

## 3.0 Messung und Auswertung reaktionskinetischer Daten

### **3.0 Messung und Auswertung reaktionskinetischer Daten**

#### **3.1 Laborreaktoren**

- 3.1.1 Zielsetzung kinetischer Messungen
- 3.1.2 Betriebsweise und Bauart
- 3.1.3 Apparative Gesichtspunkte
- 3.1.4 Spezielle Laborreaktoren
  - 3.1.4.1 für homogene Reaktionen
  - 3.1.4.2 für heterogen katalytische Gasreaktionen
  - 3.1.4.3 für Gas / Feststoff - Reaktionen
  - 3.1.4.4 für Gas / Flüssigkeits - Reaktionen

#### **3.2 Auswertung**

- 3.2.1 Klassische Methoden bei einfachen (single-) Reaktionen
  - 3.2.1.1 Differentialmethode (Reaktionsgeschwindigkeit- Konzentrations-Diagramme)
  - 3.2.1.2 Integralmethode (Konzentrations- Zeit- Diagramme)
  - 3.2.1.3 Temperaturabhängigkeit reaktionskinetischer Parameter
  - 3.2.1.4 Vergleich der Methoden und ihre Anwendung
- 3.2.2 Klassische Methoden bei komplexen Reaktionen
- 3.2.3 Statistisch begründete Methoden der Versuchsplanung und Auswertung

## Auswertung Kinetischer Daten

- Differentialmethode ( $r/c$ -Diagramme)
- Integralmethode ( $C/t$ -Diagramme)
- Statistisch begründete Methoden (Regression, Vertrauensintervalle, Tests)

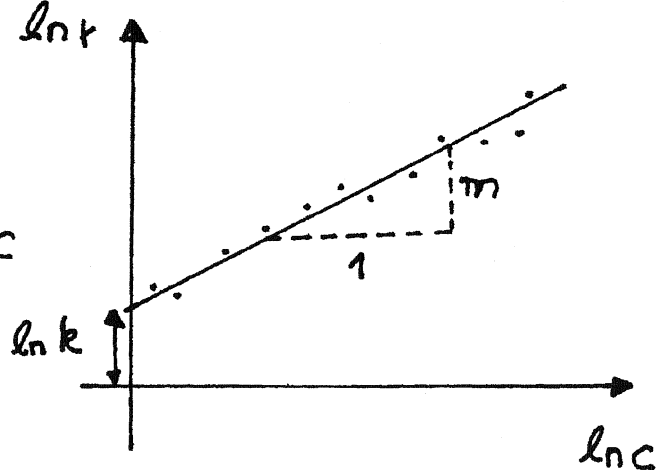
→ allgemein anwendbar, rel. geringer math. Aufwand

Differentialmethode:

$$r = k C^m ; C \equiv c_i$$

$$\ln r = \ln k + m \ln C$$

↓  
bevorzugt:  $r(t=0) : \frac{\text{Anfangs-}}{R \cdot G}$   
 $\equiv r_0$



Ermittlung von  $r$ :

(i.a. großer exp. Aufwand)

- in Differentialreaktoren direkt messbar
- häufig: in Integralreaktoren in direkt messbar aus  $C/t$ -Diagrammen durch grafische od. numerische Differenziation zu jedem Zeitpunkt  $t$ , bzw. zum Zeitpunkt  $t \rightarrow 0$ :  $\left. \frac{dC}{dt} \right|_{t \rightarrow 0}$ : Anfangs RG

### 3.2 Auswertung reaktionskinetischer Messungen

#### 3.2.1 Differentielle Methode zur Ermittlung von R.G.-Gleichungen

Von Van't Hoff (1884) zuerst angegeben:

$\frac{dc}{dt}$  als  $f(c)$  auftragen:  $v(c)$ -Diagramme

Problem:  $(\frac{dc}{dt})$  nicht einfach zu ermitteln.

$$v_{i0} = r_{i0} = k \cdot c_{i0}^n \quad (3.7-1)$$

$$\log r_{i0} = \log k + n \log c_{i0} \quad (3.7-2)$$

a) Aus <sup>bei  $t=0$</sup>  Anfangsgeschwindigkeiten  $v_{i0}$   
→ "wahre" Ordnung,  
Ordnung in der Konzentration.

↳  $n_c$

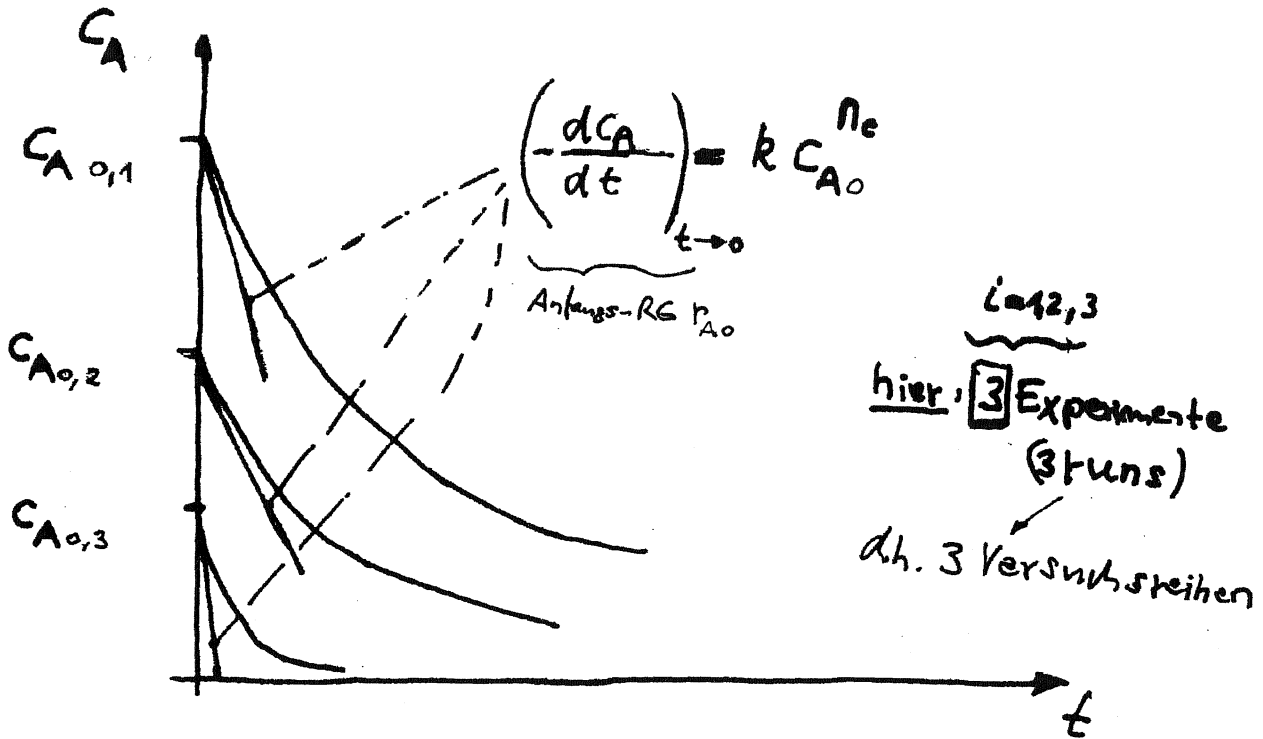
b)  $\frac{dc}{dt}$  zu verschiedenen Zeiten

→ Ordnung in der Zeit.

↳  $n_t \neq n_c$

Reaktionsordnung ("wahre")  $n_c$

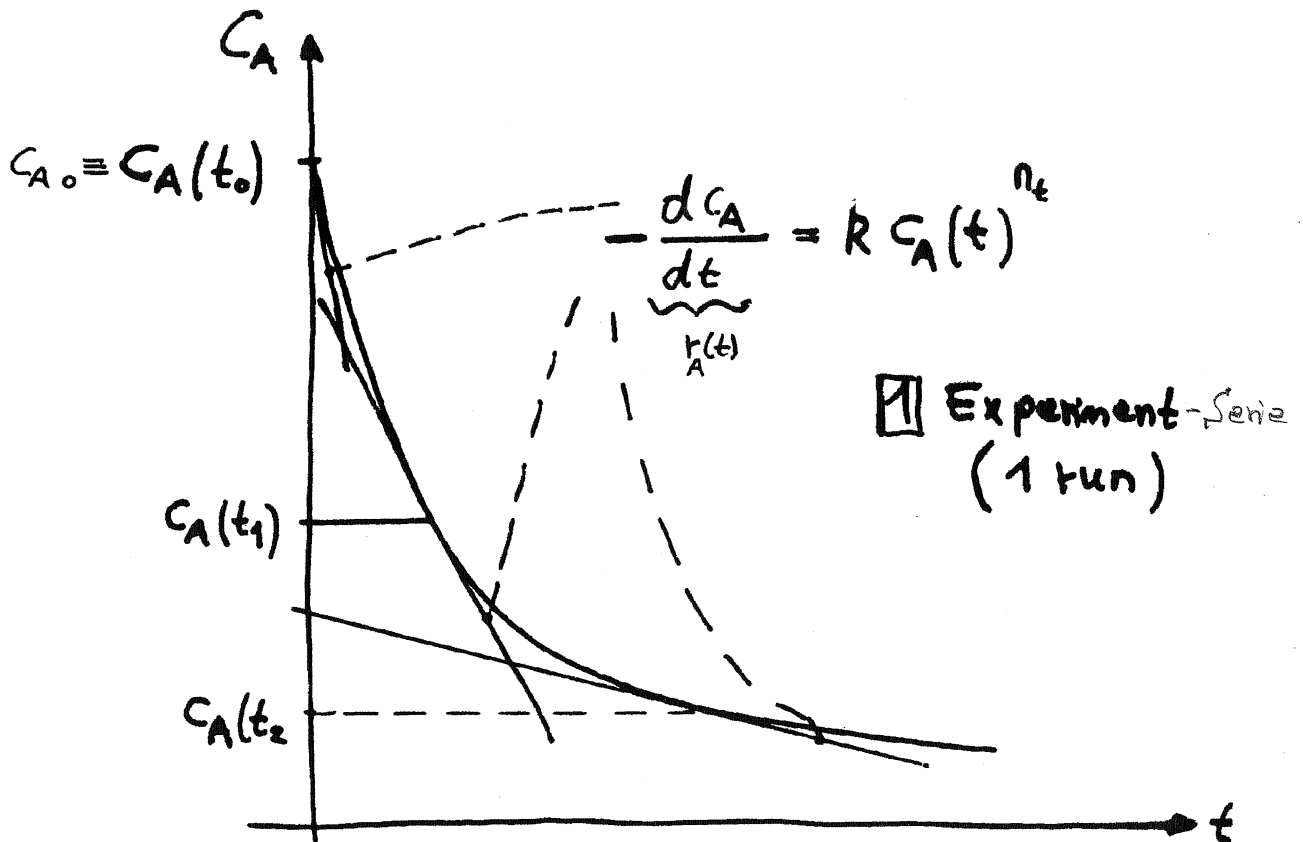
in der Konzentration [Index "c"]



$$\ln r_{A0} = n_c \ln C_{A0} + \ln k$$

Differentielle Methode

Reaktionsordnung  $n_t$   
in der Zeit [Index "t"]

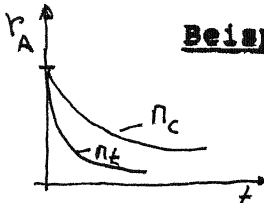


häufig:  $n_t \neq n_c$

$$\ln r_A(t) = n_t \ln C_A(t) + \ln k$$

Differentielle Methode

Um die Versuchsauswertung zu erleichtern, verwendet man jeweils eine Komponente im Unterschuss und die restlichen im Überschuss.



**Beispiel:** thermischer Zerfall von  $\text{CH}_3\text{CHO}$  ( $\eta \approx 500^\circ\text{C}$ )

$n_c$  "wahre" Ordnung:

$$\frac{3}{2}$$

$$\Rightarrow n_t > n_c \Rightarrow$$

$r_A$  nimmt schneller ab als durch  $n_c$  erwartet

$n_t$  Ordnung in der Zeit: 2

Ursache: **Hemmung** durch Zwischenprodukt "negative Autokatalyse"



↳ besser: Inhibierung durch Zwischenprodukt  
 $r \sim p_{\text{CO}}^{-n_{\text{CO}}}$

### 3.2.2 Integralmethode

Ausgangspunkt: Annahme einer bestimmten Kinetik, die man für "denkbar" hält.

Integration des Ausdrucks für  $\frac{dc}{dt} \Rightarrow c = f(t)$ , d.h.  $c(t)$ -Diagrammen

Messung von

Wenn sich keine Übereinstimmung mit Experiment ergibt, neuen Ansatz in gleicher Weise probieren. Es gilt für Reaktionen

↳ "Probiermethode"

1. Ordnung:

$$v_A \equiv r_A = \frac{dc_A}{dt} = -k c_A$$

$$c_A = c_{Aa} \exp(-kt) \quad (3.8-1)$$

n. Ordnung:

$$v_A \equiv r_A = \frac{dc_A}{dt} = -k c_A^n \Rightarrow$$

$$c_A^{1-n} = c_{Aa}^{1-n} + (n-1)kt \quad (3.8-2)$$

$(n \neq 1)$

### 3.2.3 Vergleich der Methoden und ihrer Anwendung

Integralmethode bei einfachen <sup>Reaktionen</sup> Mechanismen.

Nicht zur Aufstellung empirischer Gleichungen, vor allem nicht anwendbar bei komplizierten Mechanismen.

Mit der Integralmethode sind Abweichungen von ganzzahliger Ordnung häufig nicht aufzufinden.

Differentielle Methode allgemein anwendbar:

Auswertung der Messungen durch statistische Methoden;

Optimierung (Anpassungsrechnung).

**Beispiel** für Auswertung nach Integralmethode <sup>(I)</sup> und nach differenzieller Methode <sup>(II)</sup>

Weder (I) noch (II) erfolgreich, da komplexe Reaktion.

→ Tab. 3.12.1 und Tab. 3.12.2

Kinetik der Reaktion:  $H_2 + Br_2 \rightarrow 2 HBr$

1) Integralmethode

1. Annahme:

$$c_i(t=0) \equiv c_{i,0} \equiv c_0$$

Reaktion 2. Ordnung

$$-\frac{d[H_2]}{dt} = -\frac{d[Br_2]}{dt}$$

$$[H_2] = [Br_2] = c(t)$$

$$[H_2]_0 = [Br_2]_0 = c_0$$

$$-\frac{dc}{dt} = k c^2 \tag{3.9-1}$$

$$\text{Integration: } \frac{1}{c(t)} - \frac{1}{c_0} = k t \tag{3.9-2}$$

Graphische Auftragung von  $\frac{1}{c}$  gegen  $t$  mußte eine Gerade ergeben:  
(Daten aus Tab. 3.12-1, Spalte 3):  
Abb. 3.12-1 keine Gerade

2. Annahme:

Reaktion 1. Ordnung

$$-\frac{dc}{dt} = k c$$

$$\ln \frac{c(t)}{c_0} = -k t$$

$$\text{Integration: } \ln c = -k \cdot t + \ln c_0 \tag{3.9-3}$$

$$\rightarrow c \hat{=} [H_2](t)$$

Graphische Auftragung von  $c(t)$  im logarithmischen Maßstab gegen  $t$  mußte eine Gerade ergeben (Daten aus Tab. 3.12-1, Spalte 2):

Abb. 3.12-2 keine Gerade, d.h. Methode (I) führt also nicht zum Ziel.



2) Differentielle Methode: → Tab. 3.12-2

$$-r_{H_2} \equiv -\frac{d[H_2]}{dt} = k [H_2]^a [Br_2]^b$$

$a + b = n$  → Gesamtordnung (3.9-4)  
 Teilordnungen

- Ⓐ Wenn c gegen t benutzt wird, dann gibt es Probleme, wenn HBr die R.G. beeinflusst, da [HBr] nicht konstant [Methode  $n_t$ ].  
 ↳ und in Gl.(3.9-4) einsetzt.
- Ⓑ Daher Anfangsgeschwindigkeit  $r_0$  benutzt [Methode  $n_c$ ].

Daten aus Tab. 3.12-2

Ermittlung von  $\frac{d[H_2]}{dt} = r_{H_2}$  → Abb. 3.13-1

Gesamtordnung n

Wenn  $[H_2]_0 = [Br_2]_0$  :  $\Rightarrow -r_{H_2,0} = k [H_2]_0^{a+b} = k [H_2]_0^n$

$$-r_{H_2,0} \equiv (-r_{H_2})_0 = k [H_2]_0^n$$

$$\log (-r_{H_2})_0 = \log k + n \log [H_2]_0$$

→ Abb. 3.13-2 ⇒  $n \approx 1.35$

Teil-Ordnungen a und b

Aus Gl.(3.9-4) folgt mit  $b = n - a$  für  $t = 0$ :

$$-r_{H_2,0} \equiv (-r_{H_2})_0 = k [H_2]_0^a [Br_2]_0^{n-a} \quad (3.9-5)$$

$$= k [Br_2]_0^n \left( \frac{[H_2]_0}{[Br_2]_0} \right)^a$$

$$\log \frac{(-r_{H_2})_0}{[Br_2]_0^n} = \log k + a \log \frac{[H_2]_0}{[Br_2]_0}$$

→ Abb. 3.13-3 mit  $a \approx 0.90$

Es ergeben sich die folgenden Werte für die Ordnungen a, b und n:

Methode	a	b	n
<u>Graphisch</u> , siehe Abb. 3.13-2 u. 3.13-3	0.90	0.45	1.35
<u>Lineare Regression</u> (kleinste Fehlerquadrate)	0.93	0.46	1.39

Aus Gl.(3.9-5) folgt:  
 $\log(-r_{H_2})_0 = \log k + a \log [H_2]_0 + b \log [Br_2]_0$

$$Y = a_0 + a x_1 + b x_2$$

Lineare Regression

Gl. (3.9-4) müsste für jede Zeit t gültig sein:

Test der Gleichung für R.G. über die Zeit t [time runs]

$$(-r_{H_2})_t = k [H_2]_t^{0,93} [Br_2]_t^{0,46} \quad , \text{ nur korrekt wenn } C_{HBr} \rightarrow 0$$

Für  $[H_2]_t = [Br_2]_t$  gilt:

$$(-r_{H_2})_t = - \frac{d[H_2]}{dt} = k [H_2]_t^{1,39}$$

Integration: 
$$- \int_{[H_2]_0}^{[H_2]_t} \frac{d[H_2]}{[H_2]^{1,39}} = k \int_0^t dt$$

$$[H_2]_t^{-0,39} - [H_2]_0^{-0,39} = 0,39 k t$$

(3.9-5)

Dementsprechend muß Auftrag von  $([H_2]_t^{-0,39} - [H_2]_0^{-0,39})$  gegen t eine Gerade (in Abb. 3.13-4) ergeben.

(Werte aus Tab. 3.12-1, Spalte 4 und 5).

Messpunkte liegen nicht auf Gerade: Sowohl (I) als auch (II) nicht erfolgreich

Offenbar ändert sich die <sup>Reaktions</sup> Ordnung  $n$  in Abhängigkeit von der Reaktionszeit. Das läßt darauf schließen, daß das Reaktionsprodukt HBr in einer genauen Geschwindigkeitsgleichung berücksichtigt werden muß. Wir wollen die Behandlung des Problems hier abbrechen.

Die weitere Untersuchung ergibt für Anfangsbedingung  $[HBr] \rightarrow 0$  :

$$-r_{H_2} = k' [H_2] [Br_2]^{0,5} \quad , \text{ nur teilweise, da } r_{H_2} \sim \frac{1}{1 + q_1 [HBr]} \quad *)$$

Nur wenn sich als <sup>Reaktion</sup> Ordnungen ganze Zahlen oder Verhältnisse ganzer Zahlen ergeben, sind Schlüsse auf Elementarreaktionen möglich:

a, b oder a/b

≠ ganze Zahl, z.B.  $1/2 = 0,5$

\*) Kettenreaktion:

$$r = \frac{q_2 [H_2] [Br_2]^{0,5}}{1 + q_1 \frac{[HBr]}{[Br_2]}}$$

Tab. 3.12-1 Konzentrations-Zeit-Verlauf während der HBr-Bildung

→ run ①  
 1 run [t=0 bis 420 min]  
 mit [H<sub>2</sub>] = [Br<sub>2</sub>] von  
 insges. 8 runs ① bis ⑧  
 t=0: [HBr]<sub>0</sub> = 0

(1)	(2)	(3)	(4)	(5)
t (min)	[H <sub>2</sub> ] = [Br <sub>2</sub> ] (mol/l)	1/[H <sub>2</sub> ]	[H <sub>2</sub> ] <sup>-0.50</sup>	[H <sub>2</sub> ] <sup>-0.50</sup> - [H <sub>2</sub> ] <sup>-0.50</sup>
0	0,2250	4,444	1,769	0
20	0,1898	5,269	1,911	0,122
80	0,1323	7,559	2,200	0,411
90	0,1158	8,636	2,319	0,530
128	0,0967	10,34	2,486	0,687
180	0,0752	13,30	2,742	0,953
300	0,0478	20,92	3,275	1,486
420	0,0305	32,79	3,901	2,112

Tab. 3.12-2 Anfangsreaktionsgeschwindigkeiten  $r_{i,0}$

[H <sub>2</sub> ] <sub>0</sub>	[Br <sub>2</sub> ] <sub>0</sub>	(-r <sub>H<sub>2</sub></sub> ) <sub>0</sub> · 10 <sup>3</sup> = $r_{i,0}$
0,2250 ①	0,2250	1,76 ①
0,9000 ④	0,9000	10,9 ②
0,6750 ③	0,6750	8,19 ③
0,4500 ②	0,4500	4,465 ④
0,5637	0,2947	4,82 ⑤
0,2881	0,1517	1,65 ⑥
0,3103	0,5064	3,28 ⑦
0,1552	0,2554	1,267 ⑧

→ run ① von Tab. 3.12-1  
 → Abb. 3.13.2  
 [H<sub>2</sub>]<sub>0</sub> / [Br<sub>2</sub>]<sub>0</sub>  
 1,913  
 1,899  
 0,618  
 0,607

→ Abb. 3.13-3

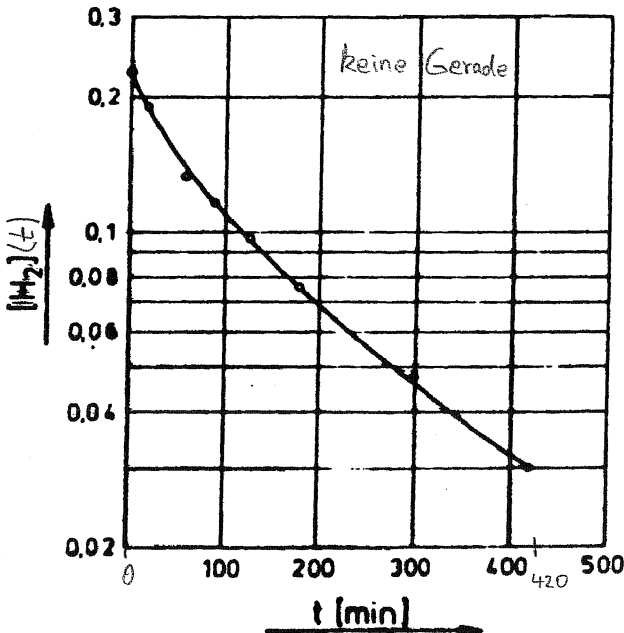


Abb. 3.12-2: Test auf Reaktion 1. Ordnung nach Integralmethode Gl.(3.9-3); → Tab. 3.12-1

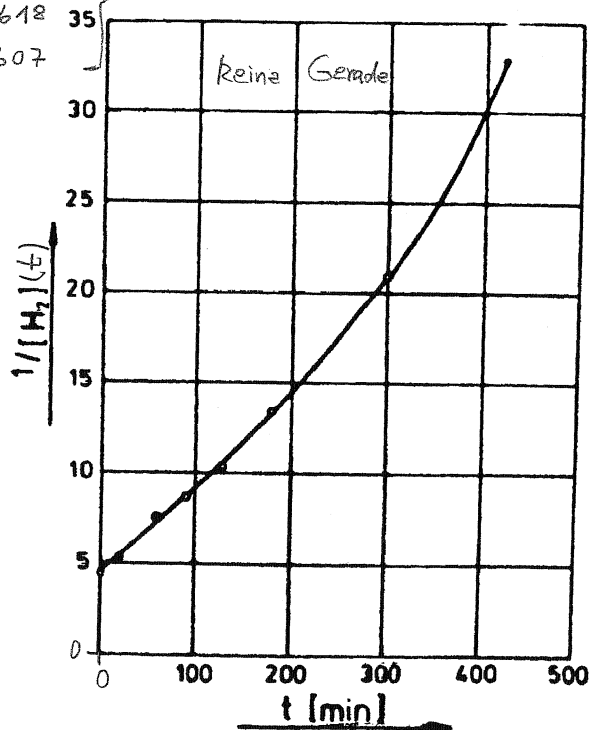


Abb. 3.12-1: Test auf Reaktion 2. Ordnung nach Integralmethode Gl.(3.9-2); → Tab. 3.12-1

für  $[H_2]_0 = 0.2250$

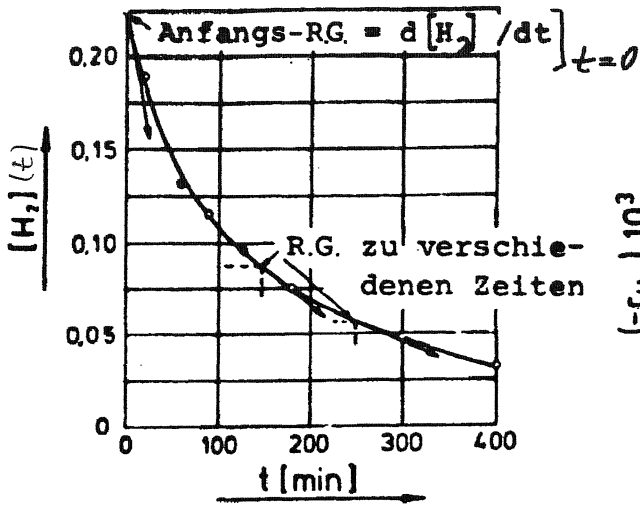


Abb. 3.13-1:  
Graphische Ermittlung der Anfangsreaktionsgeschwindigkeit

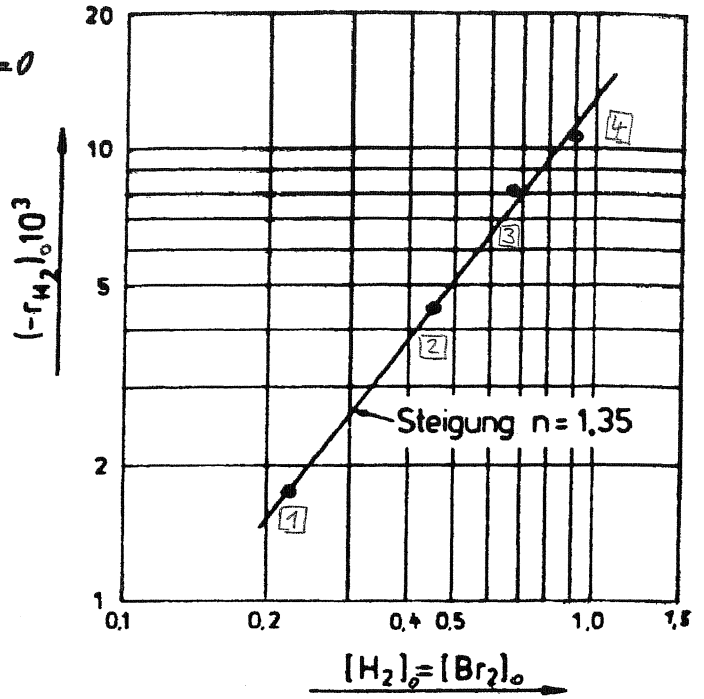


Abb. 3.13-2:  
Ermittlung der Gesamtordnung (n)

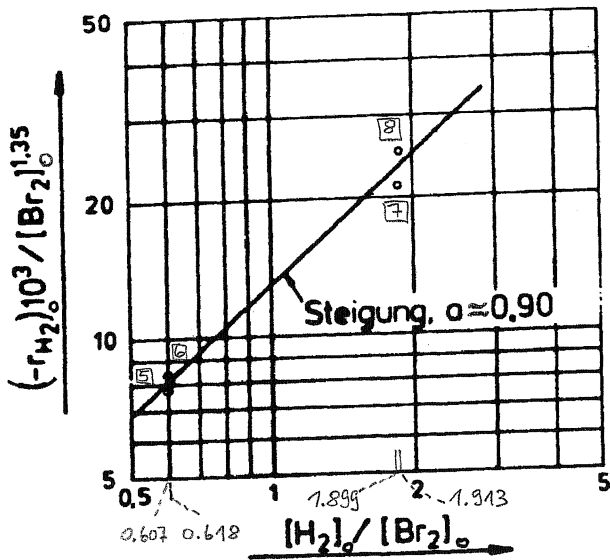


Abb. 3.13-3: *Teil-*  
Ermittlung der Reaktionsordnung  $a$  in Bezug auf Wasserstoff

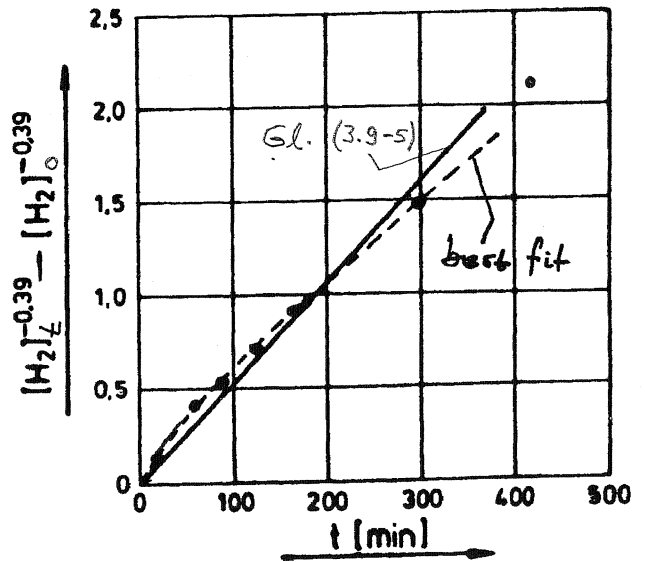


Abb. 3.13-4:  
Test der R.G -Gleichung über die Zeit: keine lineare Beziehung, wie nach Gl. (3.9-5) zu erwarten wäre