktor,
- Reaktor mit Katalysatornetzen
- Fließbettreaktor
- Flugstaubreaktor mit anschließender Katalysatorabtrennung und Katalysatorregeneration im Fließbett



Druckverlust in Apparaten

Bei Festbettreaktoren durchströmen die fluiden Reaktanden die Katalysatorschüttung von oben nach unten. Ein wichtiger Parameter für die Auslegung des Reaktors ist der Druckverlust (ΔP) des strömenden Mediums in der Schüttschicht. Dieser steigt mit der mittleren Strömungsgeschwindigkeit u des Fluidstroms und hängt darüber hinaus vom relativen Zwischenkornvolumen (e), von der Schütthöhe (l), vom mittleren Durchmesser der Katalysatorpartikel (d^p) und von der Dichte des Fluids (r) ab:

$$\Delta P = l \frac{l}{d^p} \frac{r \bar{u}^2}{2} \quad (1)$$

Dabei stellt l die Schütthöhe und d^p den mittleren Korndurchmesser des Schüttguts dar. Die Reibungszahl l ist von der Art des Schüttguts bzw. der Packung, der Strömungsart und dem relativen Zwischenkornvolumen (e) abhängig. Besteht die Schüttung aus gleich großen Kugeln (der Kugeldurchmesser sollte maximal 1/10 des Rohrdurchmessers betragen) gelten folgende Zusammenhänge:

- für die laminare Strömung ($Re < 20$):

$$l = \frac{(1-e)^2}{e^3} \frac{300}{Re} \quad (2)$$

- für die turbulente Strömung ($Re > 200$):

$$l = 3,5 \frac{1-e}{e^3} \quad (3)$$

Bei laminarer Strömung ist die Reibungszahl indirekt proportional zur Reynoldszahl[#] und damit indirekt proportional zur Strömungsgeschwindigkeit. Bei Vorliegen einer turbulenten Strömung ist die Reibungszahl unabhängig von der Strömungsgeschwindigkeit. Aus der Gleichung 1 ergeben sich unter Einbeziehung der Gleichungen 2 bzw. 3 folgende Zusammenhänge zwischen dem Druckverlust und der Strömungsgeschwindigkeit:

$$\text{Re} < 20 \quad \Rightarrow \quad \Delta P \propto u \quad (4)$$

$$\text{Re} > 200 \quad \Rightarrow \quad \Delta P \propto u^2 \quad (5)$$

Für $1 < \text{Re} < 3000$ lassen sich nach Ergun die Gleichungen 2 und 3 kombinieren. Damit kann auch der Bereich ($20 < \text{Re} < 200$) erfasst werden.

$$I = \frac{1-e}{e^3} \left(3,5 + (1-e) \frac{300}{\text{Re}} \right) \quad (6)$$

Durchströmen Flüssigkeiten oder Gase eine Schüttung feinkörniger Festkörper von unten nach oben, so bestimmt die Strömungsgeschwindigkeit der Fluide das Verhalten der Feststoffteilchen. Bei geringer Strömungsgeschwindigkeit bleiben die Feststoffteilchen der Schüttschicht in Ruhe ("ruhende Schicht"). Ab dem Wirbelpunkt kompensiert der Druckverlust des strömenden Mediums das auf die Flächeneinheit bezogene Schüttgewicht der Feststoffteilchen und das Festbett expandiert. Hier erfolgt der Übergang vom Festbett zum Fließbett. Es stellt sich ein Zustand ein, in dem sich die Feststoffteilchen in lebhafter Bewegung und Durchmischung befinden (homogene Wirbelschicht). Mit zunehmender Strömungsgeschwindigkeit des Fluids expandiert das Fließbett weiter und es kommt zu pulsartigen Bewegungserscheinungen (inhomogene Wirbelschicht). Bei sehr hoher Strömungsgeschwindigkeit werden die Katalysatorteilchen vom Fluidstrom aus dem Reaktor getragen (Transport- oder Flugstaubreaktor)

Fließbettreaktoren (haben gegenüber dem Festbettreaktor) den **Vorteil** einer großen Gleichförmigkeit der Temperatur im ganzen Fließbett. Radiale Temperaturgradienten sind im Fließbettreaktor vernachlässigbar. Bei Fließbettreaktoren können kleinere Feststoffteilchen verwendet werden. Dies ist günstig für das Verhältnis äußere Oberfläche zur Masse des Feststoffs. Schließlich sind auch die Wärmeübergangskoeffizienten zwischen einem Fließbett und einer Wärmeaustauschfläche um ein mehrfaches größer als in einem Festbett. **Nachteil** des Fließbettreaktors ist eine recht große Verweilzeitstreuung. Besonders feine Katalysatorteilchen (oft bedingt durch gegenseitigen Abrieb) werden vom Gasstrom aus dem Reaktor ausgetragen und müssen durch einen Zyklon abgeschieden werden. Das Austragen der feinen Katalysatorteilchen bedingt Verluste in der Katalysatormasse und erfordert die Verwendung eines billigen Katalysators. Schließlich tritt auch ein verstärkter Abrieb am Reaktormaterial auf.

[#] O. Reynolds gelang es, das Strömungsverhalten in Abhängigkeit von der mittleren Strömungsgeschwindigkeit, der Fluidichte und der Viskosität zu beschreiben. Er entwickelte eine dimensionslose Beziehung, die das Verhältnis von Trägheitskraft zur inneren Reibungskraft darstellt und als Reynoldszahl (*Re*) bezeichnet wird:

$$\text{Re} = \frac{\bar{u} r d}{h} \quad (7)$$

Durch experimentelle Untersuchungen konnte Reynolds feststellen, dass bei Verwendung eines geraden, glattwandigen Rohrs (also bei ungestörter Strömung) die ersten Turbulenzen im strömenden Fluid bei $\text{Re} = 2315$ auftreten. Diese Zahl wird als kritische Reynoldszahl bezeichnet. Durch Rohrbiegungen, Einbauten und/oder Katalysatorschüttungen nimmt die kritische Reynoldszahl kleinere Zahlenwerte an.

Fließbett- und Flugstaubreaktoren werden bei Reaktionen mit extrem hoher Wärmetönung eingesetzt, sie finden Verwendung in den katalytischen Crack-Anlagen der petrochemischen Industrie sowie bei verschiedenen Oxidationsreaktionen (z. B.: beim Sohio-Acrylnitril-Verfahren).

Aufgabe 4:

Beim katalytischen Cracken von aliphatischen Kohlenwasserstoffen wird ein Flugstaubreaktor verwendet. Informieren Sie sich über den Katalysatorkreislauf bei diesem Verfahren!

3 Kinetik heterogen katalytischer Reaktionen

Wie bereits ausgeführt, stellt der Festbettreaktor den häufigsten Reaktortyp in der chemischen Industrie dar. Es ist deshalb notwendig, auf die Wechselwirkungen zwischen Fluid und Katalysator einzugehen. Dabei wird zwischen der Mikro- und Makrokinetik unterschieden:

Im Innern der fluiden Phase herrscht Konvektion vor. Um das poröse Korn bildet sich eine äußere Grenzschicht, die auch als Film bezeichnet wird. Der Transport durch diesen Grenzfilm erfolgt durch Diffusion (1). Da bei porösen Katalysatoren die Oberfläche in der Hauptsache aus „innerer Oberfläche“ besteht, wird sich Porendiffusion (2) anschließen. Erst jetzt wirken die Adsorptionskräfte (3). Schließlich erfolgt Reaktion, Desorption sowie erneut Diffusion bis schließlich die Produkte in den Kern der fluiden Phase gelangen. Diese Aufeinanderfolge ist in Abb. 4 dargestellt.

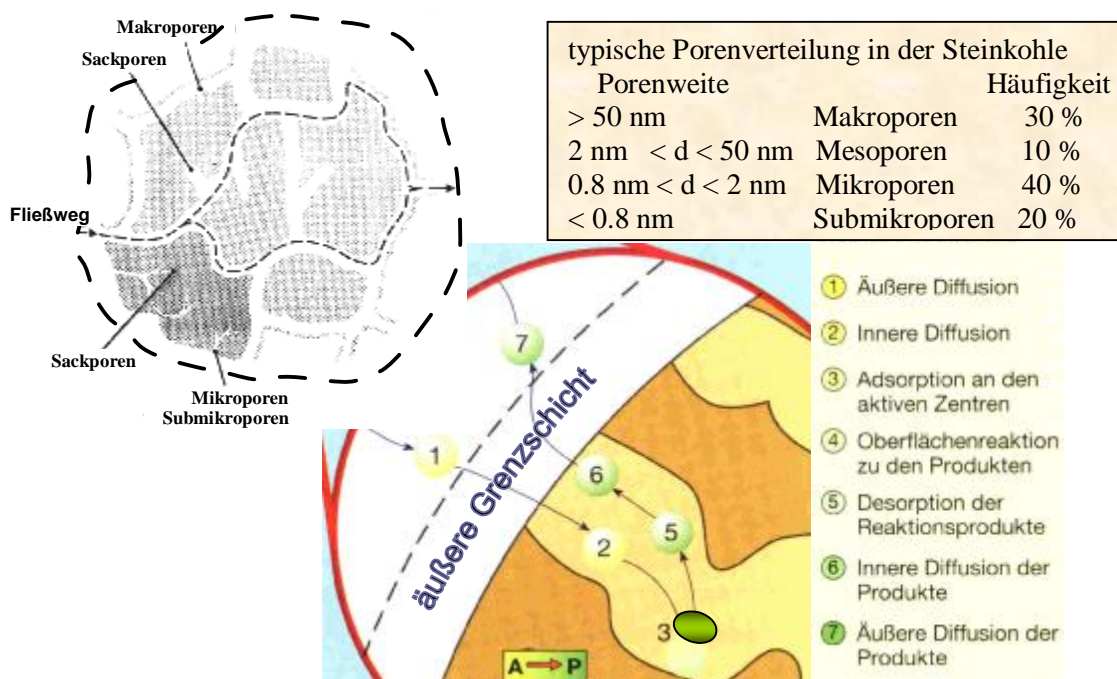


Abb. 4: Porengefüge und Teilschritte des Reaktionsablaufes bei der heterogenen Katalyse

In diesem Skript werden die Mikrokinetik, also die am aktiven Zentrum des Katalysators ablaufenden Vorgänge (Zusammenwirken Adsorption, Reaktion, Desorption – siehe Abb. 5) in Hinblick auf die resultierenden Reaktionsgeschwindigkeitsansätze behandelt. Die Möglichkeit zur Beschreibung des Adsorptionsvorganges (zum Beispiel mittels der Adsorptions-isothermen) werden im Praktikumsskript **“Adsorption“** vorgestellt. Die Diffusionsvorgänge (Normaldiffusion, Knudsendiffusion, konfigurable Diffusion ...) sowie das Zusammenwirken von Mikrokinetik und Porendiffusion werden im Skript **“Makrokinetik“** behandelt.

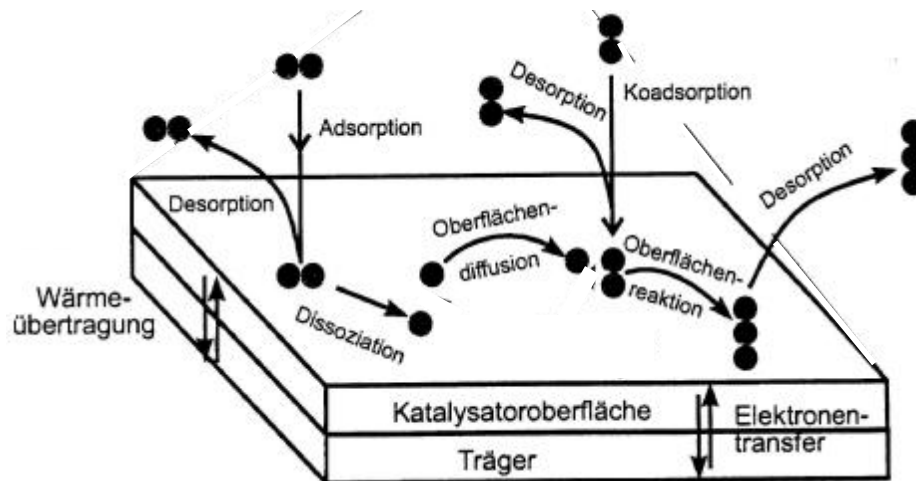
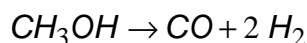


Abb. 5: Darstellung der Komplexität der Oberflächenvorgänge bei der heterogenen Katalyse

Basis für die formelmäßige Formulierung kinetischer Gesetze heterogen katalysierter Reaktionen sind sehr häufig die *Langmuir*-Isothermen. Betrachtet man eine Reaktion 1. Ordnung, z. B. eine einfache Zerfallsreaktion



wird die Reaktionsgeschwindigkeit proportional zur q_A (mit A = Methanol) sein:

$$r = k q_A = k \frac{K_A p_A}{1 + K_A p_A} \quad (8)$$

in den Grenzfällen

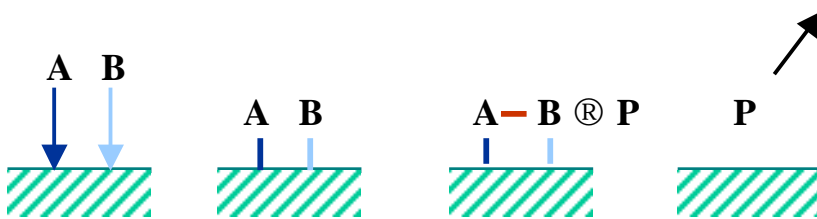
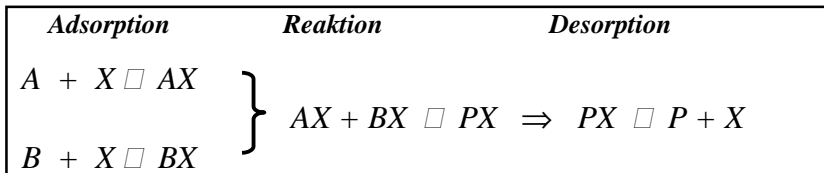
- 1) $K_A p_A \ll 1 \quad \curvearrowright \quad r = k \cdot K_A \cdot p_A$, eine Reaktion 1. Ordnung;
Beispiel ist der Zerfall von HJ am Pt.
- 2) $K_A p_A \gg 1 \quad \curvearrowright \quad r \approx k$, eine Reaktion 0. Ordnung;
Zerfall von HJ am Au, das HJ offenbar stärker adsorbiert.

Bei bimolekularen Reaktionen sind zwei prinzipiell unterschiedliche Mechanismen vorstellbar. Das Vorgehen dabei soll für die allgemein formulierte Reaktion: $A + B \rightarrow P$ erläutert werden. Durch die Gleichungen

$$q_A = \frac{N_A}{N}, \quad q_B = \frac{N_B}{N}, \quad q_P = \frac{N_P}{N}$$

sind die Bedeckungsgrade der Reaktionsteilnehmer definiert, wobei N_A , N_B und N_P die Zahlen der adsorbierten Moleküle A , B bzw. P sind, N ist die Zahl aller Stellen, die für die Adsorption dieser Moleküle zur Verfügung stehen.

Die erste der prinzipiellen Möglichkeiten geht davon aus, dass beide Ausgangskomponenten A und B an den aktiven Zentren X der Katalysatoroberfläche chemisorbiert werden und anschließend aus diesem Zustand heraus miteinander reagieren (Mechanismus von *Langmuir* und *Hinshelwood*). Der Reaktionsmechanismus stellt sich wie folgt dar:



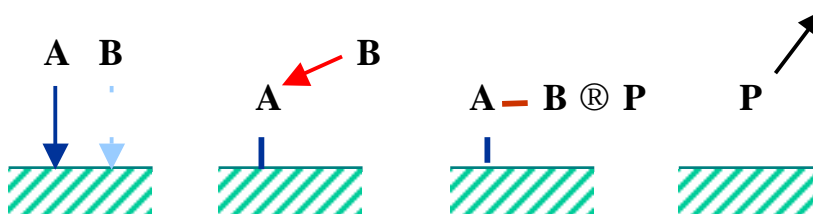
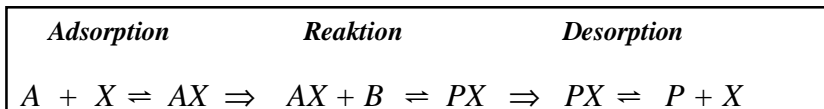
Es sind zwei adsorbierte Spezies an der Reaktion beteiligt. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist demzufolge zu q_A und q_B proportional

$$r = k \cdot q_A \cdot q_B \quad (9)$$

mit $q_A = \frac{K_A \rho_A}{1 + K_A \rho_A + K_B \rho_B}$ und $q_B = \frac{K_B \rho_B}{1 + K_A \rho_A + K_B \rho_B}$ (Gleichung 8)

$$r = k \cdot K_A \cdot K_B \frac{\rho_A \rho_B}{(1 + K_A \rho_A + K_B \rho_B)^2} \quad (10)$$

Reaktionen, die nach den Mechanismen von *Langmuir* und *Hinshelwood* verlaufen, sind relativ selten. Häufig reagiert nur ein Ausgangsstoff (A) aus dem chemisorbierten Zustand und B kann zwar auch adsorbiert werden und aktive Oberflächenplätze besetzen, reagiert aber aus der Gasphase. Dieser nach *Eley* und *Rideal* benannte Mechanismus stellt sich wie folgt dar:



Somit wird

$$r = k \cdot q_A \cdot \rho_B \quad (11)$$

$$\text{und mit: } q_A = \frac{K_A p_A}{1 + K_A p_A + K_B p_B}$$

$$r = k \cdot K_A \frac{p_A \cdot p_B}{1 + K_A p_A + K_B p_B} \quad (12)$$

Wie die Abb. 6 zeigt, in der die Reaktionsgeschwindigkeit gegen den Partialdruck der Komponente A (bei konstantem Partialdruck p_B) aufgetragen ist, durchläuft bei der *Langmuir-Hinshelwood-Kinetik* der Kurvenverlauf ein Maximum, während bei den *Eley-Rideal-Ansätzen* dies nicht der Fall ist.

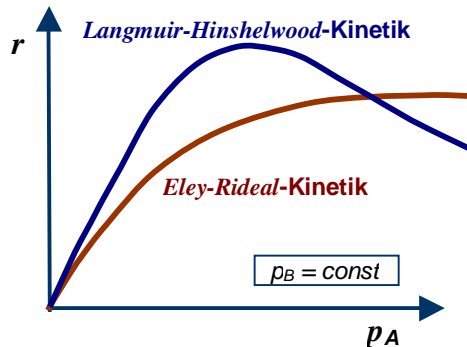


Abb. 6:
Kinetische Ansätze für bimolekulare
Reaktionen mit "einfacher" Kinetik

Oftmals ist weder die *Langmuir-Hinshelwood*- noch die *Eley-Rideal*-Kinetik anwendbar, da die Chemisorption durch verschiedene Hemmungen behindert werden kann. Bei Vorliegen einfacher Reaktionen mit einer komplexen Kinetik wird zur Vereinfachung angenommen, dass nur ein Elementarschritt geschwindigkeitsbestimmend ist. Die für die Formulierung der kinetischen Gesetze notwendigen Konzentrationsterme (meist als Bedeckungsgrad Θ ausgedrückt) können aus dem Schema der Elementarschritte abgeleitet werden. *Hougen* und *Watson* fassten für eine große Zahl von Reaktionstypen die Geschwindigkeitsansätze zusammen und entwickelten folgenden allgemeinen Reaktionsgeschwindigkeitsansatz:

$$r = \frac{\text{kinetischer Term} \cdot \text{Potentialterm}}{(\text{Adsorptionsterm})^b} \quad (13 \text{ a})$$

Im kinetischen Term sind die Geschwindigkeitskoeffizienten des die Reaktion zeitlich limitierenden Elementarschritts sowie meist noch Adsorptionsgleichgewichtskonstanten zusammengefasst. Der Potentialterm erfasst die experimentell zugänglichen Konzentrationsterme und die zugehörigen Reaktionsordnungen. Der Adsorptionsterm drückt den Grad der Bedeckung der katalytisch aktiven Oberflächenplätze mit Reaktanden aus und gibt damit Auskunft über die Hemmung der Reaktion durch die die aktiven Oberflächenplätze blockierenden Moleküle. Die allgemeine Form des Adsorptionsterms lautet:

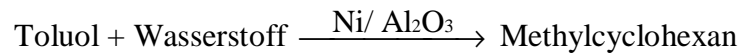
$$\text{Adsorptionsterm} = 1 + \sum_i K_i p_i \quad (13 \text{ b})$$

Sollte bei der Adsorption eine Komponente dissoziieren, werden die diese Komponente erfassenden Terme als Wurzelfunktion ausgedrückt. Aus dem Exponenten b (in der allgemeinen Form des *Hougen-Watson*-Geschwindigkeitsansatzes) ist zu ersehen, wie viele Reaktionskomponenten im geschwindigkeitsbestimmenden Elementarschritt aus dem adsorbierten Zustand heraus reagieren.

Beschreibung und Aufbau des Praktikumsversuches:

Heterogene Katalyse

Reaktion:



Variation:

1) Ströme

a) Strom am Sättiger; Änderung der VWZ

2) Temperatur

a) Temperatur im Reaktor; Änderung des Umsatzes

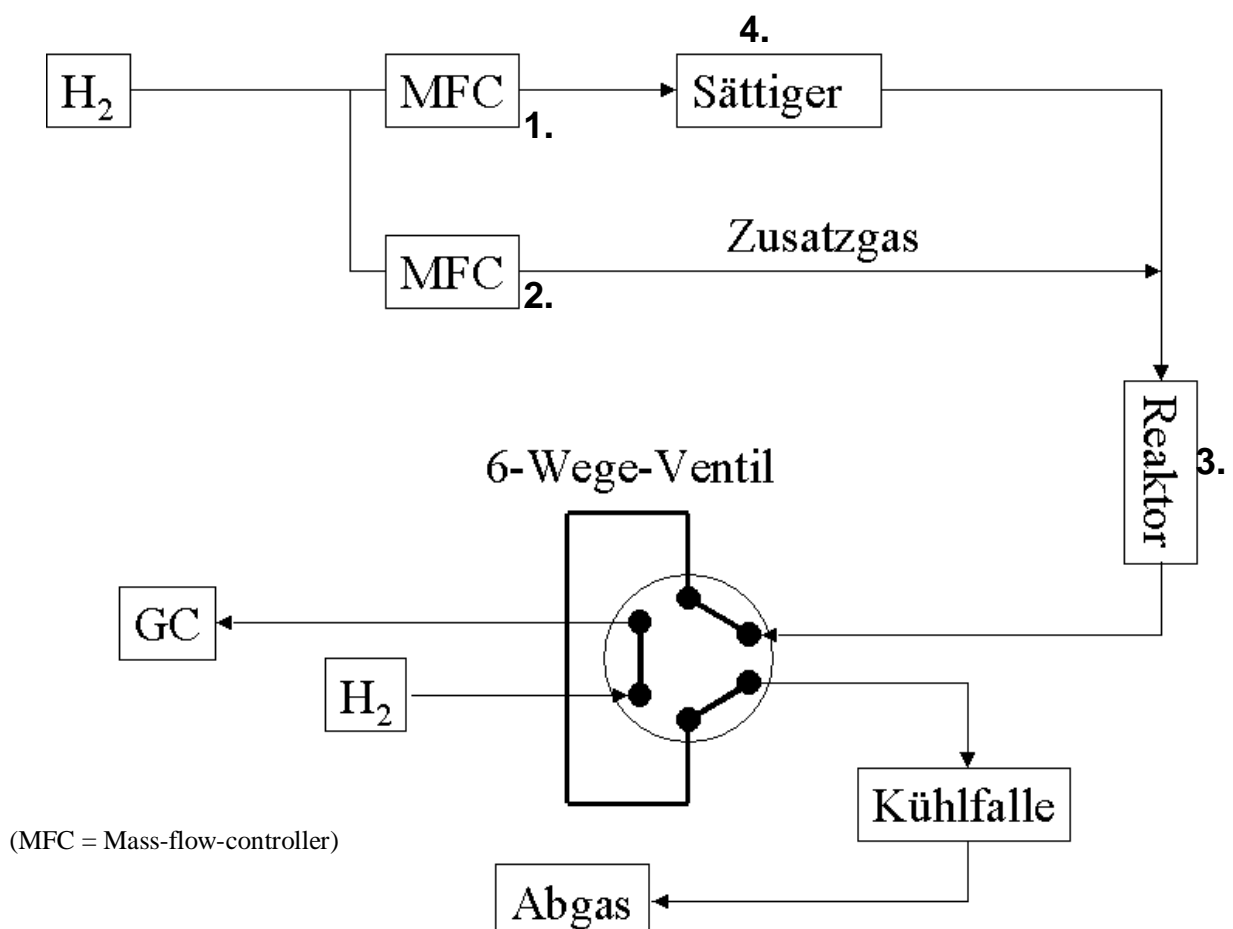


Abb. 11: Versuchsaufbau für die Untersuchungen einer heterogen katalysierten Gasreaktion

Versuchsbeschreibung:

Durch diesen Versuch wird ein industriell interessanter Prozess, die Hydrierung von Aromaten in der Gasphase (hier speziell die Hydrierung von Toluol), simuliert. Der Nickel-Katalysator wird vor der Reaktion durch einen Wasserstoffstrom bei 200-250 °C aktiviert (Abb.11; Punkt 2). Anschließend wird der Reaktor auf Betriebstemperatur gebracht. Ein Wasserstoffstrom wird im Sättiger mit Toluol beladen und durch den Reaktor geschickt. Die Produkte werden anschließend in einer Kühlfalle auskondensiert. Um die Reaktion analytisch zu verfolgen wird mithilfe eines 6-Wege-Ventils Proben an das GC geleitet.

Versuchsaufgabe:

Es sollen in drei Messreihen die Reaktortemperatur (Abb.11; Punkt 3), die Eduktkonzentration (Punkt 4) und die Durchflussgeschwindigkeit am MFC (Punkt 1) variiert werden und die Produktverteilung mittels GC verfolgt werden.

Versuchsreihe 1: Variation der Durchflussgeschwindigkeit

Reaktortemperatur: 160 °C

Temperatur am Sättiger: 40 °C

Wasserstoffstrom durch den Sättiger: 10 - 80 ml/ min (in 10 ml/ min Teilschritten)

Wichtige Gleichung:

$$r = -\frac{1}{m_{\text{Kat}}} \cdot \frac{dx_{\text{Toluol}}}{dt} = k \cdot (x_{\text{Toluol}})^m \cdot \frac{1}{3} (x_{\text{H}_2})^n$$

(x → Großer Wasserstoffüberschuss)

Versuchsreihe 2: Variation der Reaktortemperatur

Temperatur am Sättiger: 40 °C

Wasserstoffstrom durch den Sättiger: 30 ml/ min

Reaktortemperatur: 100 - 170 °C (in 10 ° Teilschritten)

Wichtige Gleichung:

$$k = k_0 \cdot e^{-\frac{E_A}{RT}}$$

und die Geschwindigkeitskonstante k aus Versuchsreihe 1

Aufgabe:

- Bestimmung der Reaktionsordnung aus den Werten der Versuchsreihe 1**
- Bestimmung der Aktivierungsenergie aus dem Ergebnis der ersten Versuchsreihe und den Werten der Versuchsreihe 2**

Zusatzaufgabe:

Informieren Sie sich über die Funktionsweise der unterschiedlichen Detektoren der Gaschromatographie!

Daten zum Versuch:

1.) Temperatureinstellung im Reaktor

(Diskrepanz zwischen realem und eingestelltem Wert):

Reale Temperatur [°C]	Einzustellender Wert [°C]
100	107
110	118
120	129
130	139
140	150
150	161
160	172
170	182
180	193
190	204
200	215

2.) Einstellung der Durchflussrate:

$$(y = \sqrt{294.12 \cdot x - 290.27} - 28.96; \text{ bei RT):}$$

Durchflussrate [ml/min]	Einzustellender Wert [mm]
10	22.5
20	45.8
30	63.4
40	78.2
50	91.1
60	102.8
70	113.5
80	123.5
90	132.8

3.) Dampfdruck von Toluol:

Temperatur [°C]	Dampfdruck Toluol [kPa]
30	4.888
40	7.893
50	12.28

4.) Berechnung der Molenbrüche (x_{Toluol} , x_{MCH}) aus den Flächenprozenten der GC-Analyse:

$$k \cdot \frac{\text{Flächen \% (Toluol)}}{\text{Flächen \% (MCH)}} = \frac{\text{Mol \% (Toluol)}}{\text{Mol \% (MCH)}} \quad ; \text{ aus vorherige Eichung und}$$

$$k = \frac{\text{Mol \% (Toluol)} \cdot \text{Flächen \% (MCH)}}{\text{Mol \% (MCH)} \cdot \text{Flächen \% (Toluol)}} = 0.975820993 \quad \begin{array}{l} \text{Flächen \% (Toluol)} = 1 - \text{Flächen \% (MCH)} \\ \text{Mol \% (Toluol)} = 1 - \text{Mol \% (MCH)} \end{array}$$

Daraus folgt durch Umformung:

$$\text{Mol \% (Toluol)} = \frac{k \cdot \text{Flächen \% (Toluol)}}{[k \cdot \text{Flächen \% (Toluol)} + \text{Flächen \% (MCH)}]}$$

und

$$\text{Mol \% (MCH)} = 100 - \text{Mol \% (Toluol)}$$

$$x_{\text{Toluol}} = \frac{\text{Mol \% (Toluol)}}{100}; x_{\text{MCH}} = \frac{\text{Mol \% (MCH)}}{100}$$

5.) Berechnung der Verweilzeiten (ideal gerechnet):

Durchfluss nach dem Sättiger:

$$\dot{V} = \dot{V}_0 \cdot \left(\frac{P}{P - P_{\text{Toluol}}} \right) \quad \begin{array}{l} \dot{V}_0 = \text{Durchfluss vor Sättiger} \\ P = \text{Gesamtdruck im Sättiger} = 101.3 \text{ kPa} \\ P = \text{Dampfdruck Toluol} \end{array}$$

Reaktor: 470 mg 10wt % Ni auf $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Pulver
Länge: 50 mm; Durchmesser: 3,3 mm

Für die Berechnung der Verweilzeit wird idealisiert ein Reaktor ohne Rückvermischung mit 40 % des Reaktorvolumens als durchströmtes Volumen vorausgesetzt.