

# 1.0 Einfluss von Stoff- und Wärmetransportvorgängen auf einfache und komplexe Reaktionen (*Makrokinetik*)

## 1.1 Bedeutung und Übersicht heterogener Reaktionssysteme

- In *heterogenen* Reaktionssystemen (häufig in der Chemischen Technik) wird die effektive Reaktionsgeschwindigkeit  $r_{\text{eff}}$  i. A. von *Stoff- und Wärmetransportvorgängen* beeinflusst:
  - Transportvorgänge zu und von den *Phasengrenzflächen* (z.B. gas / fest-gas / flüssig- oder flüssig / fest- Reaktionen) *innerhalb* der Phasen, beschrieben durch *molekulare* und *effektive* Transportparameter, z.B.  $D_i$ ,  $\lambda_i$  [ → Vorlesung thermische Verfahrenstechnik (VT)]
  - Austauschvorgänge *zwischen* den Phasen, beschrieben durch *Stoff- und Wärmeübergangskoeffizienten*  $\beta_i \equiv \beta$ ,  $\alpha_i \equiv \alpha$  [ → therm. VT]
  - Adsorptions- / Desorptionsvorgänge bei Gas / Feststoffkatalysator - (heterogen katalysierte Gasreaktionen) und bei Fluid / Feststoff - Reaktionen  
 ⇒ die Geschwindigkeit ( $\beta$ ) der z.B. Stofftransportprozesse ist häufig der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ( → Kap. 1.1.1), d.h. es liegt vor:  
 $k / a \gg \beta$  ( $\beta$ : Stoffübergangskoeffizient)
- im Unterschied zu *homogenen* Reaktionssystemen ( → Kap. TC I - 5.5.3.1) existieren in *heterogenen* Reaktionssystemen i. A. ausgeprägte Konzentrations- und / oder *Temperaturprofile*:  
 infolge der schnellen Reaktionen ( $k$  groß) können die langsameren Transport - bzw. Ausgleichsvorgänge ( $\beta \ll k / a$ ) diese Profile *nicht* mehr beseitigen  
 ⇒ *teilweise* Abhilfe:
  - gute Vormischung der Edukte
  - hohe Mischungsintensität der Reaktionsmasse
- die wichtigsten, transportbeeinflussten Reaktionsklassen (mit Beispielen) sind:
  - *heterogen katalysierte Fluidreaktionen* ( → Tab. 1.1a-c)
    - Gas / Feststoff - Reaktionen; häufig technisch realisiert
    - Flüssigkeit / Feststoff - Reaktionen; nur im beschränkten Umfang in der chemischen Technik realisiert:
      - ▲ Produktion von Pharmazeutika, Kosmetika
  - heterogene Fluid / Fluid - Reaktionen ( → Tab. 1.2)  
 heterogene Flüssigkeits / Flüssigkeits - Reaktionen, die in *einer* Phase ablaufen: *verschiedenen* Phasen ablaufen:
    - Emulsionspolymerisationen - Nitrierung organischer Verbindungen
    - Suspensionspolymerisationen - Sulfonierung organischer Verbindungen
    - Esterspaltung (Verseifung) von Fetten
  - *Fluid / Feststoff - Reaktionen*
    - Gas / Feststoffreaktionen (laufen i. A. bei  $> 800$  K ab); ( → Tab. 1.3)  
 Merkmale:
      - ▲ an der Oberfläche der festen Edukte laufen (abgesehen von Sorptionsvorgängen) dieselben Reaktionen (Teilschritte) ab wie bei der  
 → heterogenen *Gas(phasen)katalyse*
      - ▲ die Feststoffstruktur ändert sich im Verlauf der Reaktion: es tritt "Schrumpfen" ein, d.h. die geometrischen Abmessungen ändern sich ständig

## ▲ zwei Grenzfälle:

- (a) es entstehen allein gasförmige Produkte:  
 Verbrennen von Kohlenstoff (Kohleverbrennung, -Vergasung)  
 ⇒ Bedingungen für Porendiffusion (siehe Kap. 1.3) ändern sich ständig  
 Verläuft das Schrumpfen sehr langsam, dann Analogie zur heterogenen Gaskatalyse  
 ⇒ da eine getrennte Betrachtung von Kinetik, Porendiffusion und Geometrie i. A. nicht möglich ist, hat man diese Einflüsse zur *Reaktionsfähigkeit* zusammengefasst
- (b) es entsteht mindestens ein formstabiles, festes Produkt:  
 Rösten von Erzen  
 ⇒ Ausbildung einer in das Innere des Feststoffs wandernde Reaktionszone bzw. -front RZ(t) in Abhängigkeit der Zeit t.  
 Die entstehende Produktschicht wird als "Asche" und das Modell als "Asche - Kern - Modell" bezeichnet:  
*geschwindigkeitsbestimmend* können folgende Prozesse sein:
- Reaktion an der Grenzschicht Asche-Kern zwischen  $F_1$  und  $F_2$
  - Diffusion durch die Ascheschicht  $F_2$
  - äußerer Stoffübergang ( $\beta$ ) vom Gasraum an Partikeloberfläche
- Dabei kann sich der Einfluss der einzelnen Reaktionswiderstände während des Reaktionsverlaufes infolge der wachsenden Dicke der Ascheschicht ändern

Reaktion	Produkt	Katalysator	Bedingungen		RZA <sup>a</sup> t-Produkt · $\text{h}^{-1} \cdot \text{m}_{\text{Kat}}^{-3}$	Reaktor
			T (°C)	p (MPa)		
Ammoniak-Synthese	NH <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (+ K <sub>2</sub> O)	450–500	25–40	1–4	Etagenöfen <sup>d</sup> (Röhrenofen)
Methanol-Synthese	CH <sub>3</sub> OH	CuO/Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ZnO/Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	230–280	6	0.5–2	Etagenöfen <sup>d</sup>
			250–400	20–30		
Oxidation von SO <sub>2</sub>	SO <sub>3</sub>	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /Träger	400–500		0.2–0.3	Etagenöfen <sup>d</sup>
Oxidation von NH <sub>3</sub>	NO (HNO <sub>3</sub> )	Pt/Rh-Netze	ca. 900		0.1–0.2 t $\text{h}^{-1} \text{m}^{-2}$ <sup>b</sup> 0.8 t $\text{h}^{-1} \text{kg}_{\text{Kat}}^{-1}$ <sup>c</sup>	Verbrennungs- ofen
Oxidation von Methanol	CH <sub>2</sub> O	Ag	ca. 600		200	Verbrennungs- ofen
Polymerisation von Ethylen	(C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>x</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /MoO <sub>3</sub>	50–150	2–8	1	Rührkessel

<sup>a</sup> Die angeführte Raum-Zeit-Ausbeute ist ein integraler Wert, der sich auf den gesamten Reaktor bezieht

<sup>b</sup> bezogen auf Katalysatornetzfläche

<sup>c</sup> bezogen auf Katalysatormasse

<sup>d</sup> entspricht einem katalytischen Festbettreaktor

Tab. 1.1a Heterogen katalysierte Verfahren (Richtwerte für Bedingungen und Raum-Zeit-Ausbeuten sowie Reaktoren)

Reaktion	Produkt	Katalysator	Bedingungen		RZA t-Produkt· h <sup>-1</sup> ·m <sup>-3</sup> · Reaktor- volumen	Reaktor
			T (°C)	p (MPa)		
Oxidation von Benzol oder Buten	Malein- säure- anhydrid	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /Träger (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	400–450	0.1–0.2	0.05–0.11	Rohrbündel*
Oxidation von o-Xylol oder Naphthalin	Phthal- säure- anhydrid	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /Träger (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	400–450	0.12	0.03–0.04	Rohrbündel*
Oxidation von Ethylen	Ethylen- oxid	Ag/Träger	200–250	1–2.2	0.13–0.26	Rohrbündel*
Oxidation von Propen	Aceton	SnO <sub>2</sub> /MoO <sub>3</sub>	100–300		n.b.	Rohrbündel*
Ammonoxi- dation von						
– Propen	Acrylnitril	Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /MoO <sub>3</sub> / P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	400–450	0.1–0.3	0.02	Wirbelschicht
– Methan	Blausäure	Pt/Rh	800–1400	0.1	1.8	Verbrennungs- ofen
Dehydrierung von						
– Isopropanol	Aceton	ZnO	350–430		n.b.	
– Ethylbenzol	Styrol	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	500–600	0.14	0.25	Röhrenofen*
– Butan	Butadien	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	500–600	0.1	0.4–0.6	
Fett- hydrierung	gehärtete Fette	Ni/Cu	150–200	0,5–1,5	n.b.	Rührkessel- reaktor (CSTR)
Hydrierung von Aldehyden und Ketonen	Alkohol	Ni, Cu, Pt	100–150	bis 30	n.b.	Rieselreaktor
Hydrierung von Estern	Alkohol	CuCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	250–300	25–50	n.b.	Rieselreaktor u. a.
Reduktion von Nitrilen, z.B. Adipin- säuredinitril	Hexa- methylen- diamin	Co oder Ni auf Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	100–200	20–40	0.4	Rieselreaktor

\* entspricht einem katalytischen Festbettreaktor

n.b. = nicht bekannt

Tab. 1.1b Heterogen katalysierte Verfahren der Petrochemie (Richtwerte für Bedingungen und Raum-Zeit-Ausbeuten sowie Reaktoren)

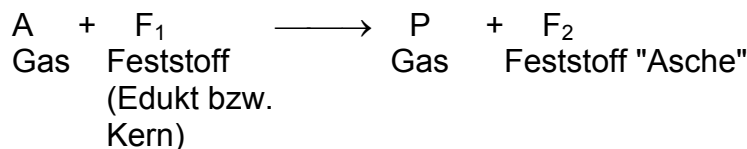
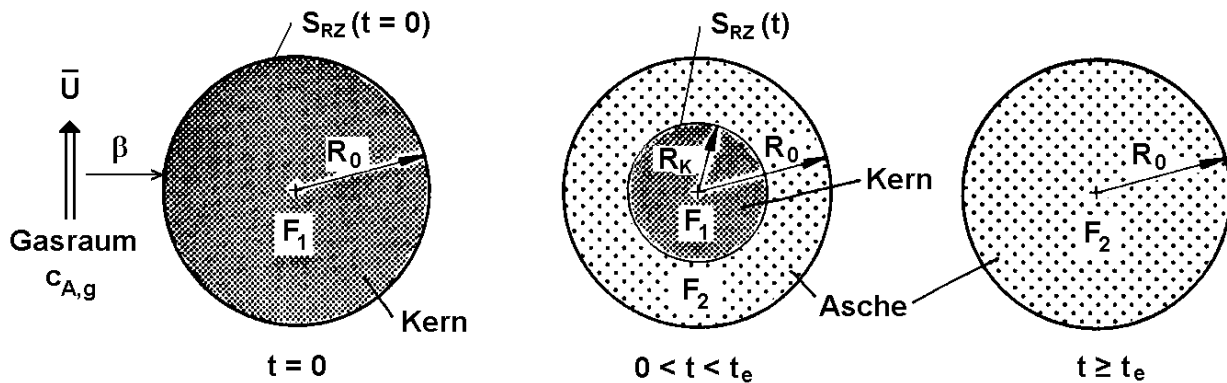
Reaktion	Produkt	Katalysator	Bedingungen		RZA t-Produkt· $\text{h}^{-1} \cdot \text{m}_{\text{Kat}}^{-3}$	Reaktor
			$T$ (°C)	$p$ (MPa)		
Cracken von Kerosin und Destillationsrückständen der atmosphärischen Erdöldestillation	Benzin	$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ ; Zeolithe	500–550	0.1–2	5–75	Wirbelschicht
Hydrocracken von Vakuumdestillaten	Benzin	$\text{MoO}_3/\text{CoO}/$ $\text{Al}_2\text{O}_3$ Zeolithe	320–420	10–20	0.05–0.5	Dreiphasen- Wirbelschicht
Dehydrocyclisierung von Paraffinen		$\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3/$ $\text{SiO}_2$			unbekannt	
Reformieren von Benzin-Kohlenwasserstoffen	Reformatbenzin	$\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3/$ $\text{K}_2\text{O}$	400–500	1–50	1–3	Vollraumreaktor*
Isomerisierung von Leichtbenzin	Isoparaffine	$\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$	400–500	2–4	1.5–2.5	Vollraumreaktor*
Oligomerisierung von Olefinen	Benzin	$\text{H}_3\text{PO}_4/$ Kieselgur $\text{H}_3\text{PO}_4/$ A-Kohle	200–240	2–6	30–500	Festbettreaktor
Disproportionierung von Toluol	Benzol/ Xylol	$\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3/$ $\text{SiO}_2$	420–550	0.5–3	unbekannt	Vollraumreaktor*
Entalkylierung von Toluol	Benzol	$\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$	500–600	2–4	0.5–1	Vollraumreaktor*
Alkylierung von Benzol	Alkylbenzole	$\text{AlCl}_3$	80–100	0.1	0,3	Blasensäule
Hydrorafination (Hydrofining) von Erdölfractionen	Schwefelfreie Kohlenwasserstoff-Fractionen	$\text{NiS}/\text{WS}_2/$ $\text{Al}_2\text{O}_3$ $\text{CoS}/\text{MoS}_2/$ $\text{Al}_2\text{O}_3$	300–450	2.0–50	2–8 1–3	Rieselreaktor Dreiphasen- Wirbelschicht
Isomerisierung von <i>m</i> -Xylol	<i>o</i> -/ <i>p</i> -Xylol	$\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3/$ $\text{SiO}_2$	400–500	2.5	unbekannt	Vollraumreaktor*
Dampfspaltung von Erdgas oder Benzin	$\text{CO}/\text{H}_2$	$\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3/$ $\text{SiO}_2$	750–950	3–3.5	5–10	Röhrenofen

\* entspricht einem katalytischen Festbettreaktor

Tab. 1.1c Heterogen katalysierte Raffinerieverfahren (Richtwerte für Bedingungen und Raum-Zeit-Ausbeuten sowie Reaktoren)

Reaktionssystem	Bedingungen $T (^{\circ}\text{C})$	$p$ (MPa)	RZA (t-Prod. $\text{m}^{-3} \text{h}^{-1}$ )	Bemerkungen
<b>Gas/Flüssigkeit</b>				
Absorption von $\text{SO}_3$ in $\text{H}_2\text{SO}_4$ $\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightleftharpoons \text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$	60–80	0.1	0.15	Füllkörperkolonne Höhe ca. 3–5 m
<b>Pottasche-Wäsche</b>				
$\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{K}_2\text{CO}_3 \rightleftharpoons 2\text{KHCO}_3$	a) 30–50 b) 100	> 1.8 0.1	n.b. n.b.	Füllkörperkolonne
$\text{NO}_2$ -Absorption $2\text{NO}_2 \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4$ $\text{N}_2\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HNO}_3 + \text{HNO}_2$	10–20	0.7	0.6	Bodenkolonne
<b>Flüssigkeit/Flüssigkeit</b>				
Nitrierung von Aromaten $\text{C}_6\text{H}_6 + \text{HNO}_3 \rightleftharpoons \text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	40–60	0.1	0.05	CSTR - Kaskade
Sulfurierung von Alkylbenzolen	70–140	0.1	0.02	Batch betriebener Rührkesselreaktor (BR) oder kontinuierlich betrieben CSTR - Kaskade
Purexverfahren zur Kern- brennelementaufarbeitung	< 130			
Furfurol aus Xylose-Extrakten	180	0.4	0.001	Batch betriebener Rührkesselreaktor (BR)

Tab. 1.2 Technisch wichtige heterogene Fluid / Fluid - Reaktionen



$$t_e = \frac{\rho_{\text{F}_1} R_0^2}{6D_{\text{eff}, \text{F}_2} c_{\text{A}, \text{g}}}$$

$t_e$	: Zeitdauer bis zum vollständigen Feststoffumsatz $U_A$
$R_0$	: Gesamt- bzw. Anfangsradius $\approx \text{const.}$
$R_k$	: Radius des Kernes $F_1$ (nimmt ab)
$S_{RZ}(t)$	: Fläche der Reaktionszone (RZ) bzw. der Reaktionsfront

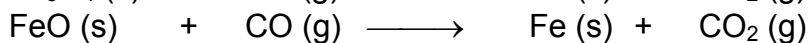
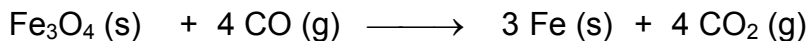
Verfahren	Asche (Produkt)	Kern (Edukt)	Geschwindigkeits- bestimmender Transportvorgang in der Asche [therm. VT]
Rösten	Metalloxid	Metallsulfid	<i>Diffusion</i>
Reduzieren	Metall	Metalloxid	<i>Diffusion</i>
Brennen von Kalkstein	CaO	CaCO <sub>3</sub>	<i>Wärmeleitung</i>
Regenerieren poröser Katalysatoren	freigebrannter Teil	"verkokter" Teil	<i>Diffusion</i>
Auslaugen	salzfreier Teil	salzhaltiger Teil	<i>Diffusion</i>
Kokskammerverfahren	Koks	eingesetzte Kohlefüllung *	<i>Wärmeleitung</i>

\* Das Asche-Kern-Modell wird hier auf die Kammer angewendet, nicht auf das Einzelkorn

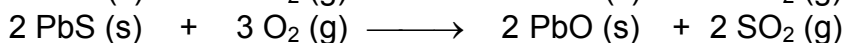
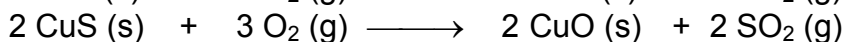
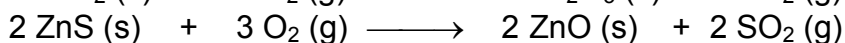
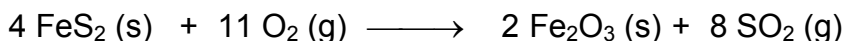
Abb. 1.1 Asche - Kern - Modell und einige zugehörige technisch wichtige Fluid / Feststoff - Reaktionen

- **Erzverarbeitung**

- Reduktion oxidischer Eisenerze

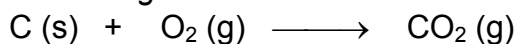


- Abrösten sulfidischer Erze



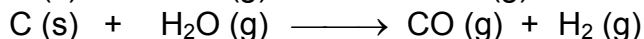
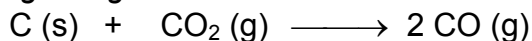
- **Kohleverbrennung und Vergasung**

- Verbrennung*

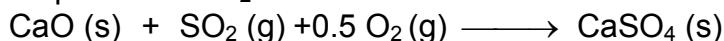


(Hierzu gehört auch die Regenerierung von Katalysator mit Kohlenstoffablagerung)

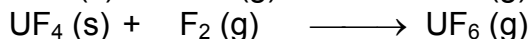
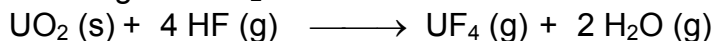
- Vergasung*



- **Absorption von SO<sub>2</sub>**

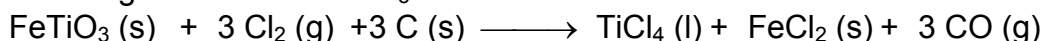


- **Fluorierung von UO<sub>2</sub>**

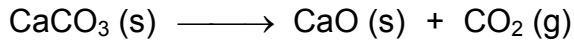


- **Verbrennung fester Abfallstoffe**

- **Chlorierung von Ilmenit FeTiO<sub>3</sub>**



- Kalkbrennen



Eine Reaktion zwischen Gas und Feststoff kann entweder zu festen und möglicherweise zusätzlichen gasförmigen Produkten oder aber auch nur zu gasförmigen Produkten führen.

Reaktion	Produkt	$\vartheta$ (°C)	RZA t-Produkt $\text{h}^{-1} \text{m}^{-3}$ - Reaktor- volumen	Reaktor [→ Kap. TC II - 4]
Verhüttung von Erzen $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 3 \text{CO} \rightarrow 2 \text{Fe} + 3 \text{CO}_2$	Metalle Fe	1300–1600	0.10	Schachtofen
Oxidierende Röstung $2 \text{FeS}_2 + 5.5 \text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3 + 4 \text{SO}_2$	Metalloxe $\text{Fe}_2\text{O}_3$	650– 850	0.03 1	Etagenofen Wirbelschicht
Kohlevergasung $2 \text{C} + \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{CO}$ $\text{C} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2$	Synthesegas CO, H <sub>2</sub>	800–1100	3 1	Wirbelschicht Schachtofen
$\text{C} + \text{S}_2 \rightarrow \text{CS}_2$	CS <sub>2</sub>	800 – 900	0.04	Schachtofen
$\text{CaC}_2 + \text{N}_2 \rightarrow \text{CaCN}_2 + \text{C}$	Kalkstickstoff CaCN <sub>2</sub>	1100–1300	0.01 0.06	Kanalofen Drehrohrofen
$6 \text{HF} + \text{Al}_2\text{O}_3 \rightleftharpoons 2 \text{AlF}_3 + 3 \text{H}_2\text{O}$	AlF <sub>3</sub>	>500– 600	n. b.*	Wirbelschicht
$\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$	Kalk CaO	900–1000	0.02 0.03	Drehrohrofen Schachtofen
$2 \text{NaHCO}_3 \rightarrow \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$	Soda Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	170 – 200	0.03	Drehrohrofen
$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + 5 \text{C} + 3 \text{SiO}_2 \rightarrow 3 \text{CaSiO}_3 + \text{P}_2 + 5 \text{CO}$	Phosphor P	1200–1400	0.01	elektr. Wider- standsofen

\* nicht bekannt

Tab. 1.3 Technisch wichtige Gas / Feststoff - Reaktionen [Brutto - Reaktionen]

- *Flüssigkeit / Feststoff - Reaktionen* (laufen i. A. bei  $T < 500 \text{ K}$  ab)

Merkmale:

- der Feststoff ist feinverteilt in Flüssigkeit (Suspension)

- $\frac{c_{\text{Feststoff}}}{c_{\text{Flüssigkeit}}}$  kann den *äußeren Stofftransport* wesentlich beeinflussen

▲ Aufschluss von Holzschliff, Apatit und Bauxit mit Laugen bzw. Säuren

▲ Herstellung von Celluloseacetat, -nitrat und -xanthogenat

▲ Umsetzung von Calciumcarbid mit Wasser zu Acetylen

- *Feststoff / Feststoff - Reaktionen*

Reaktionen zwischen festen Reaktionspartnern spielen insbesondere in der Glas, Keramik- und Baustoffindustrie eine wichtige Rolle:

- Herstellung von Porzellan und Keramik

- Reaktionen bei der Glasherstellung im aufgegebenen Gemenge während des Aufheizens
- Zementklinkerbildung aus Zementrohmehl

Die Reaktionen verlaufen sowohl in körnigen Gemischen (Zement, Glas) als auch in vorgeformten und gepressten Massen (Porzellan, Keramik) bei Temperaturen  $T > 1300 \text{ K}$ . Da die Teilchenabmessung groß im Vergleich zur Gitterstruktur der Feststoffe sind, muss ein Reaktionspartner durch das gebildete Produkt an die Reaktionsfront im anderen Feststoff diffundieren. Diese *langsame Feststoffdiffusion* wird im Allgemeinen der geschwindigkeitsbestimmende Schritt sein. Insbesondere zu Beginn der Reaktion kann allerdings auch die Reaktion limitierend sein. Dabei ist die Veränderung der Fläche der Reaktionsfront und die Vergrößerung des Diffusionsweges mit fortschreitender Umsetzung zu beachten.

- **Mehrphasensysteme**

- Dreiphasensystem: Gas / Flüssigkeit / Feststoffkatalysator
- Dreiphasensystem: Gas / Flüssigkeit / Feststoff (Edukt)

technisch wichtige Anwendungen:

- Dreiphasen - *Festbettreaktoren* [→ Kap. TC II - 4.3.2] :

- ▲ *Sumpfreaktor*

- Aminierung von Alkoholen
- Selektive Hydrierung von Ethin oder Olefinen

- ▲ *Rieselbett- (film) Reaktor:*

- hydrierende Entschwefelung
- Hydrocracken (Petrochemie)

- Dreiphasen - *Wirbelschichtreaktoren:*

- Entschwefelung und Hydrocracken schwerer Erdölfractionen oder Destillationsrückständen
- Fermentation mit immobilisierten Zellen

- *Suspension / Slurry - Reaktoren:*

- ▲ *Rührkesselreaktor*

- Katalytische Hydrierung von Fetten, Nitroverbindungen u. a. organischen Zwischenprodukten

- ▲ *Blasensäulenreaktoren* [→ Kap. TC II - 4.3.1.2.1]

- **technische Bedeutung**

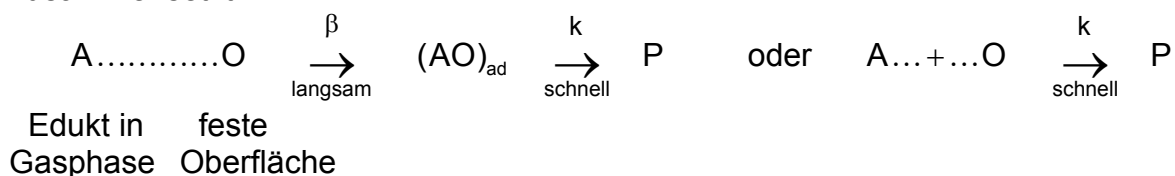
die **Mehrzahl** chemischer Reaktionen laufen ab in:

- *Zweiphasen* - Systemen (insbes. Gas - Feststoff- oder Gas - Flüssigkeits - Reaktionen)
- *Mehrphasen* - Systemen (Gas - Flüssigkeits - Feststoff - Reaktionen)

### 1.1.1 Geschwindigkeitsbestimmende / geschwindigkeitsbegrenzende Schritte

- **Reaktion und Stoffübergang:**

Prozess, der sich aus 2 verschiedenen, nacheinander ablaufenden Schritten zusammensetzt:



A in Gasphase erfährt Stoffübergang an die feste *Oberfläche* O und reagiert dort zum Produkt P mit einer Reaktion der Ordnung  $n = 1$

*Beispiel: schnelle Oberflächenreaktion* (in einem kompakten, d.h. mit unporösen Katalysatorkörnern beschickter Reaktor) mit vorgelagertem *Stoffübergang*

- Reaktionsgeschwindigkeit (RG)  $r_s$  [für  $n = 1$ , s. Gl. (1.2.3a)]

$$r_s = \frac{k}{a} c_{A,s} \quad (1.1.1)$$

$$\frac{k}{a} \quad \left[ \frac{\text{m}}{\text{s}} \right] \quad : \text{ auf die spezifische, äußere Oberfläche (a) bezogene RG - Konstante.}$$

$$c_{A,s} \quad \left[ \frac{\text{mol}}{\text{m}^3} \right] \quad : \text{ Konzentration von A an Oberfläche}$$

$$r_s \quad \left[ \frac{\text{mol}}{\text{s m}^2} \right] \quad : \text{ RG auf Oberfläche (s: surface) bezogen}$$

$$k \quad \left[ \frac{1}{\text{s}} \right] \quad : \text{ RG - Konstante}$$

$$a \equiv A/V \quad \left[ \frac{\text{m}^2}{\text{m}^3} = \frac{1}{\text{m}} \right] \quad : \text{ spezifische (volumenbezogene) Oberfläche bzw. Phasengrenzfläche}$$

- *Stoffübergangsgeschwindigkeit*  $\dot{n}_{A,\beta,s}$

$$\dot{n}_{A,\beta,s} = \beta (c_{A,g} - c_{A,s}) \quad (1.1.2)$$

$$\beta \quad \left[ \frac{\text{m}}{\text{s}} \right] \quad : \text{ Stoffübergangskoeffizient der Komponente i mit } \beta \equiv \beta_i$$

$$c_{A,g} \quad \left[ \frac{\text{mol}}{\text{m}^3} \right] \quad : \text{ Konzentration von A in bulk- bzw. Hauptgasphase (g)}$$

$$\dot{n}_{A,\beta,s} \quad \left[ \frac{\text{mol}}{\text{s m}^2} \right] \quad : \text{ auf die Oberfläche (Index s) bezogene Stoffübergangsgeschwindigkeit}$$

im *stationären* Zustand gilt: (*exakte* Herleitung aus differentieller Stoffmengenbilanz Gl. (1.2.1a))

$$r_s = \dot{n}_{A,\beta,s} \equiv r_{\text{eff},s} = \frac{1}{a} r_{\text{eff}} \quad (1.1.3)$$

$\underbrace{\quad}_{\sim \text{m}^{-2}} \quad \underbrace{\quad}_{\sim \text{m}^{-3}}$

aus Gl. (1.1.3) folgt mit Gln. (1.1.1) und (1.1.2):

$$\frac{k}{a} c_{A,s} = \beta (c_{A,g} - c_{A,s}) \quad (1.1.4a)$$

Ermittlung der unbekanntenen Konzentration  $c_{A,s}$  aus Gl. (1.1.4a)

$$c_{A,s} = \frac{1}{1 + \frac{k}{\beta a}} c_{A,g} \quad (1.1.4b)$$

für die auf die *Oberfläche bezogene effektive* RG  $r_{\text{eff},s}$  folgt aus Gln. (1.1.3) und (1.1.4b) sowie (1.1.1):

$$r_{\text{eff},s} = r_s = \frac{k/a}{1 + \frac{k}{a\beta}} c_{A,g} \quad (1.1.5a)$$

für die *messbare auf das Volumen bezogene effektive RG*

$r_{\text{eff}} \left[ \frac{\text{mol}}{\text{s m}^3} \right]$ , die der *bulk* - Gasphase zugeordnet ist, nach:

$$r_{\text{eff}} = k_{\text{eff}} C_{A,g} \quad (1.1.6a)$$

folgt ebenfalls aus den Gln. (1.1.3) und (1.1.5a):

$$r_{\text{eff}} = a \quad r_{\text{eff},s} = \frac{a(k/a)}{1 + \frac{1}{\beta} \frac{k}{a}} C_{A,g} \quad (1.1.5b)$$

aus Gln. (1.1.6a) und (1.1.5b) folgt:

$$k_{\text{eff}} \equiv \frac{a}{\frac{1}{k/a} + \frac{1}{\beta}} = \frac{1}{\frac{1}{k} + \frac{1}{\beta a}} \quad (1.1.6b)$$

• 3 Grenzfälle der Gln. (1.1.5b), (1.1.4b):

- *Grenzfall 1* : für *mittlere* Temperatur T:

$$\frac{1}{\beta}(k/a) \approx 1 \Rightarrow \beta \approx k/a \quad (1.1.7)$$

$1/\beta \approx a/k$  : *Stoffübergangswiderstand* etwa gleich groß wie *Reaktionswiderstand*

$\Rightarrow r_{\text{eff}}$  nach Gl. (1.1.5b)  
 $C_{A,s}$  nach Gl. (1.1.4b)

- *Grenzfall 2* : bei relativ geringen Temperaturen T, d.h. bei relativ *langsamen* Reaktionen

$$\frac{1}{\beta}(k/a) \ll 1 \Rightarrow \beta \gg k(T)/a \quad \text{bzw. } k/a \ll \beta \quad (1.1.8a)$$

aus Gl. (1.1.5b)

$$r_{\text{eff}} = k C_{A,g} \quad : \text{reaktionskinetisch bestimmt} \quad (1.1.8b)$$

(maximale  $r_{\text{eff}}$  ohne Stoffübergangshemmung), d.h.  $1/\beta \rightarrow 0$

aus Gl. (1.1.4b)

$$C_{A,s} = C_{A,g} \quad : \quad (1.1.8c)$$

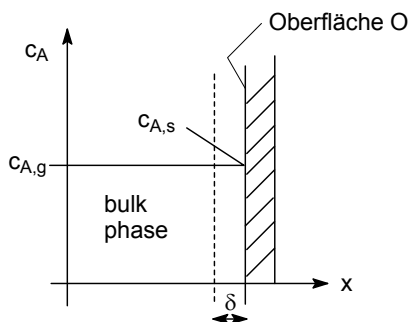


Abb. 1.2 *Keine* Konzentrationsgradienten innerhalb der Grenzschicht der Dicke  $\delta$ , wenn  $(1/\beta) \rightarrow 0$  bzw.  $\beta \rightarrow \infty$

*reaktionskinetisch* bestimmt  
 (rel. *langsame* Reaktionen)

- *Grenzfall 3* : bei relativ hohen Temperaturen T, d.h. bei relativ *schnellen* Reaktionen

$$\frac{1}{\beta}(k/a) \gg 1 \Rightarrow \beta \ll k(T)/a \quad \text{bzw. } k/a \gg \beta \quad (1.1.9a)$$

aus Gl. (1.1.5b):

$$r_{\text{eff}} = \beta a C_{A,g} \quad : \text{Stoffübergangsbestimmt} \quad (1.1.9b)$$

(erniedrigte  $r_{\text{eff}}$  infolge *Stoffübergangshemmung* ( $1/\beta \rightarrow \infty$ ))

aus Gl. (1.1.4b) :

$$C_{A,s} = (\beta a / k) C_{A,g} \quad (1.1.9c)$$

$\Rightarrow C_{A,s} \ll C_{A,g}$ , da  $\beta a / k \ll 1$  ist

$\Rightarrow$  *maximale* Stoffübergangshemmung:

$$C_{A,s} \rightarrow 0 \quad \text{für } \beta \rightarrow 0 \quad \text{bzw. } (1/\beta) \rightarrow \infty \quad \text{und / oder}$$

$$k \rightarrow \infty \quad \text{bzw. } (1/k) \rightarrow 0$$

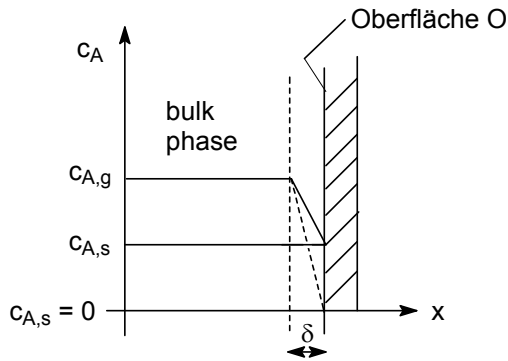


Abb. 1.3 Große lineare Konzentrationsgradienten bzw. steile lineare Profile  $c_A(x)$  innerhalb der Grenzschicht der Dicke  $\delta$ , wenn  $(1/\beta) \rightarrow \infty$  bzw.  $\beta \rightarrow 0$

stoffübergangsbestimmt (rel. schnelle Reaktionen)

• **Bemerkungen zu den Grenzfällen**

- Entscheidung darüber welcher von zwei oder mehreren aufeinander folgenden Schritten der *geschwindigkeitsbestimmende* ist, ist *unabhängig* von den relativen Geschwindigkeiten ( $r_s, \dot{n}_{A,\beta,s}$ ) der Schritte:

im stationären Zustand ( $\rightarrow$  Gl. (1.1.3)) sind sogar die Geschwindigkeiten aller Schritte gleich groß

$\Rightarrow$

- *entscheidendes* Kriterium, das den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt festlegt, ist die Geschwindigkeitskonstante (hier  $k, \beta$ ) des Prozesses und *nicht* die Geschwindigkeiten (hier  $r_s, \dot{n}_{i,\beta,s}$ ):

z.B. *reaktionskinetisch bestimmt* dann, wenn

- ▲ bei Verdopplung von  $k$  (z.B. durch  $T \uparrow$ ) sich nach Gl. (1.1.8b) auch  $r_{eff}$  verdoppelt und wenn dabei

- ▲ eine Veränderung von  $\beta/a$  keinen Einfluss auf  $r_{eff}$  hat

- Geschwindigkeitskonstante des geschwindigkeitsbestimmenden Prozesses hat den *kleinsten* Wert, wenn die Geschwindigkeitskonstanten (hier  $k/a$  und  $\beta$ ) *dieselbe Dimension* (hier  $1/s$ ) haben

$\Rightarrow$

bei *ungleichen* Dimensionen der Geschwindigkeitskonstanten gilt dies *nicht* mehr:

Prozess 1 :  $k_1 [1/s]$ , d.h.  $n_{A,1} = 1$  (1.Ordnung)  
(z.B. bezüglich Komp. A)

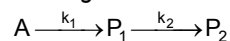
Prozess 2 :  $k_2 \left[ \frac{m^3}{s \cdot mol} \right]$ , d.h.  $n_{A,2} = 2$  (2.Ordnung)

$\Rightarrow$  Prozess 1 ist nur in einem *bestimmten Konzentrationsbereich* geschwindigkeitsbestimmend; während in einem anderen Konzentrationsbereich der Prozess 2 geschwindigkeitsbestimmend ist

- auch wenn alle Geschwindigkeitskonstanten *dieselbe Dimension* haben, kann  $r_{eff}$  von *mehr als einem* Prozess bestimmt sein:

$r_{eff} = f(k, \beta)$ , entspr. Grenzfall 1 ( $\rightarrow$  Gl. (1.1.7))

- bei *Folgereaktionen* :

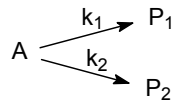


a) Teilreaktionen sind unterschiedlich schnell : *langsamster* Teilschritt bestimmt  $r_{eff}$

b) Teilreaktionen sind  $\approx$  gleichschnell : *beide* Teilreaktionen bestimmen  $r_{eff}$

- bei *Parallelreaktionen* : *schnellster* Teilschritt bestimmt  $r_{eff}$ , d.h. ist geschwindigkeitsbestimmend.

Beispiel:



$\Rightarrow r_{eff}(P_1) \sim k_1$ , wenn  $k_1 \gg k_2$  gilt  
 $r_{eff}(P_2) \sim k_2$ , wenn  $k_2 \gg k_1$  gilt

Geschwindigkeitsbestimmende Schritte

- es lässt sich bei *komplexen Reaktionsmechanismen* häufig *kein* geschwindigkeitsbestimmender Schritt formulieren:

- ▲ wenn *reversible* Reaktionen beteiligt sind

- ▲ Edukte A oder B nehmen an *verschiedenen Reaktionen*  $j = 1, 2, \dots, M$  teil

$\Rightarrow$  dann ist das vereinfachte *Konzept des geschwindigkeitsbestimmenden Schrittes nicht* anwendbar

- bei *komplexen* Reaktionen

*Selektivität* der Reaktion ist entscheidender, *nicht* primär RG

## 1.1.2 Berechnungsprinzip mit der Formalkinetik $\Phi(U)$ von Zwei- und Mehrphasen - Reaktoren

- Alle bisher [d.h. in TC I, Mikrokinetik] hergeleiteten Beziehungen (Berechnungsverfahren) gelten für *homogene einphasige Reaktionen*. Diese Beziehungen sollen jetzt auf heterogene Reaktionssysteme ( $\rightarrow$  Kap. 1.1) übertragen werden.

Berechnungsverfahren für *mehrphasige* Reaktionen:

- relativ enge *Analogien* der Berechnungsverfahren für ein- und mehrphasige Reaktionen existieren:
  - in *isothermen* ( $T_s = T_g$ ) Mehrphasen - Reaktoren
  - für die thermische Auslegung von Reaktoren, wenn die Temperatur aller Phasen an einem bestimmten Ort gleich sind (z.B. Festbett - Rohrreaktor)
- *schwierige* Berechnung von Mehrphasen - Reaktoren dagegen dann, wenn:
  - die Phasen unterschiedliche Temperaturen ( $T_s \neq T_g$ ) haben
  - das *dynamische* Verhalten untersucht werden soll ( $\rightarrow$  z.B. Überhitzung von Katalysatorkörnern)
- *Transportphase und Reaktionsphase*
  - *Transportphase*
    - meist Gasphase (oder Flüssigkeitsphase) die relativ schnell durch den Reaktor transportiert wird
    - innerhalb dieser Phase finden *keine* Reaktionen statt
    - kann unterschiedlich durchmischt bzw. vermischt sein.
 Folgende *Grenzfälle* treten auf:
    - ▲ *PTFR - Verhalten:*  
z.B. Gasphase in Festbett - und Rohrbündel - Reaktor oder näherungsweise in Blasensäulen - Reaktor
    - ▲ *CSTR - Verhalten:*  
Gasphase in Gas - Wirbelschicht - Reaktor
  - *Reaktionsphase*
    - wird als *quasi ruhend* betrachtet, d.h. kein konvektiver Transport durch den gesamten Reaktor vom Eintritt zum Austritt
    - innerhalb dieser Phase oder an deren Phasengrenzfläche erfolgen die chemischen Reaktionen
    - kann unterschiedlich durchmischt bzw. vermischt sein. Folgender Grenzfall tritt häufig auf:
      - ▲ *CSTR - Verhalten:*  
Feststoffphase in Wirbelschichtreaktor; Flüssigkeitsphase in Blasensäule

### ■ *Berechnungsprinzip*

- das mehrphasige Reaktionssystem innerhalb des Reaktors wird durch ein quasi einphasiges Ersatzsystem beschrieben:

$U^*$  : relativer Umsatz, der sich in der *Reaktionsphase* einstellt;  
zunächst nicht genau bekannt

$U$  : relativer Umsatz, der sich in der *Transportphase* einstellt.

Die in der Reaktionsphase ablaufende Reaktion wird formal ersetzt durch eine scheinbar homogen verlaufende Reaktion im gesamten Reaktorvolumen  $V \approx V_R$

- Grenzfälle 1,3 (s. oben):

$U^* \neq U$  :  $\beta' \approx k/a$  oder für  $a\beta' \ll k$ : bei relativ *schnellen* Reaktionen, d.h. bei *mittleren* bis hohen Temperaturen

$\beta'$  : Transportgeschwindigkeitskonstante zwischen und in den Phasen

$\Rightarrow r_{\text{eff, Ma}} = f(k, \beta')$  : effektive, auf  $V$  bezogene RG (*Makrokinetik*)

(1.1.10a)

In Analogie zu *homogenen* Reaktionen ( $\rightarrow$  Kap. TC I -3.1.4.2) kann Gl. (1.1.10a) formuliert werden als:

$$r_{\text{eff, Ma}} = r_{\text{Ma,0}}(k, \beta') \Phi_{\text{Ma}}(U) \quad (1.1.11a)$$

mit

$$\Phi_{\text{Ma}}(U=0) = 1 \quad (1.1.11b)$$

Index Ma : Makrokinetik

- Grenzfall 2:  
 $U^* = U$  : für  $a\beta' \gg k$ : bei relativ *langsamen* Reaktionen, d.h. bei niedrigen Temperaturen *reaktionskinetisch* bestimmt

dann ist:

$$\Phi_{\text{Ma}}(U) = \Phi(U) \quad (1.1.12a)$$

und ( $\rightarrow$  Gl. TC I - 3.1.18c)

$$r_{\text{Ma,0}} = (1-\varepsilon) r_0 \quad (1.1.12b)$$

mit Gln. (1.1.11a), (1.1.12a):

$$r_{\text{eff}} = (1-\varepsilon) r_0 \Phi(U) \quad (1.1.12c)$$

$1-\varepsilon$  : relativer Volumenanteil der Reaktionsphase, in der allein die Reaktion abläuft  
( $\rightarrow$  Gl. TC I - 3.1.17f)

Reaktor	$\varepsilon \leq 1$
<i>Festbettreaktor</i>	relatives Kornzwischenraumvolumen (Leerraumanteil); $\varepsilon = \frac{V_f}{V_f + V_s} \equiv \frac{V_f}{V_{\text{ges}}} \text{ bzw. } 1-\varepsilon \equiv \frac{V_s}{V_{\text{ges}}}$
<i>Blasensäulenreaktor</i>	relativer Gasgehalt $\varepsilon_g \equiv V_g / V_{\text{ges}} ; V_{\text{ges}} = V_g + V_l$

$1-\varepsilon \equiv \frac{V_s}{V_{\text{ges}}}$  : relativer Volumenanteil der festen Phase

$\varepsilon V_{\text{ges}} \quad [\text{m}^3]$  : Volumen  $V_f$  der *Transportphase* ( $\rightarrow$  Gl. TC I - 3.1.17e)

- Ermittlung der Größen (i. A. kompliziert):  
 $r_{\text{Ma,0}}(k, \beta')$  und  $\Phi_{\text{Ma}}(U)$  ( $\rightarrow$  Kap. 1.8)
- bei bekannten Größen  $r_{\text{Ma,0}}$  und  $\Phi_{\text{Ma}}(U)$  erfolgt die Berechnung völlig analog zu der bei *homogenen* Reaktoren:  
es wird definiert ( $\rightarrow$  Kap. TC I - 4.0.5):

$$- \text{Da}_{\text{l,eff}} \equiv \frac{(-v_A) r_{\text{Ma,0}} \tau_0}{c_{\text{A,in}}} \equiv \frac{\text{Stoffstrom infolge Reaktion}}{\text{Stoffstrom infolge Konvektion}} \quad (1.1.13)$$

$$\tau_0 \equiv \frac{V_R}{\dot{V}_{\text{in}}} \quad : \text{Raumzeit, bezogen auf Leerrohrreaktor} \quad (1.1.14a)$$

$$\tau \equiv \varepsilon \tau_0 \ll \tau_0 \quad : \text{Raumzeit, bezogen auf } \textit{Transportphase} \quad (1.1.14b)$$

- *Berechnung des relativen Umsatzes bei Mehrphasenreaktoren*  
in Analogie zu den Beziehungen für homogene Reaktoren ( $\rightarrow$  Kap. TC I - 4.3.4; TC I - 4.2.4)

▲ für CSTR - Verhalten der Transportphase gilt:

$$Da_{l,eff} = \frac{U}{\Phi_{Ma}(U)} \quad (\text{z.B. Wirbelschichtreaktor}) \quad (1.1.15a)$$

▲ für PFTR - Verhalten der Transportphase gilt: (isothermer Fall)

$$Da_{l,eff} = \int_0^U \frac{dU}{\Phi_{Ma}(U)} \quad (1.1.15b)$$

isothermer Mehrphasenreaktor, z.B. Festbett - Rohrreaktor

- nicht - isotherme Mehrphasenreaktoren, z.B. gekühlter Festbett - Reaktor

▶  $\Phi_{Ma}(U)$  : ist zu modifizieren, wegen  $f(T)$

▶ wenn an jeweils den gleichen Orten zwischen der Reaktions- und Transportphase  $\Delta T \neq 0$  bzw.  $T_s \neq T_g$  ist

## 1.2 Äußere Transportvorgänge

Heterogen katalysierte Gasreaktionen:

es wird ein *nicht* - poröser Katalysator betrachtet.

Die Berechnungen basieren auf den *Erhaltungsgleichungen* für Stoffmenge  $c_i$  und für die Energie bzw. Wärmemenge  $Q$  im *stationären* Zustand.

Die chemische Reaktion läuft hier allein als katalytische *Oberflächenreaktion* ab, d.h. sie findet an der *äußeren* Katalysatoroberfläche statt.

### ■ eingesetzte Katalysatoren

- nicht-porös (z.B. Pt - Oberflächen oder Pt / Rh - Netze)

der chemischen Reaktion sind *Stoffübergänge* (*äußere* Transportvorgänge) der *Edukte* von der Hauptgasphase (bulk Phase) zur Katalysatoroberfläche und der *Produkte* von der Katalysatoroberfläche zur bulk Phase vor- bzw. *nachgeschaltet*

→ wenn  $a\beta \ll k$  (relativ schnelle Reaktionen), dann liegt in der Gasgrenzschicht zwischen äußerer Katalysatoroberfläche und bulk Phase ein Konzentrationsprofil (z.B. bezüglich  $c_A$ ) vor (→ Abb. 1.4)

infolge eines Stoffübergangswiderstandes  $(1/\beta) \rightarrow \infty$  (bzw.  $\beta \rightarrow 0$ )

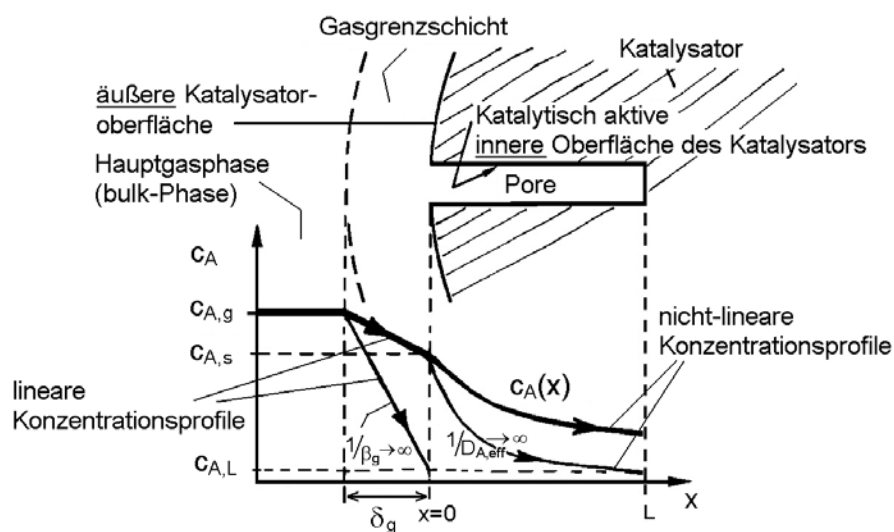


Abb. 1.4 Konzentrationsprofile  $c_A(x)$  des Eduktes A in gasseitiger Grenzschicht und im Inneren eines *porösen* Katalysators, wenn die chemische Reaktion stofftransportlimitiert ist, d.h. wenn  $\beta \rightarrow 0$  und  $D_{A,eff} \rightarrow 0$

$\delta_g$  : Dicke der gasseitigen Grenzschicht

- *porös* (z.B. Pt / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)  
neben dem Stoffübergang findet zusätzlich ein *innerer* Stofftransport (*Porendiffusion* → Kap. 1.3) statt, d.h. der chemischen Reaktion ist die Porendiffusion vorgeschaltet  
→ wenn  $D_{\text{eff}} \ll kA$  (relativ schnelle Reaktionen), dann liegt im *Poreninneren* (zusätzlich) ein Konzentrationsprofil (z.B. bezüglich  $c_A(x)$ ) vor (→ Abb. 1.4)
- *einfache Reaktionen*  
umfasst i. A. nur die *Adsorption*, die katalytische *Oberflächenreaktion* und die *Desorption* (insgesamt 7 Teilschritte an *porösen* Katalysatoroberflächen):  
 $v_A A \longrightarrow v_P P$   
mit  $v_A = -1$  und  $v_P = 1$  (Vereinfachung)  
i. A. wird  $\dot{V} = \text{const.}$  bzw.  $V = \text{const.}$  vorausgesetzt, so dass Konzentrationen  $c_i$  formuliert werden können
- *nicht - isotherme Reaktionen*  
bei stark *exothermen* oder stark *endothermen* Reaktionen:  
wenn  $\frac{\alpha}{\rho c_p} \ll \frac{k}{a}$  und / oder  $\frac{a \lambda_{\text{eff}}}{\rho c_p} \ll \frac{k}{a}$  gilt,  
 $c_p \left[ \frac{\text{J}}{\text{kg K}} \right]$  ;  $\lambda_{\text{eff}} \left[ \frac{\text{W}}{\text{m K}} \right]$  ;  $\alpha \left[ \frac{\text{W}}{\text{m}^2 \text{K}} \right]$   
dann treten sowohl innerhalb der Gasgrenzschicht als auch im Inneren der Poren *Temperaturprofile* auf
- *komplexe Reaktionen*  
äußere und / oder innere Transportvorgänge beeinflussen primär die *Selektivität* der Reaktion, erst sekundär die RG  $r$
- *Zeitliche Abfolge von Reaktion und Transportvorgänge*
  - *Nacheinander* : z.B. *Grenzflächenreaktionen* (→ Kap. 1.2.1)  
(äußere Transportvorgänge)
  - *Simultan* : z.B. *Porenreaktionen* (→ Kap. 1.3.1)

### 1.2.1 Zusammenwirken von Reaktion mit Stoffübergang

- Aus der allgemeinen Stoffmengenbilanz (für  $\dot{V} = \text{const.}$  bzw.  $V = \text{const.}$  s. Gl. TC I - 4.0.2c) folgt bei Vernachlässigung von Konvektion und Diffusion sowie bei *isothermen* Bedingungen für  $i \equiv A$ ,  $r \equiv r_{\text{eff}} = ar_s$ ,  $\Delta c_A \equiv c_{A,g} - c_{A,s}$ ,  $\beta \equiv \beta_g$ :

$$\left( \frac{\partial c_A}{\partial t} \right)_x = v_A r_{\text{eff}} + \beta_g a \Delta c_A \quad , \text{ worin für } \dot{n}_{A,\beta,s} \text{ nach Gl. (1.1.2) gilt:} \quad (1.2.1a)$$

$$\dot{n}_{A,\beta,s} \equiv \dot{n}_D = D \underbrace{\frac{\Delta c_A}{\Delta x}}_{\text{linear}} = D \frac{\Delta c_A}{\delta} \equiv \beta \Delta c_A$$

$$\frac{\Delta c_A}{\Delta x} = \frac{\Delta c_A}{\delta_g} : \text{lineares Konzentrationsprofil wird angenommen}$$

$$a \equiv \frac{A_{\text{Kat}}}{V_{\text{kat}}} \left[ \frac{1}{\text{m}} \right] : \text{spezifische (volumenbezogene), äußere Katalysatoroberfläche} \quad (1.2.1d)$$

$$A_{\text{Kat}}, V_{\text{Kat}} \quad : \quad \text{äußere Oberfläche, Volumen des Katalysators}$$

$$\beta_g = \frac{D_g}{\delta_g} \quad \left[ \frac{\text{m}}{\text{s}} \right] \quad : \quad \text{gasseitiger Stoffübergangskoeffizient}$$

im *stationären* Fall folgt aus Gl. (1.2.1a)

$$(-v_A) r_{\text{eff}} = \beta_g a (c_{A,g} - c_{A,s}) \quad (1.2.1b)$$

$\dot{n}_{A,\beta,V}$  : *Stoffübergangsgeschwindigkeit* der Komponente A in  
mol / (s m<sup>3</sup>) ;  $\dot{n}_{A,\beta,V} = a \dot{n}_{A,\beta,s}$

oder wegen

$$c_{A,g} = \frac{p_{A,g}}{RT_g}$$

$$(-v_A) r_{\text{eff}} = \frac{\beta_g a}{RT_g} (p_{A,g} - p_{A,s}) \quad (1.2.1c)$$

in Worten bedeuten die Gln. (1.2.1b), (1.2.1c):

die effektive *Geschwindigkeit* der *Reaktion* ( $r_{\text{eff}}$ ) einer Komponente (Edukt) A und die *Geschwindigkeit* des *Stoffübergangs* ( $\dot{n}_{A,\beta,V}$ ) von der Gasphase durch die Grenzschicht zur äußeren Katalysatoroberfläche sind im stationären Zustand *gleich groß*. In Gl. (1.2.1b) ist  $r_{\text{eff}}$  die *messbare, effektive* RG, die der Konzentration  $c_{A,g}$  in der bulk-Phase zugeordnet werden kann. Wenn vereinfachend eine Reaktion der Ordnung  $n$  angenommen wird, gilt für  $r_{\text{eff}}$ :

$$r_{\text{eff}} = k_{\text{eff}} c_{A,g}^n \quad (1.2.2)$$

Zur *Eliminierung* der unbekanntes Eduktkonzentration  $c_{A,s}$  an der äußeren Katalysatoroberfläche wird die durch Gl. (TC I - 3.1.16a) definierte RG  $r_s$  (bezogen auf die Katalysatoroberfläche  $A_{\text{Kat}}$ ) eingeführt:

$$r_s \equiv \frac{1}{v_i} \frac{1}{A_{\text{Kat}}} \frac{dn_i}{dt} \quad (\text{TC I - 3.1.16a})$$

$$r_s \quad \left[ \frac{\text{mol}}{\text{s m}^2} \right]$$

An der Katalysatoroberfläche wird näherungsweise ebenfalls der Ablauf einer Reaktion der Ordnung  $n$  angenommen. Entsprechend Gl. (1.1.1) gilt dann:

$$r_s = (k/a) c_{A,s}^n \quad (1.2.3a)$$

nach Gl. (TC I - 3.1.18b) gilt für den Zusammenhang zwischen  $r_{\text{eff}}$  und  $r_s$ :

$$\boxed{r_{\text{eff}} = a r_s} \quad (\text{TC I - 3.1.18b})$$

oder mit Gl. (1.2.3a):

$$r_{\text{eff}} = k c_{A,s}^n \quad (1.2.3b)$$

Setzt man für  $r_{\text{eff}}$  in Gl. (1.2.1b) die Beziehung Gl. (1.2.3b) ein, erhält man:

$$\boxed{(-v_A) \frac{k/a}{\beta_g} c_{A,s}^n + c_{A,s} - c_{A,g} = 0} \quad (1.2.4a)$$

Gl. (1.2.4a) ist eine *Bestimmungsgleichung* für die *unbekannte* Konzentration  $c_{A,s}$  bei der Reaktionsordnung  $n$   
für  $n = 1$  folgt aus Gl. (1.2.4a):

$$c_{A,s} = \frac{1}{1 + \frac{(-v_A) k/a}{\beta_g}} c_{A,g} \quad (1.2.4b)$$

Gl. (1.2.4b) in Gl. (1.2.1b):

$$r_{\text{eff}} = \frac{a (k/a)}{1 + \frac{(-v_A) k/a}{\beta_g}} c_{A,g} \quad , \text{ für } n = 1 \quad (1.2.5a)$$

$$\frac{k/a}{\beta_g} \equiv \text{Da}_{\text{II}} \text{ für } n = 1 \rightarrow \text{Gl. (1.2.6f)}$$

durch Koeffizientenvergleich von Gln. (1.2.5a), (1.2.2) folgt für  $k_{\text{eff}}$ :

$$k_{\text{eff}} = \frac{a (k/a)}{1 + \frac{(-v_A) k/a}{\beta_g}} \quad (1.2.5b)$$

Gln. (1.2.5a), (1.2.5b) entsprechen den Gln. (1.1.5b), (1.1.6b), die somit *exakt* hergeleitet sind.

### ■ Einführung der Damköhler-Zahl $\text{Da}_{\text{II}}$

#### • allgemeine Definition

$$\text{Da}_{\text{II}} \equiv \frac{(-v_A) r}{D c_A / l^2} \equiv \frac{\text{Stoffstrom infolge Reaktion}}{\text{Stoffstrom infolge Diffusion}} \quad (1.2.6a)$$

$l$  [m] : charakteristische Länge  
 $D$  [ $\text{m}^2/\text{s}$ ] : Diffusionskoeffizient;  $D_i \equiv D$

*spezielle* Definition für den *Stoffübergang* ( $\beta \equiv \frac{D}{l}$  nach der Filmtheorie [ $\rightarrow$  therm. VT]):

$$\text{Da}_{\text{II}} \equiv \frac{(-v_A) r}{\beta^2 c_A / D} \equiv \frac{\text{Stoffstrom infolge Reaktion}}{\text{Stoffstrom infolge Stoffübergang}} \quad (1.2.6b)$$

oder mit  $1/l \equiv a$ ,  $\beta \equiv \frac{D}{l}$ :

$$\text{Da}_{\text{II}} \equiv \frac{(-v_A) r}{\frac{1}{\beta} c_A} \equiv \frac{(-v_A) r}{\beta a c_A} \equiv \frac{\text{Reaktionsgeschwindigkeit}}{\text{Stoffübergangsgeschwindigkeit}} \quad (1.2.6c)$$

#### • 3 Grenzfälle der Beziehung (1.2.5a)

bereits diskutiert :  $\rightarrow$  Gln. (1.1.7 - 1.1.9): Grenzfälle 1 - 3.

Grenzfall 3:

$$\Rightarrow r_{\text{eff}} = \beta_g a c_{A,g} \frac{1}{(-v_A)} \equiv \dot{n}_{A,\beta,\text{min.}} \quad (1.2.5c)$$

bei relativ *hohen* Temperaturen, bzw. bei relativ *schnellen* Reaktionen, d.h. maximale Stoffübergangshemmung  
 $\rightarrow$  Abb. 1.5

$\frac{k/a}{\beta_g} \gg 1$ ,  $c_{A,s} \rightarrow 0$  : stoffübergangsbestimmt, bzw.

$(1/\beta_g) \rightarrow \infty$  bzw.  $(\beta_g \rightarrow 0)$  : "unendlich" großer Stoffübergangswiderstand

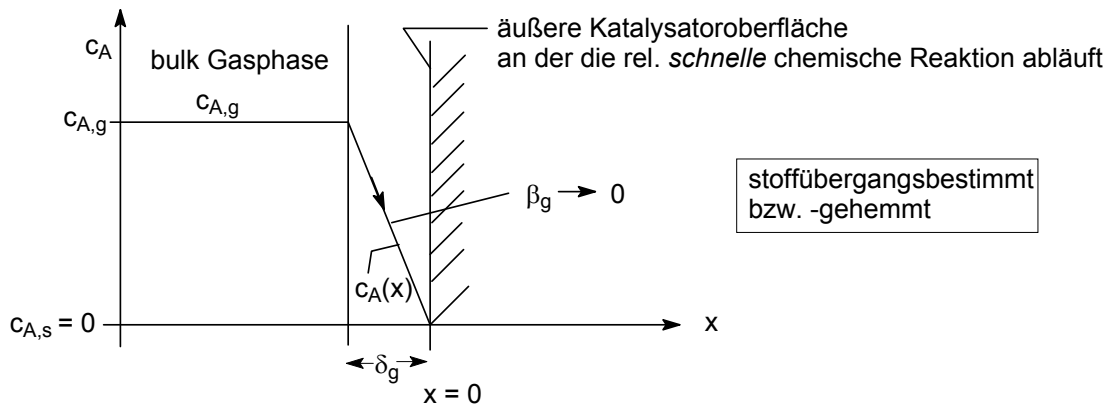


Abb. 1.5 Ausbildung eines Konzentrationsprofils  $c_A(x)$  des Eduktes A – innerhalb des Gas - Grenzfilms der relativ großen Dicke  $l = \delta_g$  – infolge eines „unendlich“ großen Stoffübergangswiderstandes  $(1 / \beta_g) \rightarrow \infty$  bzw.  $\beta_g \rightarrow 0$  bei relativ *schnellen* (hier isothermen) Reaktionen, die *stoffübergangsbestimmt* sind.

Grenzfall 2:

$$\Rightarrow \boxed{r_{\text{eff}} = k c_{A,g} \equiv r_{\text{max}}}$$

(1.2.5d)

bei rel. geringen Temp. T, d.h. bei rel. *langsamen* Reaktionen

→ Abb. 1.6

$r_{\text{eff}}$  : RG, *ohne* Stoffübergangshemmung, d.h.:  $\frac{k/a}{\beta_g} \ll 1$ ,

$c_{A,s} = c_{A,g}$  : reaktionskinetisch bestimmt bzw.  
 $(1 / \beta_g) \rightarrow 0$  ( $\beta_g \rightarrow \infty$ ) : "unendlich" *kleiner* Stoffübergangswiderstand

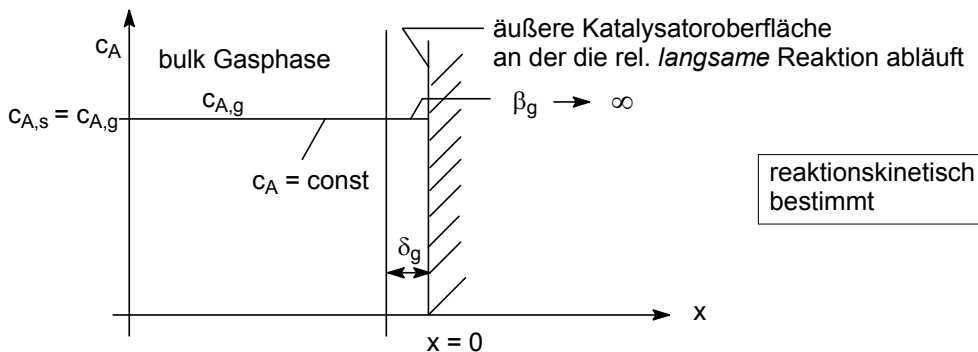


Abb. 1.6 *Kein* Konzentrationsprofil – innerhalb des Gas-Grenzfilms der relativ kleinen Dicke  $\delta_g$  – infolge eines "unendlich" kleinen Stoffübergangswiderstandes  $(1 / \beta_g) \rightarrow 0$  bzw.  $\beta_g \rightarrow \infty$  bei relativ *langsamen* (hier isothermen) Reaktionen, die *reaktionskinetisch bestimmt* sind

Einführen von Gl. (1.2.5c, d) in die Definition Gl. (1.2.6c) ergibt für eine Reaktion der Ordnung  $n = 1$ :

$$Da_{II} \equiv \frac{r \text{ ohne Stoffübergangshemmung (Gl. (1.2.5d))}}{r_{\text{eff}} \text{ bei max. Stoffübergangshemmung (Gl. (1.2.5c))}} \equiv \frac{r}{\dot{n}_{A,\beta,\text{min}}} \equiv \frac{k c_{A,g}}{\beta_g a c_{A,g}} \quad (1.2.6d)$$

oder allgemeiner für eine Reaktion der *Ordnung n*:

$$\boxed{Da_{II} \equiv \frac{k c_{A,g}^n}{\beta_g a c_{A,g}}} = \frac{k c_{A,g}^{n-1}}{\beta_g a} \equiv \frac{r}{\dot{n}_{A,\beta,\text{min}}} \Rightarrow Da_{II} = f(n) \quad (1.2.6e)$$

$$n = 1 \quad : \quad Da_{II} \equiv \frac{k}{\beta_g a} \quad (1.2.6f)$$

$$n = 2 \quad : \quad Da_{II} \equiv \frac{k c_{A,g}}{\beta_g a} \quad (1.2.6g)$$

$$n = 0.5 \quad : \quad Da_{II} \equiv \frac{k}{\beta_g a \sqrt{c_{A,g}}} \quad (1.2.6h)$$

■ **Einführung des äußeren (externen) Wirkungsgrads  $\eta_{ext}$  des nicht - porösen Katalysators**

● **Definition (für  $n = 1$ )**

$$\eta_{ext} \equiv \frac{r_{eff}}{r} \equiv \frac{k_{eff} c_{A,g}}{k c_{A,g}} \quad \text{für } T_s = T_g = T, \text{ d.h. für isotherme Verhältnisse} \quad (1.2.7a)$$

$r_{eff}$  : RG nach Gl. (1.2.2) *mit* Stoffübergangshemmung

$r$  : RG nach Gl. (1.2.5d) *ohne* Stoffübergangshemmung

oder für Reaktion der **Ordnung  $n$** :

$$\eta_{ext} \equiv \frac{k_{eff} c_{A,g}^n}{k c_{A,g}^n} \equiv \frac{k_{eff}}{k} \equiv \frac{r_{eff}}{r_{max}} = \frac{k c_{A,s}^n}{k c_{A,g}^n} = \frac{c_{A,s}^n}{c_{A,g}^n} \quad \text{bei Konzentrationsprofilen} \quad (1.2.7b)$$

↳ Gl. (1.2.3b)  
Gl. (1.2.5d)

**Bemerkung zu Gl. (1.2.7b):**

- $k_{eff} / k$  bzw.  $\eta_{ext}$  muss, über  $c_{A,s}$  entsprechend Gl. (1.2.4a), *mühsam* für jede Reaktionsordnung  $n$ , berechnet werden (s. unten)
- $r_{eff} < r_{max}$  bzw.  $\eta_{ext} < 1$

● **Berechnung von  $\eta_{ext}$  für Reaktion der Ordnung  $n = 1$**   
mit Gln. (1.2.4a) für  $v_A = -1$ , (1.2.6f) liefert Gl. (1.2.7b)

$$\eta_{ext} = \frac{1}{1 + Da_{II}} \quad (1.2.8a)$$

mit  $Da_{II}$  nach Gl. (1.2.6f)

● **Berechnung von  $\eta_{ext}$  für Reaktionen der Ordnungen  $n = 0.5$ ,  $n = 2$  :**  
*Cassiere / Carberry (1973).*

$n = 0.5$

$$\eta_{ext} = \sqrt{\frac{2 + Da_{II}^2}{2}} \left[ 1 - \sqrt{1 - \frac{4}{(2 + Da_{II}^2)^2}} \right] \quad (1.2.8b)$$

mit  $Da_{II}$  nach Gl. (1.2.6h) ;

$n = 2$ :

$$\eta_{ext} = \frac{1}{Da_{II}} + \frac{1}{2 Da_{II}^2} \left[ 1 - \sqrt{1 + 4 Da_{II}} \right] \quad \text{mit } Da_{II} \text{ aus Gl. (1.2.6g) ;} \quad (1.2.8c)$$

Zur (*Herleitung* der Gln. (1.2.8b, c) :

- Berechnung von  $c_{A,s}$  für  $n = 0.5$  und  $n = 2.0$  aus Gl. (1.2.4a)
- Einsetzen von  $c_{A,s}$  in Gl. (1.2.7b)
- Gln. (1.2.6g,h) berücksichtigen

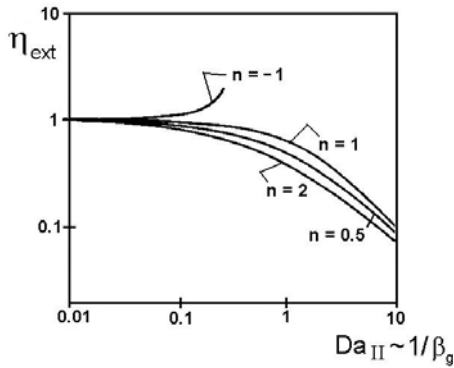


Abb. 1.7 Abhängigkeit des äußeren Katalysatorwirkungsgrad  $\eta_{ext}(Da_{II})$  von der 2.Damköhlerzahl  $Da_{II}$  für Reaktionen der Ordnungen  $n = 0.5, 1, 2, -1$  ( $\rightarrow$  Gln. (1.2.8a, b, c))

Bemerkungen zu Abb. 1.7:

- $Da_{II}$  für  $n = 1, 2, 0.5$ , entspr. den Gln. (1.2.6f, g, h)

für  $n = -1$ , folgt aus Gl. (1.2.6e)

$$Da_{II} = \frac{k}{\beta_g a c_{A,g}^2} \tag{1.2.6i}$$

- mit zunehmender  $Da_{II}$ , d.h. nach Gl. (1.2.6e) mit zunehmender Stoffübergangshemmung [ $k / (\beta_g a)$  wird größer infolge einer *Abnahme* von  $\beta_g$ ] nimmt der externe Wirkungsgrad des Katalysators ab.
- die *Abnahme* von  $\eta_{ext}$  mit zunehmender  $Da_{II}$  ist für die Reaktionsordnungen  $n \neq 1$  ( $n > 0$ ) *stärker* als für  $n = 1$ :

$$\eta_{ext} = \left( \frac{c_{A,s}}{c_{A,g}} \right)^n \quad (\rightarrow \text{Gl. (1.2.7b)})$$

- für Reaktionen mit  $n = -1$  *steigt*  $\eta_{ext}$  mit zunehmender  $Da_{II}$  an, sogar *über* 1

*Erklärung:*

mit zunehmender Stofftransporthemmung ( $Da_{II} \uparrow$ ) kommt es zu einer Eduktkonzentrations-

*verarmung* ( $c_{A,s} \downarrow$ ) an der Katalysatoroberfläche: infolge  $\eta_{ext} = \frac{c_{A,g}}{c_{A,s}}$  mit  $c_{A,s} < c_{A,g}$  wird  $\eta_{ext} > 1$

oder infolge  $r_{eff} \sim (c_{A,g} - c_{A,s})$  nach Gl. (1.2.1b) steigt  $r_{eff}$  an, d.h.  $\eta_{ext} \sim r_{eff}$  nimmt zu

■ Abschätzung darüber, ob eine *gemessene*, effektive RG  $r_{eff}$  von einem Stoffübergang beeinflusst wird

• *Vergleich von  $k_{eff}$  und  $\beta_g a$*

- Messungen von  $r_{eff}$  [ $\rightarrow$  Kap. 3, TC II]  
 $\Rightarrow$  Ermittlung von  $k_{eff}$  nach Gl. (1.2.2)
- Berechnung von  $\beta_g a$  [ $\rightarrow$  therm. VT]
- wenn  $\beta_g a \gg k_{eff}$  : *reaktionskinetisch* bestimmt  
 $\Rightarrow$  RG ist nicht vom Stoffübergang beeinflusst  $\Rightarrow$  es gilt Gl. (1.2.5bd) sowie mit Gln. (1.2.5a,b) :  
 $r_{eff} = r$  und  $k_{eff} = k$   
 bzw. nach Gl. (1.2.7b):  $\eta_{ext} = 1$
- wenn  $\beta_g a \approx k_{eff}$  : RG ist auch vom Stoffübergang beeinflusst, d.h.  $\eta_{ext} \neq 1$

aus Gln. (1.2.8a), (1.2.7b) folgt ( $n = 1$ ):

$$\frac{k_{eff}}{k} = \frac{1}{1 + Da_{II}} \tag{1.2.9a}$$

oder mit Gl. (1.2.6f):

$$k = \frac{k_{eff}}{1 - \frac{k_{eff}}{\beta_g a}}, \quad \text{für } n = 1 \tag{1.2.9b}$$

⇒ bei Kenntnis von  $\beta_g a$  kann mit Gl. (1.2.9b) für  $n = 1$  aus dem gemessenen  $k_{\text{eff}}$  das reaktionskinetische ("wahre")  $k$  ohne Stoffübergangshemmung bestimmt werden  
für andere Reaktionsordnungen  $n$ , z.B.  $n = 0.5, 2$  muss von den komplizierteren Gln. (1.2.8b, c) ausgegangen werden

- **Bestimmung von  $\eta_{\text{ext}}$  aus der gemessenen RG  $r_{\text{eff}}$**  aus Gl. (1.2.7b) folgt:

$$r_{\text{eff}} = \eta_{\text{ext}} r = \eta_{\text{ext}} k c_{A,g}^n \quad \text{mit } r \text{ wie in Gl. (1.2.6e)} \quad (1.2.7c)$$

Division von Gl. (1.2.7c) durch  $\dot{n}_{A,\beta,\text{min}}$  nach Gl. (1.2.5c) führt zu:

$$\frac{r_{\text{eff}}}{\beta_g a c_{A,g}} = \eta_{\text{ext}} \frac{k c_{A,g}^n}{\beta_g a c_{A,g}} \quad (1.2.10a)$$

oder mit Gl. (1.2.6e) : 
$$\frac{r_{\text{eff}}}{\beta_g a c_{A,g}} = \eta_{\text{ext}} Da_{II} \quad (1.2.10b)$$

bei bekannten  $\beta_g a$  lässt sich mit Gl. (1.2.10b) für jedes gemessene  $r_{\text{eff}}$  der Term  $\eta_{\text{ext}} Da_{II}$  berechnen:  
hieraus lässt sich  $\eta_{\text{ext}}$  entweder *grafisch* aus Abb. 1.8 oder *rechnerisch* aus den Gln. (1.2.8a, b, c) ermitteln:

Cassiere u. Carberry (1973)

$$\eta_{\text{ext}} Da_{II} \equiv a_1$$

$$\eta_{\text{ext}} = \frac{1}{1 + Da_{II}} \quad (1.2.8a)$$

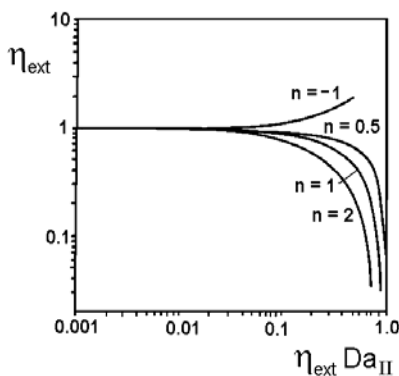


Abb. 1.8 Zur Ermittlung des *äußeren Katalysatorwirkungsgrades*  $\eta_{\text{ext}}$  aus dem Term  $\eta_{\text{ext}} Da_{II}$ , der nach Gl. (1.2.10b) aus den gemessenen  $r_{\text{eff}}$  *experimentell* bestimmbar ist

Anwendung:

- quasi-homogenes Ersatzmodell  
das *heterogene, 2 - phasige* Reaktionssystem (Gas / Katalysator) wird auf ein *quasi - homogenes* Ersatzmodell *vereinfacht* durch:

das hier behandelte *Konzept* der *effektiven* (Gl. (1.2.2.)) RG - Konstanten  $k_{\text{eff}}$  bzw. des *äußeren* (Gl. (1.2.7a, b)) Wirkungsgrades  $\eta_{\text{ext}}$ .

Hierin ist *nicht* die Eduktkonzentration  $c_{A,s}$  an der Katalysatoroberfläche, sondern die Eduktkonzentration  $c_{A,g}$  in der *bulk Gasphase* die Größe, die für die RG bestimmend ist.

### 1.2.2 Zusammenwirkung von Reaktionen mit Stoff- und Wärmeübergang

- bei *schnell* verlaufenden Reaktionen, die stark exotherm bzw. stark endotherm sind, kommt es zwischen bulk - Gasphase und der äußeren Katalysatoroberfläche häufig nicht nur zur Ausbildung eines Konzentrationsprofils  $c_A(x)$  sondern *zusätzlich* zur Ausbildung eines *Temperaturprofils*  $T(x)$ , wenn ein *endliches*  $\alpha \rightarrow 0$  innerhalb der Gas - Grenzschicht der Dicke  $\delta_q$  vorliegt

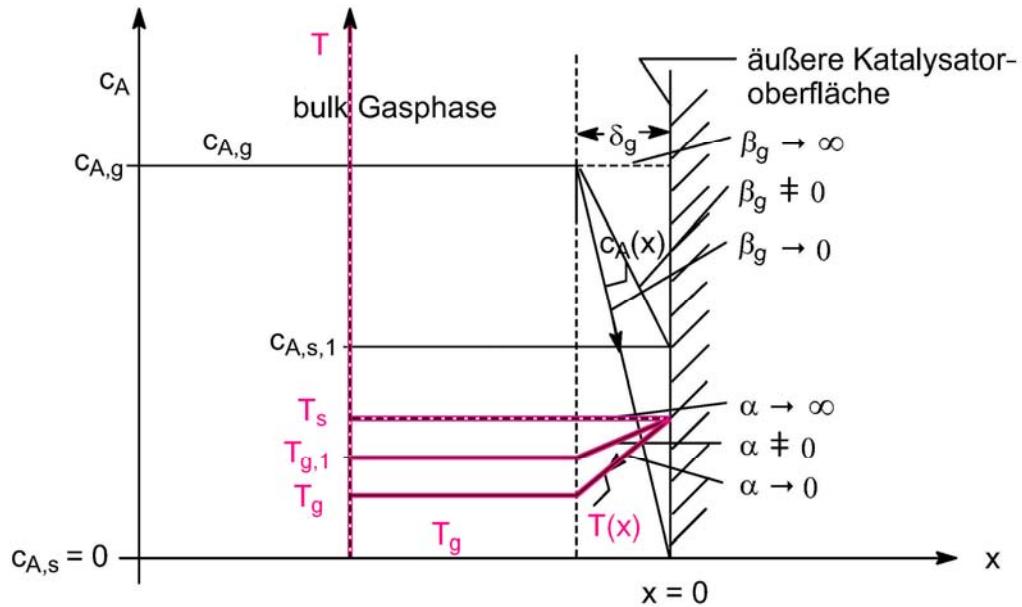


Abb. 1.9 Ausbildung eines *zusätzlichen* Temperaturprofils  $T(x)$  infolge eines äußeren *Wärmeübergangswiderstands*  $(1/\alpha) \rightarrow \infty$  bzw.  $\alpha \rightarrow 0$  neben der Existenz eines *Konzentrationsprofils*  $c_A(x)$  – ebenfalls innerhalb des Gas - Grenzfilmes der Dicke  $\delta_g$  – infolge eines (äußeren) *Stoffübergangswiderstands*  $(1/\beta_g) \rightarrow \infty$  bzw.  $\beta_g \rightarrow 0$  am Beispiel *schneller, exothermer* Reaktionen ( $T_g < T_s$ )

$T_g$  : Temperatur der bulk - Gasphase  
 $T_s$  : Temperatur auf der äußeren Katalysatoroberfläche

- der *äußere Wirkungsgrad*  $\eta_{ext}$  ist im Falle von *Temperaturprofilen*  $T(x)$  innerhalb der Grenzschicht, analog zu Gl. (1.2.7b) definiert:  
 $r_{eff}(T_s)$  : effektive RG mit Transportwiderständen an der Katalysatoroberfläche bei  $T_s$  nach Gl. (1.2.3b)  
 $r(T_g)$  : maximale RG *ohne* Stoff- und Wärmeübergangswiderstände in bulk - Phase bei  $T_g$  nach Gl. (1.2.6e)

$$\eta_{ext} \equiv \frac{r_{eff}(T_s)}{r(T_g)} = \frac{k(T_s)c_{A,s}^n}{k(T_g)c_{A,g}^n} \quad \text{bei Temperaturprofilen} \quad (1.2.11)$$

- Entsprechend den Gln. (1.2.1a, b) ergibt sich aus der *Stoffmengenbilanz* im stationären Fall:  
 $(-v_A)r_{eff}(T_s) = \beta_g a(c_{A,g} - c_{A,s}) \quad (1.2.12a)$

im Unterschied zur *messbaren*, effektiven RG  $r_{eff}(T_g)$  ist  $r_{eff}(T_s)$  die RG an der Katalysator-*oberfläche* bei der Temperatur  $T_s$  und ist *nicht* direkt messbar (s. unten)

Gl. (1.2.11) in (1.2.12a) ergibt:  
 $(-v_A)\eta_{ext} k(T_g)c_{A,g}^n = \beta_g a(c_{A,g} - c_{A,s}) \quad (1.2.12b)$

Gl. (1.2.12b) lässt sich durch Anwendung von Gl. (1.2.6e) umformen zu:

$$\frac{c_{A,s}}{c_{A,g}} = 1 - \frac{\eta_{\text{ext}} k(T_g) c_{A,g}^n}{\beta_g a c_{A,g}} \equiv 1 - \eta_{\text{ext}} \text{Da}_{\text{II}} \quad (1.2.13a)$$

mit Gl. (1.2.12a) folgt aus Gl. (1.2.13a): Eliminieren von  $c_{A,s}$  in Gl. (1.2.13a)

$$\boxed{\frac{(-v_A) r_{\text{eff}}(T_s)}{\beta_g a c_{A,g}} = \eta_{\text{ext}} \text{Da}_{\text{II}}} \quad (1.2.14a)$$

in Analogie zu Gl. (1.2.10b) sollte der Term  $\eta_{\text{ext}} \text{Da}_{\text{II}}$  nach Gl. (1.2.14a) *experimentell* bestimmt werden können:

dazu muss zunächst ein Zusammenhang zwischen  $r_{\text{eff}}(T_s)$  und der direkt messbaren RG  $r_{\text{eff}}(T_g)$  hergestellt werden:

- nach *Arrhenius* ( $\rightarrow$  Kap. TC I - 3.0) gilt:

$$\frac{r_{\text{eff}}(T_s)}{r_{\text{eff}}(T_g)} = \frac{k(T_s)}{k(T_g)} = \frac{e^{-\frac{E_A}{RT_s}}}{e^{-\frac{E_A}{RT_g}}} = e^{-\frac{E_A}{RT_g} \left( \frac{T_g}{T_s} - 1 \right)} \quad (1.2.15a)$$

oder

$$\text{mit } \frac{E_A}{RT_g} \equiv \text{Arh}_g \quad : \text{ Arrhenius - Zahl, bezogen auf Gasphase (g)} \quad (1.2.15b)$$

die Überlegungen zur experimentellen Bestimmung von  $\eta_{\text{ext}} \text{Da}_{\text{II}}$  nach Gln. (1.2.14a), (1.2.15) werden weiter unten (GL. (1.2.14b)) fortgesetzt

- aus Gl. (1.2.11) folgt mit  $c_{A,s} / c_{A,g}$  aus Gl. (1.2.13a):

$$\eta_{\text{ext}} = \frac{k(T_s)}{k(T_g)} (1 - \eta_{\text{ext}} \text{Da}_{\text{II}})^n \quad (1.2.16a)$$

oder nach Gl. (1.2.15a) für die Abhängigkeit  $k(T)$  nach *Arrhenius*:

$$\eta_{\text{ext}} = e^{-\frac{E_A}{RT_g} \left( \frac{T_g}{T_s} - 1 \right)} (1 - \eta_{\text{ext}} \text{Da}_{\text{II}})^n \quad (1.2.16b)$$

zur Bestimmung von  $\eta_{\text{ext}}$  nach Gl. (1.2.16b) aus dem experimentellen Term ( $\eta_{\text{ext}} \text{Da}_{\text{II}}$ )

müssen zusätzlich  $\frac{E_A}{RT_g}$  und das *Verhältnis*  $\frac{T_g}{T_s}$  bekannt sein

### ■ Berechnung von $T_g / T_s$

aus der differentiellen Wärmebilanz ( $\rightarrow$  Kap. 2.4.) folgt, wenn allein die Terme für Reaktion und Wärmeübergang berücksichtigt werden (für  $T_b \equiv T_g$ ):

$$\frac{\partial(\rho c_p T)}{\partial t} = \underbrace{r_{\text{eff}}(T_s) (-\Delta \tilde{h}_R)}_{\dot{Q}_{R,V,\text{eff}}} - \underbrace{\alpha a (T_s - T_g)}_{\dot{Q}_{\alpha,V}} \quad (1.2.17a)$$

$\alpha$  [W/(m<sup>2</sup>K)] : Wärmeübergangskoeffizient

im *stationären* Zustand ist der infolge der Reaktion erzeugte bzw. erforderliche Wärmestrom  $\dot{Q}_{R,V}$  gleich groß wie der – infolge des Wärmeübergangs – übertragene Wärmeübergangsstrom  $\dot{Q}_{\alpha,V}$ :

$$\frac{\partial(\rho c_{P,T})}{\partial t} = 0 \quad \text{oder} \quad \dot{Q}_{R,V,\text{eff}} = \dot{Q}_{\alpha,V}$$

aus Gl. (1.2.17a) folgt hiermit:

$$\underbrace{r_{\text{eff}}(T_s)}_{\dot{Q}_{R,V,\text{eff}}} \underbrace{(-\Delta\tilde{h}_R)}_{\dot{Q}_{\alpha,V}} = \alpha a (T_s - T_g) \quad (1.2.17b)$$

Zur Berechnung von  $\alpha$  wird die *Analogie* zwischen *Stoff-* und *Wärmeübergang* angewandt:

$$\alpha = \beta_g \frac{\lambda_g}{D_A} (\text{Le})^{a_1} \quad (1.2.18)$$

$\lambda_g$  [Wm<sup>-1</sup>K<sup>-1</sup>] : Wärmeleitfähigkeit des Gasphasengemisches

$D_A$  [m<sup>2</sup>s<sup>-1</sup>] : Diffusionskoeffizient des Eduktes A im Gasphasengemisch

$\text{Le} \equiv \text{Pr}/\text{Sc}$  : Lewis - Zahl; Prandtl - Zahl  $\text{Pr} \equiv \frac{\nu}{\eta/(\rho c_p)}$ ; Schmidt - Zahl  $\text{Sc} \equiv \frac{\beta l}{D} \equiv \frac{\beta}{aD}$

$a_1$  : empirischer Exponent

Gl. (1.2.18) in Gl. (1.2.17b) führt zum gewünschten Verhältnis  $T_g / T_s$ :

$$\frac{T_g}{T_s} = \frac{1}{1 + \beta_{P,W} \frac{r_{\text{eff}}(T_s)}{\beta_g a c_{A,g}}} \quad (1.2.19a)$$

$$\text{mit } \beta_{P,W} \equiv \frac{(-\Delta\tilde{h}_R) c_{A,g}}{(\lambda_g / D_A) \text{Le}^{a_1} T_g} : \text{Prater-Zahl} \quad (1.2.19b)$$

↳ wenn Wärmeübergangswiderstand  $1/\alpha$  im Grenzfilm auftritt

$\beta_{P,W} > 0$  : *exotherme* Reaktion

$\beta_{P,W} < 0$  : *endotherme* Reaktion

Carberry, Kulkarni (1973)

Wird Gl. (1.2.14a) in Gl. (1.2.19a) eingeführt, gilt:

$$\frac{T_g}{T_s} = \frac{1}{1 + \beta_{P,W} \eta_{\text{ext}} \text{Da}_{II}} \quad (1.2.19c)$$

### ■ Berechnung von $\eta_{\text{ext}}$

Schließlich erhält man  $\eta_{\text{ext}}$  aus Gln. (1.2.19c), (1.2.16b) zu:

$$\eta_{\text{ext}} = e^{-\frac{E_A}{RT_g} \left( \frac{1}{1 + \beta_{P,W} \eta_{\text{ext}} \text{Da}_{II}} - 1 \right)} (1 - \eta_{\text{ext}} \text{Da}_{II})^n \quad (1.2.16c)$$

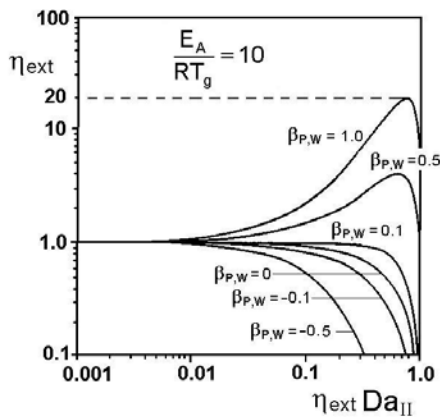
- Bemerkungen zu Gl. (1.2.16c), (1.2.19c):
  - experimentelle Bestimmung von  $\eta_{ext} Da_{II}$  aus den Gl. (1.2.14a), (1.2.15) und (1.2.19c) folgt:

$$\frac{r_{eff}(T_g) e^{-\frac{E_A}{RT_g} \left( \frac{1}{1 + \beta_{P,W} \eta_{ext} Da_{II}} - 1 \right)}}{\beta_g a c_{A,g}} = \eta_{ext} Da_{II} \quad (1.2.14b)$$

aus Beziehung (1.2.14b) ist also  $(\eta_{ext} Da_{II})$  als experimenteller Term bestimmbar, wenn  $r_{eff}(T_g)$  gemessen wird und wenn  $E_A, (\beta_g a)$  experimentell vorliegen

- Berechnung von  $\eta_{ext}$  aus Gl. (1.2.16c) möglich, wenn die Terme  $(\eta_{ext} Da_{II}), \left( \frac{E_A}{RT_g} = Arh_g \right)$  sowie  $(\beta_g a)$  vorliegen:

▲ grafische Darstellung von  $\eta_{ext} (Da_{II} \eta_{ext})$  :



$\eta_{ext} > 1, \beta_{P,W} > 0, T_s > T_g$  : **exotherme** Reaktion  
 $\eta_{ext} < 1, \beta_{P,W} < 0, T_s < T_g$  : **endotherme** Reaktion

Abb. 1.10 Grafische Ermittlung des äußeren Katalysatorwirkungsgrades  $\eta_{ext}$  nach Gl. (1.2.16c) aus der messbaren Größe  $(\eta_{ext} Da_{II})$  für verschiedene *Prater*-Zahlen  $\beta_{P,W}$  bei der *Arrheniuszahl*  $E_A / (RT_g) = 10$  (→ *Carberry, Kulkarni (1973)*)

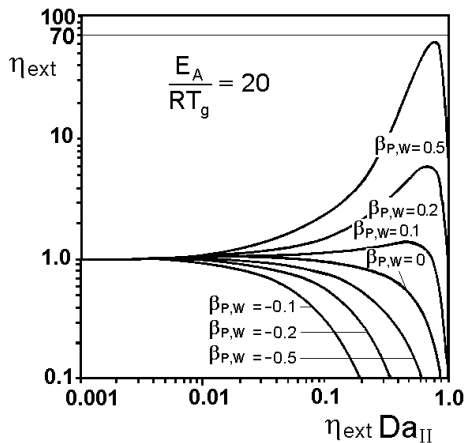


Abb. 1.11 Grafische Ermittlung von  $\eta_{ext}$  nach Gl. (1.2.16c) aus der messbaren Größe  $(\eta_{ext} Da_{II})$  für verschiedene  $\beta_{P,W}$  bei  $E_A / (RT_g) = 20$

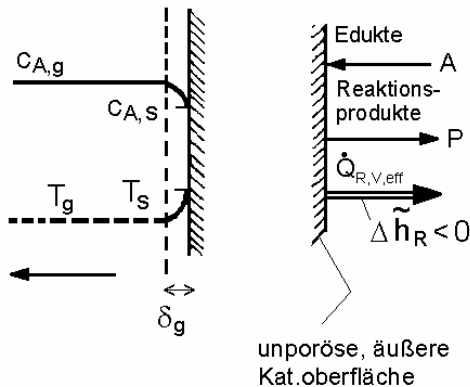
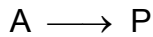
aus Gl. (1.2.19b, a) folgt:

- ▲  $\beta_{P,W} \equiv 0$  : *isotherme* ( $\Delta \tilde{h}_R = 0$ ) Reaktion :  $T_s = T_g$
- $\beta_{P,W} > 0$  : *exotherme* ( $\Delta \tilde{h}_R < 0$ ) Reaktion :  $T_s > T_g$   
 ⇒ bei stark exothermer Reaktion  $T_s - T_g \approx 10$  bis  $30$  K
- $\beta_{P,W} < 0$  : *endotherme* ( $\Delta \tilde{h}_R > 0$ ) Reaktion :  $T_s < T_g$

- für *Prater*-Zahlen  $\beta_{P,W} > 0$  (d.h. nach Gl. (1.2.19b) bei *exothermen* Reaktionen) kann der äußere Katalysatorwirkungsgrad Werte  $\eta_{ext} > 1$  annehmen: dann ist nach Gl. (1.2.19c)  $T_s > T_g$ , d.h. die Reaktion läuft auf der Katalysatoroberfläche bei einer *höheren Temperatur*  $T_s$  ab als der Temperatur  $T_g$  der Gasphase ⇒  $\eta_{ext} > 1$  entsprechend Gl. (1.2.11)

### 1.2.2.1 Zünd- und Löschvorgänge

Beispiel: exotherme Reaktion, irreversibel,  $n = 1$



$$\begin{aligned} c_{A,g} &\neq c_{A,s}, \text{ da } \beta_g \text{ endlich} \\ T_g &\neq T_s, \text{ da } \alpha \text{ endlich} \end{aligned}$$

Abb. 1.12 Temperatur- und Konzentrationsprofile bei einer exothermen Reaktion mit Wärme- ( $1/\alpha$ ) und Stoffübergangswiderständen ( $1/\beta$ ) im Bereich einer äußeren, unporösen Katalysatoroberfläche

die effektive RG  $r_{\text{eff}}(T_s)$  ist nach Gl. (1.2.5a):

$$r_{\text{eff}}(T_s) = \frac{a k(T_s) / a \beta_g}{-v_A k(T_s) / a + \beta_g} c_{A,g} \quad (1.2.20a)$$

oder mit Gl. (TC I - 3.1.35a):

$$\frac{r_{\text{eff}}(T_s)}{a} \equiv r_{\text{eff},s}(T_s) = \frac{k_\infty e^{-E_A/(RT_s)} \frac{1}{a} \beta_g}{k_\infty e^{-E_A/(RT_s)} \frac{1}{a} + \beta_g} c_{A,g} \quad (1.2.20b)$$

mit guter Näherung gilt :  $\beta_g \neq f(T)$

es gilt die differenzielle Wärmebilanz Gl. (1.2.17a):

damit errechnet sich der effektive Wärmestrom  $\dot{Q}_{R,V,\text{eff}}$ , der infolge *Reaktion* an der *äußeren* Katalysatoroberfläche entsteht, nach:

$$\dot{Q}_{R,V,\text{eff}} = r_{\text{eff},s}(T_s) a (-\Delta\tilde{h}_R) \quad (1.2.21a)$$

$\Delta\tilde{h}_R < 0$  (exotherm) :  $\dot{Q}_{R,V,\text{eff}} > 0$  : *entstehender* effektiver Reaktionswärmestrom pro  $\text{m}^3$  Reaktorvolumen

$\Delta\tilde{h}_R > 0$  (endotherm) :  $\dot{Q}_{R,V,\text{eff}} < 0$  : *zuzuführender* effektiver Reaktionswärmestrom pro  $\text{m}^3$  Reaktorvolumen

aus Gln. (1.2.21a), (1.2.20b) folgt:

$$\dot{Q}_{R,V,\text{eff}} = \frac{k_\infty e^{-\frac{E_A}{RT_s}} \frac{1}{a} \beta_g}{k_\infty e^{-\frac{E_A}{RT_s}} \frac{1}{a} + \beta_g} c_{A,g} a (-\Delta\tilde{h}_R) \quad (1.2.21b)$$

aus der stationären Wärmebilanz nach Gl. (1.2.17b) ergibt sich mit Gln. (1.2.21a, b):

$$\underbrace{\alpha (T_s - T_g)}_{\dot{Q}_{\alpha,s}(T_s)} = \underbrace{\frac{k_\infty e^{-\frac{E_A}{RT_s}} \frac{1}{a} \beta_g}{k_\infty e^{-\frac{E_A}{RT_s}} \frac{1}{a} + \beta_g} c_{A,g} (-\Delta\tilde{h}_R)}_{\dot{Q}_{R,s,eff}(T_s)} \quad (1.2.22a)$$

$$\dot{Q}_{\alpha,s}(T_s)$$

$$\dot{Q}_{R,s,eff}(T_s)$$

$\Rightarrow T_s = f(k, \beta_g)$  : die Temperatur  $T_s$  der äußeren Katalysatoroberfläche wird sowohl von der chemischen Reaktion  $[k(T_s)]$  als auch vom Stoffübergang ( $\beta_g$ ) beeinflusst

$\dot{Q}_{R,s,eff}(T_s)$  : Wärmeezeugungskurve / Wärmebildungskurve, S - Kurve

$$\dot{Q}_{R,s} \left[ \frac{W}{m^2 \text{ Katalysatoroberfläche}} \right]$$

$\dot{Q}_{\alpha,s}(T_s) \left[ W/m^2 \right]$  : Wärmeabfuhrgerade (Wärmeabführungsgerade)

( $\rightarrow$  Abb. 1.13)

Grenzfälle von  $\dot{Q}_{R,s,eff}(T_s)$  nach Gl. (1.2.22a):

- reaktionskinetischer Bereich:  $k_\infty e^{-\frac{E_A}{RT_s}} \frac{1}{a} \ll \beta_g$

bei relativ niedrigen Oberflächentemperaturen  $T_s$  folgt aus Gl. (1.2.22a):

$$\dot{Q}_{R,s,eff}(T_s) = k_\infty e^{-\frac{E_A}{RT_s}} \frac{1}{a} (-\Delta\tilde{h}_R) c_{A,g} \quad (1.2.22b)$$

unterer Teil der S - Kurve in Abb. 1.13

und

$$\alpha (T_s - T_g) = k_\infty e^{-\frac{E_A}{RT_s}} \frac{1}{a} (-\Delta\tilde{h}_R) c_{A,g} \quad (1.2.22c)$$

$\Rightarrow T_s = f(k), \neq f(\beta_g)$

- Bereich des Stoffübergangs:  $\beta_g \ll k_\infty e^{-\frac{E_A}{RT_s}} \frac{1}{a}$

bei relativ hohen Oberflächentemperaturen  $T_s$  folgt entsprechend aus Gl. (1.2.22a), mit Gln. (1.2.1b), (1.2.5c):

$$\dot{Q}_{R,s,eff}(T_s) = \beta_g (-\Delta\tilde{h}_R) c_{A,g} \quad (1.2.22d)$$

oberer Teil der S - Kurve in Abb. 1.13

und

$$\alpha (T_s - T_g) = \beta_g (-\Delta\tilde{h}_R) c_{A,g} \quad (1.2.22e)$$

$\Rightarrow T_s = f(\beta_g), \neq f(k)$

- Grafische Darstellung der Gl. (1.2.22a) infolge der  $Q_{R,s,eff}(T_s)$  - [S -] Kurve folgen 3 stationäre Lösungen (Schnittpunkte  $P_1, P_2, P_3$ ): multiple Zustände, Mehrfachzustände, Mehrfachlösungen

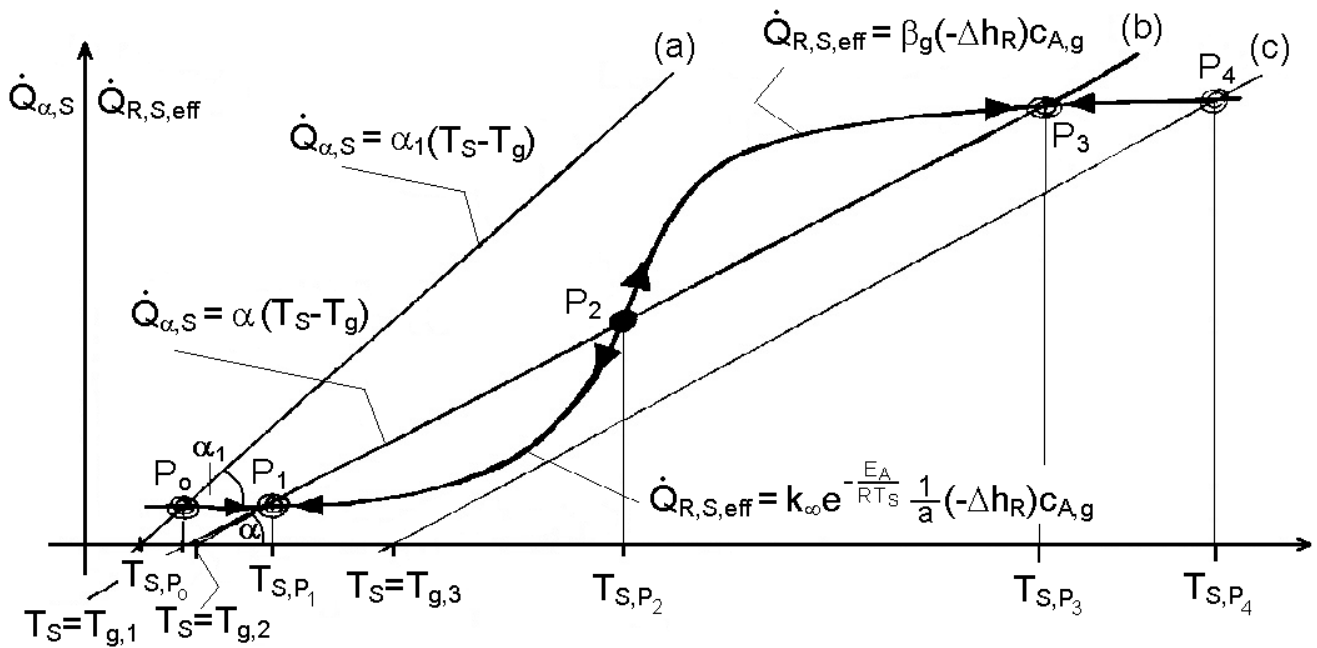


Abb. 1.13 Wärmeerzeugungskurve  $\dot{Q}_{R,S,eff}(T_s)$  und Wärmeabfuhrgeraden  $\dot{Q}_{\alpha,S}(T_s)$  bei *exothermen* Reaktionen an der *äußeren* Oberfläche von Feststoffen (z. B. Katalysatoren) mit Berücksichtigung von Wärme- und Stoffübergangswiderständen

- Folgerungen aus Abb. 1.13:
  - für alle 3 Schnittpunkte  $P_1, P_2, P_3$  bezüglich Wärmeabfuhrgerade (b) ist Gl. (1.2.22a) erfüllt.
  - die 3 Temperaturen  $T_{s,P_1}, T_{s,P_2}$  und  $T_{s,P_3}$  sind mögliche Oberflächentemperaturen des Feststoffs (z. B. Katalysator) bei Wärmeabfuhrgerade (b).
  - die Punkte  $P_1, P_3$  sind *stabile Betriebspunkte*: mit dem Kriterium

$$\frac{d\dot{Q}_{\alpha,S}}{dT_s} > \frac{d\dot{Q}_{R,S,eff}}{dT_s}$$

*angestrebt* wird der Betriebspunkt  $P_3$ , [falls keine Gründe dagegen sprechen (z. B. thermische Produktstabilität)] da dort hohe Umsätze zu erwarten sind:

in  $P_3$  ist  $T_{s,P_3} \gg T_{g,2}$ , d.h. die Temperatur an der Feststoffoberfläche ist

viel größer als die Temperatur  $T_{g,2}$  der Hauptmasse der Gasphase

- der Punkt  $P_2$  ist ein *instabiler Betriebspunkt*: ohne aufwändige Temperatur - Regelung wird entweder: bei  $T_s > T_{s,P_2}$  die Temperatur  $T_{s,P_3}$  erreicht oder bei  $T_s < T_{s,P_2}$  die Temperatur  $T_{s,P_1}$
- die *Wärmeabfuhrgerade* (a) mit  $\alpha_1 > \alpha$  entspricht einem *stabilen* Betriebszustand (Punkt  $P_0$ ) bei  $T_s = T_{g,1}$ , wobei *geringe* Umsätze vorliegen
- die *Wärmeabfuhrgerade* (c) entspricht einem *stabilen* Betriebszustand (Punkt  $P_4$ ) bei  $T_s = T_{g,3}$ , wobei *hohe* Umsätze vorliegen

## - Zünden und Löschen der Reaktion

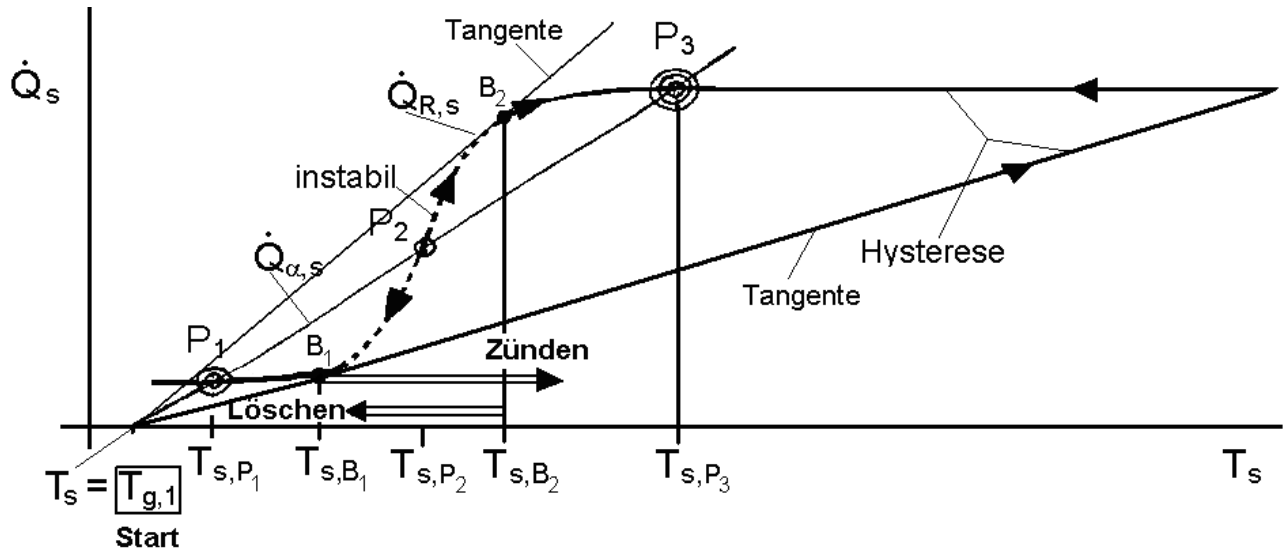


Abb. 1.14 Zum Zünden und Löschen einer exothermen Reaktion an der äußeren Oberfläche von Feststoffen (z. B. Katalysatoren) wenn der Reaktor im Betriebspunkt  $P_3$  betrieben wird

für eine Reaktion im oberen Betriebspunkt  $P_3$  gilt für ihren Start, dass sie bei einer bestimmten Gastemperatur  $T_{g,1}$  dadurch *gezündet* wird, dass die Katalysatoroberfläche über die Temperatur  $T_{s,B_1}$  hinaus, erhitzt werden muss:

⇒ *Zünden* der Reaktion :  $T_s > T_{s,B_1}$

$T_{s,B_1}$  : *Zündpunkt* bzw. -temperatur

Umgekehrt erlischt die Reaktion im Betriebspunkt  $P_3$ , wenn die Oberflächentemperatur  $T_s$  unter  $T_{s,B_2}$  abfällt:

⇒ *Löschen* der Reaktion :  $T_s < T_{s,B_2}$

$T_{s,B_2}$  : *Löschpunkt* bzw. -temperatur

- eine weitergehende Behandlung der *thermischen Stabilität* von *Reaktoren* erfolgt in Kap. 2.7.2.2
- Zustände zwischen  $B_1, B_2$  sind instabil (- - - -)
- wenn  $\alpha \downarrow$ , z.B. durch Verkrustungen, dann kann die Steigung der Wärmeabfuhrgeraden soviel kleiner werden, dass kein Schnittpunkt mit der S - Kurve mehr möglich ist ⇒ *Instabilität, hot spots* auf *Katalysatoroberfläche*

## 1.3 Innere Transportvorgänge

die (heterogen katalysierte) chemische Reaktion [heterogene *Gas(phasen)katalyse*] läuft sowohl an der äußeren Katalysatoroberfläche *insbesondere* jedoch an der sehr viel größeren (bis um den Faktor von  $\approx 10^6$ ) *inneren* Katalysatoroberfläche ab.

### 1.3.1 Zusammenwirken von Reaktion mit Porendiffusion (isotherm)

#### ■ Zylindrische Einzelpore

die Wände der zylindrischen Einzelpore seien katalytisch wirksam:

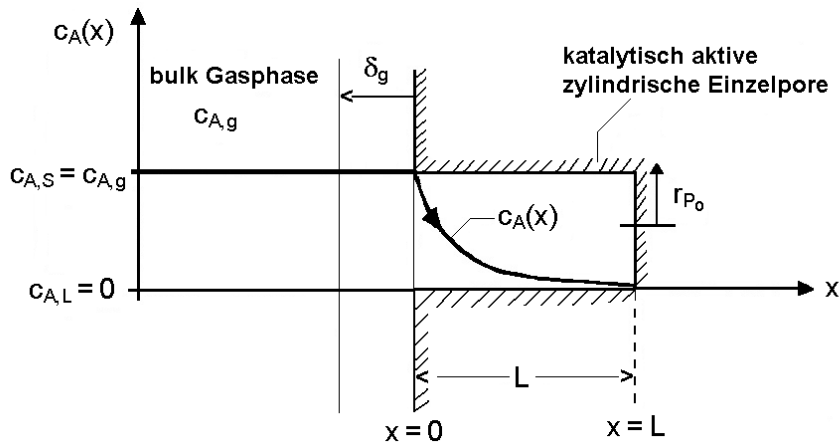


Abb. 1.15 Konzentrationsprofil  $c_A(x)$  bei Porendiffusionshemmung, d.h. wenn  $D_{A,eff} \rightarrow 0$  bzw.  $\varphi_{Po} \rightarrow \infty$  einer zylindrischen Einzelpore: isotherm, ohne (d.h.  $\beta_g \rightarrow \infty$ ) äußere Stoffübergangshemmung im Grenzfilm der Dicke  $\delta_g$

- die allgemeine *Stoffmengenbilanz* TC I –Gl. (4.0.2c) vereinfacht sich bei alleiniger Berücksichtigung des *Reaktionsterms*, des *Diffusionsterms* für *Zylinder* - Geometrie, wenn *radiale* Konzentrationsprofile vernachlässigt werden (Laplace - Operator ist

dann  $\Delta( ) \equiv \frac{\partial^2( )}{\partial x^2}$  , zu:

$$\frac{\partial c_A}{\partial t} = v_A r(x) + \underbrace{D_{A,eff}}_{\dot{n}_{d,v} \text{ effektive Porendiffusionsgeschwindigkeit}} \frac{\partial^2 c_A(x)}{\partial x^2} \tag{1.3.1a}$$

$D_{A,eff}$  [m<sup>2</sup>/s] : effektiver Porendiffusionskoeffizient

mit  $r = a r_s$  nach TC I - Gl. (3.1.18b) und

$$a \equiv \frac{A_{Po}}{V_{Po}} = \frac{2 \pi r_{Po} L}{\pi r_{Po}^2 L} = \frac{2}{r_{Po}} \tag{1.3.1b}$$

$a$  : spezifische Oberfläche einer Einzelpore

sowie mit der *örtlichen* RG  $r_s(x)$  nach:

$$r_s(x) = k/a c_A^n(x) \tag{1.3.1c}$$

folgt aus Gl. (1.3.1a) im *stationären* Zustand  $\left( \frac{\partial c_A}{\partial t} = 0 \right)$ :

$$(-v_A) \frac{2 k/a}{r_{Po} D_{A,eff}} c_A^n(x) = \frac{d^2 c_A(x)}{dx^2} \tag{1.3.1d}$$

DGL (1.3.1d) wird *dimensionslos* gemacht mit den Größen  $c_{A,s}$  und  $L$ :

$$(-v_A) \underbrace{\frac{L^2 2 k/a c_{A,s}^n}{r_{Po} D_{A,eff} c_{A,s}}}_{\rightarrow \varphi_{Po}^2} \left( \frac{c_A}{c_{A,s}} \right)^n = \frac{d^2(c_A / c_{A,s})}{d(x/L)^2} \tag{1.3.1e}$$

In DGL (1.3.1e) ist der dimensionslose *Thiele* - Modul  $\varphi_{Po}$ :

$$\varphi_{Po} \equiv L \sqrt{\frac{2 k / a c_{A,s}^{n-1}}{r_{Po} D_{A,eff}}} \quad \text{für Einzelpore} \quad (1.3.2a)$$

enthalten. Durch Koeffizientenvergleich von (1.3.2a) mit Gl. (1.2.6a) folgt:

$$\varphi_{Po} \equiv \sqrt{Da_{II}} = \sqrt{\frac{r}{D_{A,eff} c_{A,s} / L^2}} \sim \frac{1}{\sqrt{D_{A,eff}}}, \quad \text{d.h. } \varphi_{Po} \sim \sqrt{\text{Diffusionswiderstand}} \quad (1.3.2b)$$

- Zur Berechnung von  $c_A(x)$ , d.h. des Konzentrationsprofils entlang der Koordinate  $x$  im Inneren der Pore, muss DGL (1.3.1e) integriert werden, mit folgenden *Randbedingungen*:

$$x / L = 0 \quad : \quad c_A(x=0) / c_{A,s} = 1 \quad (1.3.3a)$$

$$x / L = 1 \quad : \quad c_A(x=L) / c_{A,s} = c_{A,L} / c_{A,s} \quad (1.3.3b)$$

$$\text{und } \frac{d(c_A / c_{A,s})}{d(x/L)} = 0$$

als Lösung der Integration von DGL (1.3.1e) ergibt sich damit für eine Reaktion der Ordnung  $n = 1$ :

$$\frac{c_A(x)}{c_{A,s}} = \frac{\cosh[(1-x/L)\varphi_{Po}]}{\cosh(\varphi_{Po})} \quad (1.3.4)$$

grafische Darstellung der Lösung (1.3.4) ist in Abb. 1.16 wiedergegeben:

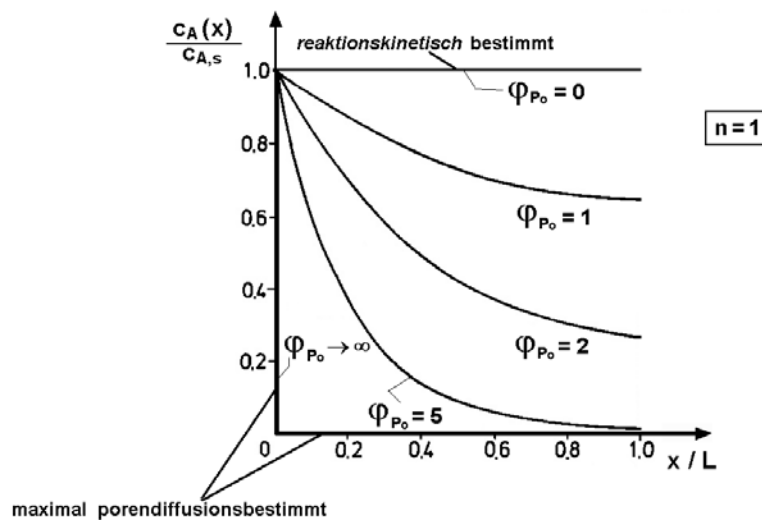


Abb. 1.16 Dimensionslose Konzentrationsprofile nach Gl. (1.3.4) in einer *Einzelpore* in Abhängigkeit des *Thiele* - Moduls  $\varphi_{Po}$  bei einer Reaktion der Ordnung  $n = 1$

Bemerkung zu Abb. 1.16:

bei  $\varphi_{Po} = 0$  :  $k \ll D_{A,eff} / L^2$  (d.h. *reaktionskinetisch* kontrolliert),  $\hat{=}$  Grenzfall 2 (keine Konz.profile)

[bzw.  $1/D_A \rightarrow 0$  oder  $D_A \rightarrow \infty$ ] und  $c_A / c_{A,s} = 1$ , d.h.  $\neq f(x/L)$

bei  $\varphi_{Po} \rightarrow \infty$  :  $k \gg D_{A,eff} / L^2$  (d.h. *maximal porediffusions* kontrolliert),  $\hat{=}$  Grenzfall 3 (Konz.profile)

[bzw.  $1/D_{A,eff} \rightarrow \infty$  oder  $D_{A,eff} \rightarrow 0$ ] und  $c_A / c_{A,s} \rightarrow 0$ , d.h. das Edukt A reagiert bereits am *Poreneingang* völlig ab

- effektive RG  $r_{s,eff}$  der Gesamtpore  
(effektive = *messbare, außerhalb der Katalysator - Pellets* beobachtbare RG)  
die örtliche RG  $r_s(x)$  nach Gl. (1.3.1c) wird über die *Porenlänge*  $L(x) = x$ ,  
d.h.  $dL = dx$  *gemittelt*:

$$r_{s,eff} = \frac{1}{L} \int_{x=0}^L r_s(x) dx \quad (1.3.5a)$$

für eine Reaktion mit  $n = 1$  folgt mit

$r_s(x) = k/a c_A(x)$  nach Gl. (1.3.1c), aus Gl. (1.3.5a):

$$r_{s,eff} = \frac{1}{L} \int_{x=0}^L k/a c_A(x) dx \quad (1.3.5b)$$

oder mit Gl. (1.3.4):

$$r_{s,eff} = \frac{1}{L} k/a c_{A,s} \int_0^L \frac{\cosh[(1-x/L)\varphi_{Po}]}{\cosh(\varphi_{Po})} dx \quad (1.3.5c)$$

mit der Lösung des Integrals (1.3.5c) ergibt für  $r_{s,eff}$ :

$$r_{s,eff} = k/a \frac{\tanh(\varphi_{Po})}{\varphi_{Po}} c_{A,s} \quad (1.3.5d)$$

- Porennutzungsgrad  $\eta_{Po}$

- Definition 1:

$$\eta_{Po} \equiv \frac{r_{R,eff}}{r_R} = \quad (1.3.6a)$$

*effektive* RG mit Porendiffusionshemmung im Inneren der Einzelpore

*maximale* RG ohne Porendiffusionshemmung an der *äußeren* Oberfläche der Einzelpore

$$\equiv \frac{r_{s,eff} \text{ nach Gl. (1.3.5d)}}{r_s \text{ für } c_A(x) = c_{A,s} \text{ nach Gl. (1.3.1c)}} \equiv \frac{r_{s,eff}}{k/a c_{A,s}^n} \quad (1.3.6b)$$

mit Gl. (1.3.5d) folgt aus Gl. (1.3.6b) für  $n = 1$ :

$$\boxed{\eta_{Po}} = \frac{k/a \frac{\tanh(\varphi_{Po})}{\varphi_{Po}} c_{A,s}}{k/a c_{A,s}} = \boxed{\frac{\tanh(\varphi_{Po})}{\varphi_{Po}}} \quad (1.3.6c)$$

- Definition 2:

$$\boxed{\eta_{Po}} \equiv \frac{r_{s,eff}}{r_s} = \boxed{\frac{r_{s,eff}}{r}} = \frac{k \frac{\tanh(\varphi_{Po})}{\varphi_{Po}} c_{A,s}}{k c_{A,s}} \equiv \frac{k_{eff} c_{A,s}}{k c_{A,s}} = \boxed{\frac{k_{eff}}{k}} \quad (1.3.6d)$$

- Näherungen von Gl. (1.3.6c):

$$\text{für } \varphi_{Po} < 0.3 : \frac{\tanh(\varphi_{Po})}{\varphi_{Po}} \approx 1 \Rightarrow \eta_{Po} \approx 1 \quad (\text{reaktionskinetisch kontrolliert}) \quad (1.3.7a)$$

$$\text{für } \varphi_{Po} > 0.3 : \tanh \varphi_{Po} \approx 1 \Rightarrow \eta_{Po} \approx \frac{1}{\varphi_{Po}} \quad (\text{porendiffusionskontrolliert}) \quad (1.3.7b)$$

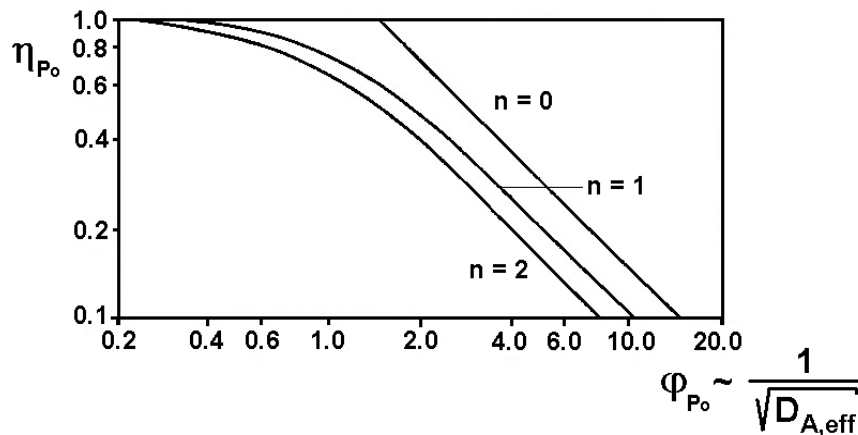


Abb. 1.17 Abhängigkeit des Porennutzungsgrades  $\eta_{Po}$  nach Gl. (1.3.6c) für  $n = 0; 1; 2$  in einer katalytisch wirksamen *Einzelpore* vom *Thiele* - Modul  $\varphi_{Po}$  ( $\rightarrow$  *Petersen* (1965)) nach Gl. (1.3.2a bzw. b)

#### ■ poröse Katalysatorkugel

- als Modell für poröse Katalysator - Pellets wird eine poröse Katalysator - Kugel betrachtet, die als pseudo - homogen angenommen wird: es werden folgende Vereinfachungen eingeführt:
  - der Stofftransport innerhalb der porösen Struktur des Pellets soll allein durch *Ficksche Diffusion* mit einem *effektiven Porendiffusionskoeffizient*  $D_{A,eff}$  erfolgen
  - *äußere* Stofftransportvorgänge, d.h. Stoffübergang im Gasgrenzfilm um die Katalysator - Kugel werden *vernachlässigt*
  - *isotherme* Verhältnisse

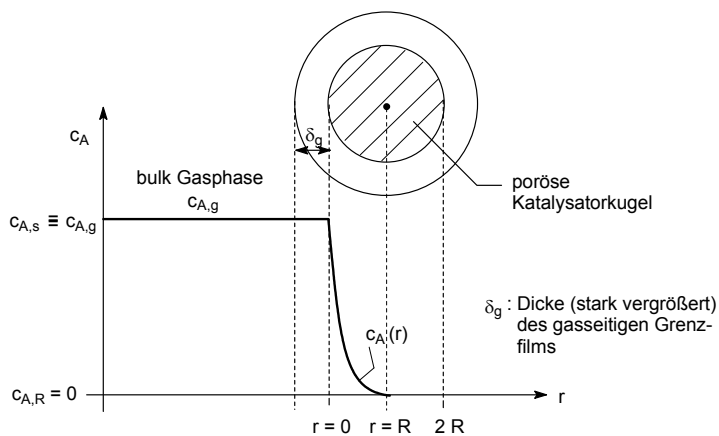


Abb. 1.18 Konzentrationsprofil  $c_A(r)$  des Eduktes A im Inneren einer porösen Katalysator - Kugel infolge eines Porendiffusionswiderstandes  $\varphi_{Ku} \rightarrow \infty$  ohne *äußere* Transportwiderstände bei *isothermen* Verhältnissen

- es wird eine stationäre Stoffmengenbilanz angenommen. Der *reaktionskinetische Ansatz* (Reaktionsgeschwindigkeitsgleichung) ist:

$$r_R(r) = (k/a_V) a_V c_A^n(r) \quad (1.3.8a)$$

$r_R(r)$  : RG; örtliche, d.h. ortsabhängige RG, hier mit Index R  
 $r$  : (hier) *radiale* Koordinate

$a_V \left[ \frac{m^2}{m^3} \right]$  : spezifische *innere* Oberfläche der Katalysator - Kugel

mit

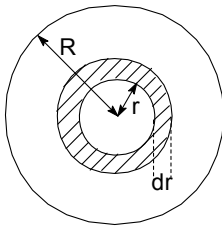
$$a_V \equiv A_{\text{innen}} / V_{\text{Pellet}} \quad (1.3.8b)$$

$A_{\text{innen}}$  : *innere* Oberfläche der Katalysator - Kugel

$V_{\text{Pellet}}$  : (äußeres) Volumen der Katalysator - Kugel mit dem Radius R

- die allgemeine *Stoffmengenbilanz* TC I – Gl. (4.0.2c), vereinfacht sich bei alleiniger Berücksichtigung des *Reaktionsterms*, des *Diffusionsterms* für *Kugel* -

Geometrie [Laplace - Operator ist  $\Delta(\ ) \equiv \frac{\partial^2(\ )}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial(\ )}{\partial r}$ ], zu:



$$\frac{\partial c_A}{\partial t} = v_A r_R + \underbrace{D_{A,eff} \frac{\partial^2 c_A}{\partial r^2} + \frac{2}{r} D_{A,eff} \frac{\partial c_A}{\partial r}}_{\dot{n}_{D,V} \text{ effektive Porendiffusionsgeschwindigkeit}} \quad (1.3.9a)$$

oder im *stationären* Zustand  $\left(\frac{\partial c_A}{\partial t} = 0\right)$  mit Gl. (1.3.8a):

$$(-v_A) (k/a_V) a_V c_A^n = D_{A,eff} \frac{d^2 c_A}{dr^2} + \frac{2}{r} D_{A,eff} \frac{dc_A}{dr} \quad (1.3.9b)$$

DGL (1.3.9b) wird *dimensionslos* gemacht mit den Größen R (Kugelradius) und  $c_{A,s}$  (Konzentration von Edukt an der *äußeren* Katalysatoroberfläche):

$$(-v_A) \underbrace{R^2 \frac{(k/a_V) a_V c_{A,s}^{n-1}}{D_{A,eff}}}_{\hookrightarrow \varphi_{Ku}^2} \frac{c_A^n}{c_{A,s}^n} = \frac{d^2(c_A/c_{A,s})}{d(r/R)^2} + \frac{2}{r/R} \frac{d(c_A/c_{A,s})}{d(r/R)} \quad (1.3.9c)$$

analog zu Gl. (1.3.2b) im Fall einer Einzelpore, wird der *Thiele - Modul*  $\varphi_{Ku}$  für eine *kugelförmige* Partikel definiert als:

$$\varphi_{Ku} \equiv \sqrt{\frac{r_R}{D_{A,eff} c_{A,s} / R^2}} \equiv \sqrt{Da_{II}} \quad (1.3.10a)$$

$D_{A,eff}$  : effektiver Porendiffusionskoeffizient in einer porösen Katalysatorkugel

oder durch Koeffizientenvergleich, mit DGL (1.3.9c):

$$\varphi_{Ku} \equiv R \sqrt{\frac{(k/a_V) a_V c_{A,s}^{n-1}}{D_{A,eff}}} \quad \text{Thiele - Modul für Kugel} \Rightarrow \text{für } n = 1: \varphi_{Ku} \neq f(c_{A,s}) \quad (1.3.10b)$$

- Zur Berechnung des Konzentrationsprofils  $c_A(r)$  im Inneren der porösen Katalysatorkugel, wird die DGL (1.3.9c) integriert mit den *Randbedingungen* analog Gln. (1.3.3a, b) der Einzelpore:

$$r/R = 0 \text{ (Kugeloberfläche)} : c_A(r=0) / c_{A,s} = 1 \quad (1.3.11a)$$

$$r/R = 1 \text{ (Kugelmittelpunkt)} : c_A(r=R) / c_{A,s} = c_{A,R} / c_{A,s} \text{ und}$$

$$\frac{d(c_A(r/R)/c_{A,s})}{d(r/R)} = 0 \quad (1.3.11b)$$

für eine Reaktion der Ordnung  $n = 1$  ergibt sich damit folgende Lösung der DGL (1.3.9c):

$$\frac{c_A(r)}{c_{A,s}} = \frac{\sinh[r/R \varphi_{Ku}]}{(r/R) \sinh[\varphi_{Ku}]} \quad (1.3.12)$$

- effektive RG  $r_{\text{eff}}$  der gesamten Katalysator - Kugel analog zu Gl. (1.3.5a) bei der Einzelpore wird die örtliche RG  $r_R(r)$  über das Volumen  $V_{Ku} = 4/3 \pi R^3$  der Katalysator - Kugel gemittelt:

$$V_{Ku}(r) = 4/3 \pi r^3 \Rightarrow dV_{Ku} = 4\pi r^2 dr$$

$$r_{R,\text{eff}} = \frac{1}{V_{Ku}} \int_{r=0}^R r_R(r) 4\pi r^2 dr \quad (1.3.13a)$$

für eine Reaktion mit  $n = 1$  folgt aus Gl. (1.3.13a) mit den Gln. (1.3.8a), (1.3.12):

$$r_{R,\text{eff}} = 3(k/a_V) a_V c_{A,s} \int_{r=0}^R \frac{\sinh[r/R \varphi_{Ku}]}{(r/R) \sinh(\varphi_{Ku})} \left(\frac{r}{R}\right)^2 d\left(\frac{r}{R}\right) \quad (1.3.13b)$$

oder nach Integration von Gl. (1.3.13b):

$$r_{R,\text{eff}} = \frac{3}{\varphi_{Ku}} \left( \frac{1}{\tanh(\varphi_{Ku})} - \frac{1}{\varphi_{Ku}} \right) (k/a_V) a_V c_{A,s} \quad (1.3.13c)$$

- Katalysatorwirkungsgrad  $\eta_{Ku}$  analog Gln. (1.3.6a, b) ist definiert:

- Definition 1:

$$\eta_{Ku} \equiv \frac{r_{R,\text{eff}}}{r_R} \quad (1.3.14a)$$

$r_{R,\text{eff}}$  : RG im Inneren des Katalysators, mit Porendiffusionswiderstand, Gl. (1.3.13c)

$r_R$  : RG für  $c_A(r) = c_{A,s}$ , an der äußeren Oberfläche des Katalysators ohne Porendiffusionswiderstand, ohne Stoffübergangswiderstand, Gl. (1.3.8c)

mit Gl. (1.3.8a)

$$r_R = (k/a_V) a_V c_{A,s}^n \quad (1.3.8c)$$

- Definition 2:

$f(\varphi_{Ku})k \equiv k_{\text{eff}}$ ; mit Gl. (1.3.8c) für  $n = 1$  und Gl. (1.3.13c)

$$\eta_{Ku} \equiv \frac{r_{R,\text{eff}}}{r_R} = \frac{f(\varphi_{Ku})(k/a_V) a_V c_{A,s}}{(k/a_V) a_V c_{A,s}} \equiv \frac{k_{\text{eff}}}{k} \quad (1.3.14b)$$

Mit Gl. (1.3.8c) und Gl. (1.3.13c) folgt aus Gl. (1.3.14a) für  $n = 1$ :

$$\eta_{Ku} = \frac{3}{\varphi_{Ku}} \left( \frac{1}{\tanh(\varphi_{Ku})} - \frac{1}{\varphi_{Ku}} \right) \quad (1.3.14c)$$

- Näherungen von Gl. (1.3.14c):
  - für  $\varphi_{Ku} < 0.3$  :  $\eta_{Ku} > 0.99$  (reaktionskinetisch kontrolliert) (1.3.14d)
  - für  $\varphi_{Ku} > 10$  :  $\eta_{Ku} \approx \frac{3}{\varphi_{Ku}}$  (porendiffusions kontrolliert) (1.3.14e)

- Diskussion der Beziehung Gl. (1.3.14c)
  - $\eta_{Ku}(\varphi_{Ku})$  nach Gl. (1.3.14b) ist in Abb. 1.19 dargestellt.
  - Im Folgenden soll diese Kurve – "ausführlich" – diskutiert werden

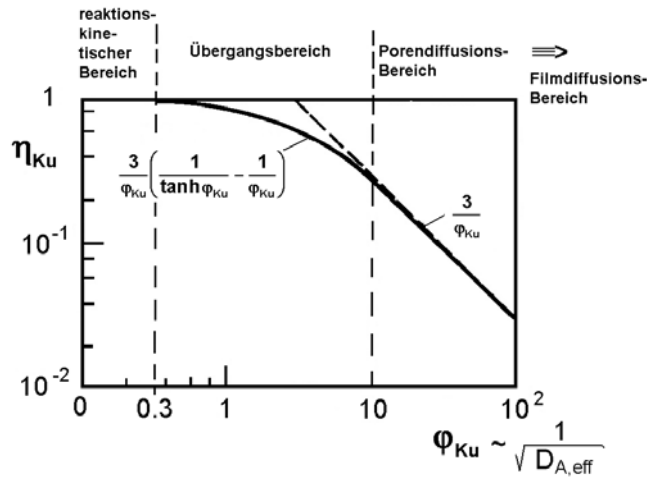


Abb. 1.19 Katalysatorwirkungsgrad  $\eta_{Ku}(\varphi_{Ku})$  in Abhängigkeit vom Thiele - Modul  $\varphi_{Ku}$  nach Gln. (1.3.14c, e) für einen kugelförmigen Katalysator

Grenzwerte

- :  $\varphi_{Ku} \rightarrow 0$  :  $\eta_{Ku} \sim 1 - \varphi_{Ku}^2 \approx 1$
- :  $\varphi_{Ku} \rightarrow \infty$  :  $\eta_{Ku} \sim \frac{1}{\varphi_{Ku}} \ll 1$

- reaktionskinetischer Bereich,  $\hat{=}$  Grenzfall 2:

$\dot{n}_{\beta,V} \gg r_R$ , d.h.  $\beta_g \rightarrow \infty$  bzw.  $\dot{n}_{\beta,V} \rightarrow \infty$

$\dot{n}_{\beta,V}$  : Stoffübergangsgeschwindigkeit

$r_R \ll \dot{n}_{D,V}$ , relativ langsame Reaktion

effektive Porendiffusionsgeschwindigkeit

$0 < \varphi_{Ku} < 0.3$  :  $0.95 < \eta_{Ku} < 1 \Rightarrow \eta_{Ku} \approx 1$   
 Konzentrationsprofile  $c_A(r)$  im Katalysator sind flach:

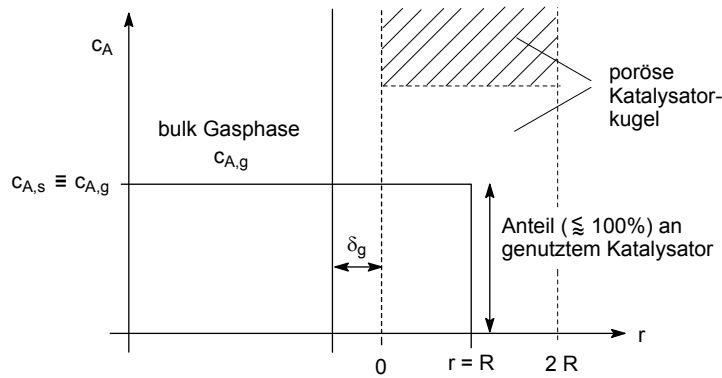


Abb. 1.20 Reaktionskinetischer Bereich bei relativ langsamer chemischer Reaktion

⇒ volle Ausnutzung des Katalysator - Pellets, d.h.  $\eta_{Ku} \approx 1$

⇒ aus Gl. (1.3.14a), (1.3.8c) folgt:

$$r_{\text{eff}} \equiv r_{R,\text{eff}} = r_R = (k/a_V) a_V c_{A,s}^n$$

oder infolge  $\beta_g \rightarrow \infty$  :  $c_{A,s} = c_{A,g}$  :

$$r_{\text{eff}} = (k/a_V) a_V c_{A,g}^n : \text{reaktionskinetischer Bereich} \quad (1.3.14f)$$

- Übergangsbereich:

$\dot{n}_{\beta,V} \gg r_R$ , d.h.  $\beta_g \rightarrow \infty$  bzw.  $\dot{n}_{\beta,V} \rightarrow \infty$

$r_R < \dot{n}_{D,V}$ , d.h. *mäßig langsame* chemische Reaktion

$$0.3 < \varphi_{Ku} < 3 \quad : \quad \eta_{Ku}^{\ddot{u}} = \frac{3}{\varphi_{Ku}} \left( \frac{1}{\tanh(\varphi_{Ku})} - \frac{1}{\varphi_{Ku}} \right) \quad [\text{Gl. (1.3.14c)}]$$

⇒ nach Gl. (1.3.14a) folgt:

$$r_{R,\text{eff}} = \eta_{Ku}^{\ddot{u}} r_R \quad \text{Übergangsbereich} \quad (1.3.14g)$$

- Porendiffusionsbereiche

▲ *Beginn* der Porendiffusion:

$\dot{n}_{\beta,V} \gg r_R$ , d.h.  $\beta_g \rightarrow \infty$  bzw.  $\dot{n}_{\beta,V} \rightarrow \infty$

$r_R > \dot{n}_{D,V}$ , d.h. *mäßig schnelle* Reaktion

$$3 < \varphi_{Ku} < 10$$

*beginnende* steile Konzentrationsprofile  $c_A(r)$  im porösen Katalysator:

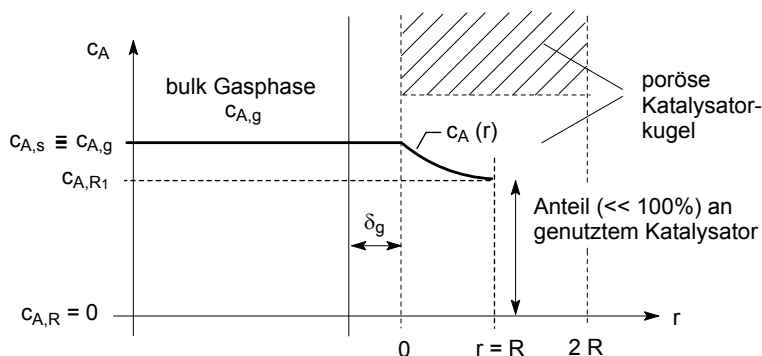


Abb. 1.21 Beginnende Porendiffusion bei *mäßig* schneller chemischer Reaktion  
⇒ nur noch *teilweise* Ausnutzung der inneren Oberfläche des Katalysator - Pellets

▲ **eigentliche Porendiffusion (Grenzfall 3):**

$$\dot{n}_{\beta,V} \gg r_R, \text{ d.h. } \beta_g \rightarrow \infty \text{ bzw. } \dot{n}_{\beta,V} \rightarrow \infty$$

$$\boxed{r_R \gg \dot{n}_{D,V}}, \text{ d.h. } \textit{schnelle bis sehr schnelle Reaktion}$$

$$\varphi_{Ku} > 10$$

sehr steile Konzentrationsprofile  $c_A(r)$  im Inneren des Katalysators bis  $c_A(r) \rightarrow 0$  erreicht ist:

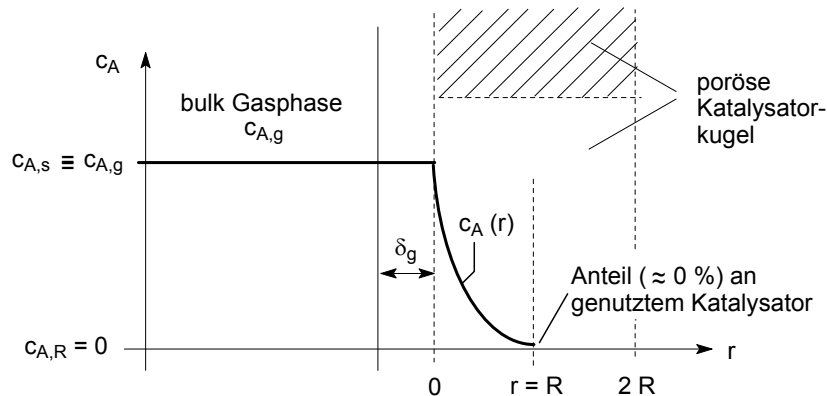


Abb. 1.22 Eigentliche Porendiffusion bei *schneller* bis *sehr schneller* chemischer Reaktion

⇒ (fast) keine Ausnutzung des Katalysator - Pellets:

$$\eta_{Ku}^{Podiff.} \approx \frac{3}{\varphi_{Ku}} = \frac{3}{R} \sqrt{\frac{D_{A,eff}}{(k/a_V)a_V c_{A,s}^{n-1}}} \quad [\text{Gl. (1.3.10b)}] \quad (1.3.14h)$$

⇒ mit Gl. (1.3.14a), (1.3.8c):

$$r_{R,eff} = \eta_{Ku}^{Podiff.} (k/a_V)a_V c_{A,s}^n$$

oder infolge  $\beta_g \rightarrow \infty$  :  $c_{A,s} = c_{A,g}$  :

$$r_{R,eff} = \frac{3}{R} \sqrt{D_{A,eff} (k/a_V)a_V} \sqrt{c_{A,g}^{n+1}} \quad \text{Porendiffusionsterm} \quad (1.3.14i)$$

- **Stoffübergangsbereich (Filmdiffusion):**

$$\boxed{r_R \gg \dot{n}_{D,V}}, \text{ d.h. } \textit{extrem schnelle (momentane) Reaktion}$$

$$r_R \gg \dot{n}_{\beta,V}, \text{ d.h. } \beta_g \textit{ endlich, } r_R \rightarrow \infty$$

$$\varphi_{Ku} \rightarrow \infty$$

steiles Konzentrationsprofil  $c_A(r)$ , das teilweise oder vollständig bereits im *äußeren* Grenzfilm vorliegt:

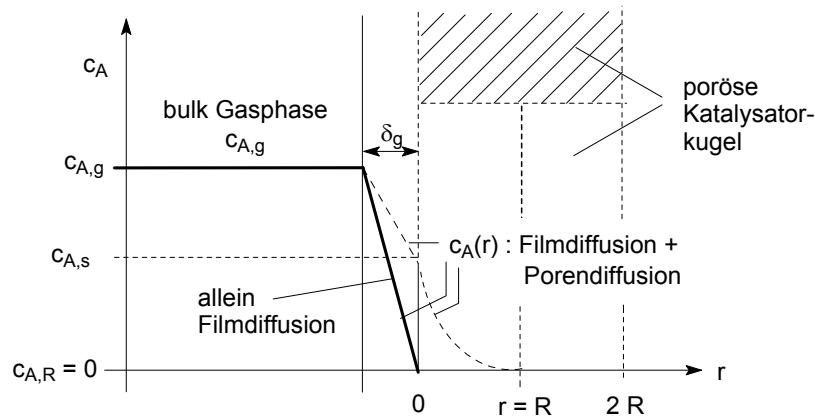


Abb. 1.23 Filmdiffusionsbereich bei momentaner Reaktion

⇒ höchstens noch *teilweise* Ausnutzung der *äußeren* Katalysatoroberfläche, d.h.  $\eta_{\text{ext}} \ll 1$  und praktisch *keine* Ausnutzung mehr der inneren Katalysatoroberfläche, d.h.  $\eta_{\text{Ku}}^{\text{Podiff.}} \rightarrow 0$ :

▲ für den Fall der *alleinigen Filmdiffusion*, d.h. bei  $\eta_{\text{Ku}}^{\text{Podiff.}} = 0$  und  $\eta_{\text{ext}} \neq 0$  berechnet sich die effektive RG  $r_{\text{eff}}$  nach Gl. (1.2.7a):

$$r_{\text{R,eff}} = \eta_{\text{ext}} (Da_{\text{II}}) r_{\text{R}}$$

oder für Reaktionen der Ordnung  $n = 1$  entsprechend Gl. (1.2.6e):

$$\eta_{\text{ext}} \sim \frac{1}{Da_{\text{II}}} \quad \text{für größere } Da_{\text{II}}, \text{ s. Abb. 1.7} \Rightarrow$$

$$r_{\text{R,eff}} \sim \beta_{\text{g}} a c_{\text{A,g}} \quad \text{analog Gl. (1.2.5c)} \quad (1.3.14j)$$

▲ für den (komplizierten) Fall der *Filmdiffusion*, d.h.  $\eta_{\text{ext}} \neq 0$  und der *Porendiffusion*, d.h.  $\eta_{\text{Ku}}^{\text{Podiff.}} \neq 0$  berechnet sich die *effektive RG*  $r_{\text{R,eff}}$  wie folgt:

nach Gl. (1.2.7a) ist (isotherm):

$$\eta_{\text{ext}} \equiv \frac{r_{\text{R,eff}}^{\text{ext}}}{r_{\text{R}}^{\text{ext}}(c_{\text{A,g}})} \quad (1.3.14k)$$

nach Gl. (1.3.14a) ist:

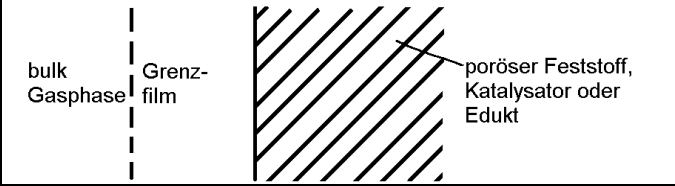
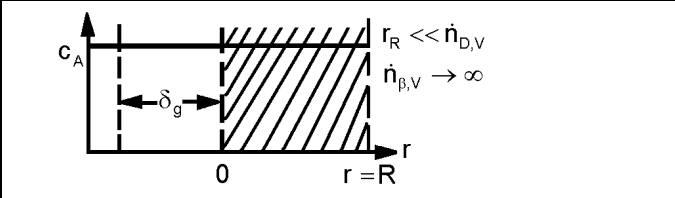
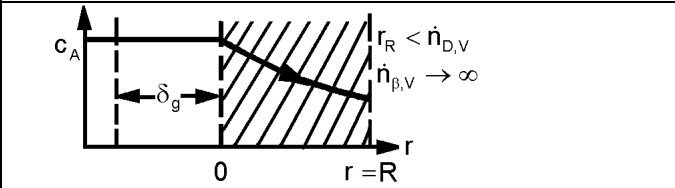
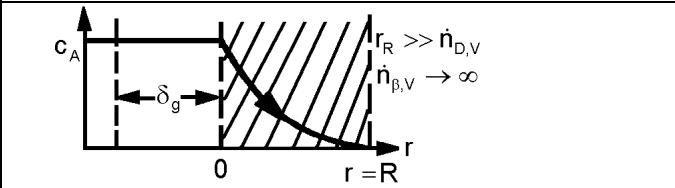
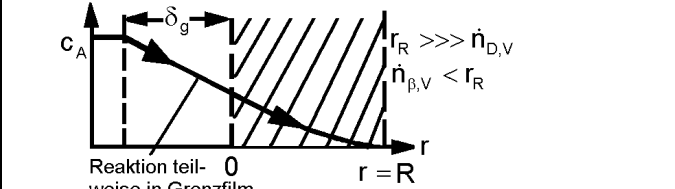
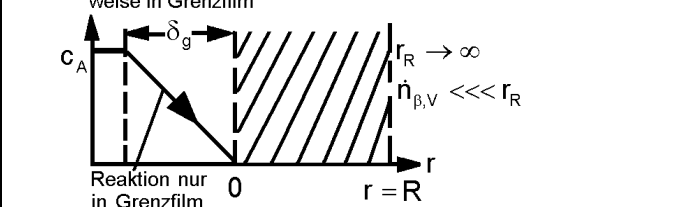
$$\eta_{\text{Ku}}^{\text{Podiff.}} \equiv \frac{r_{\text{R,eff}}}{r_{\text{R}}(c_{\text{A,s}})} \quad (1.3.14l)$$

infolge

$r_{\text{R,eff}}^{\text{ext}} \equiv r_{\text{R}}^{\text{ext}}(c_{\text{A,s}})$  und  $r_{\text{R}}^{\text{ext}} = k c_{\text{A,g}}^n$  folgt aus Gln. (1.3.14k, l):

$$r_{\text{R,eff}} = \eta_{\text{Ku}}^{\text{Podiff.}} \eta_{\text{ext}} r_{\text{R}}^{\text{ext}} = \eta_{\text{Ku}}^{\text{Podiff.}} \eta_{\text{ext}} k c_{\text{A,g}}^n \quad (1.3.14m)$$

*Film- und Porendiffusion*

Konzentrationsprofile	Bereiche	Besondere Kennzeichen
		$r_R$ : Reaktionsgeschwindigkeit $\dot{n}_{D,V}$ : Diffusionsgeschwindigkeit $\dot{n}_{\beta,V}$ : Stoffübergangsgeschwindigkeit bei $r = R$ : äußere Oberfläche des porösen Katalysators
	reaktionskinetisches Gebiet	<ul style="list-style-type: none"> <li>- kein Konzentrationsprofil im Korn (poröser Katalysator)</li> <li>- Reaktionsablauf hängt nur von der</li> </ul>
	Übergangsbereich	Konzentration und der Temperatur im Kern der Gasströmung ab (in bulk Phase)
	<i>inneres</i> Diffusionsgebiet ( <i>Porendiffusion</i> )	<ul style="list-style-type: none"> <li>- <i>scheinbare</i> Aktivierungsenergie (<math>\rightarrow</math> Kap. 1.5.1) entspricht ungefähr der Hälfte der tatsächlichen Aktivierungsenergie</li> <li>- Konzentration sinkt im Kornzentrum auf Null ab</li> <li>- Reaktionsgeschwindigkeit hängt zusätzlich von <math>R</math>, d.h. von der <i>Korngröße</i> <math>d_K = 2R</math> [Gl. (1.3.14i)] ab</li> </ul>
 <p>Reaktion teilweise in Grenzfilm</p>	Übergangsbereich	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Reaktionsgeschwindigkeit [Gl. (1.3.14j)] ist zusätzlich von <i>Strömungsgeschwindigkeit</i> und <i>Korngröße</i> abhängig</li> </ul>
 <p>Reaktion nur in Grenzfilm</p>	<i>äußeres</i> Diffusionsgebiet ( <i>Filmdiffusion</i> )	<ul style="list-style-type: none"> <li>- nur sehr geringe Temperaturabhängigkeit, da die Temperaturabhängigkeit <math>\beta(T)</math> gering</li> <li>- Konzentrationseinfluss ist stets von 1. Ordnung [Gl.1.3.14j]</li> <li>- Katalysatoraktivität ohne Einfluss, da <math>r_R \rightarrow \infty</math> bzw. <math>c_{A,g} \rightarrow 0</math></li> </ul>

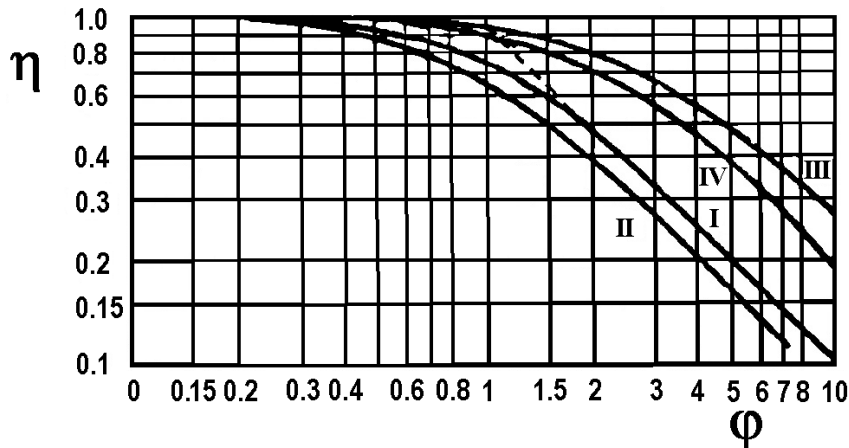
Tab. 1.4 Zusammenwirken von Reaktion mit *inneren* und *äußeren* Stofftransportvorgängen im isothermen Fall: Konzentrationsprofile  $c_A(r)$  und Charakteristika bei Fluid / Feststoffreaktionen (z.B. *heterogene* Gas / Feststoff - Katalyse)

- *modifizierter Thiele* - Modul  $\psi$

die mit den *bisher* definierten *Thielemoduli*  $\varphi_{Po}$ ,  $\varphi_{Ku}$  nach den Gln. (1.3.2a), (1.3.10b) berechneten Wirkungsgrade  $\eta_{Po}(\varphi)$ ,  $\eta_{Ku}(\varphi_{Ku})$  nach den Gln. (1.3.6c), (1.3.14b) sind noch abhängig von der *Katalysatorgeometrie* sowie von der *Reaktionsordnung n* ( $\rightarrow$  Abb. 1.24):

$\Rightarrow$  angestrebt wird die *Definition* eines *modifizierten Thiele* - Moduls  $\psi$  derart, dass  $\eta(\psi)$  *weitgehend unabhängig* von Katalysatorgeometrie und  $n$  wird

- *Ergebnis: Erweiterung* von Gl. (1.3.10b)



für  $n=1$   
bei  $d_{Ku} = d_{Pl} = d_{Zyl}$

}	$\eta_{Ku}$	am größten
}	$\eta_{Pl}$	am kleinsten
}	$\eta_{Zyl}$	max. $2\eta_{Pl}$

Abb. 1.24 Katalysatorwirkungsgrad  $\eta(\varphi)$  in Abhängigkeit vom *Thiele* - Modul  $\varphi$  für *unterschiedliche Katalysatorgeometrien* und *verschiedenen Reaktionsordnungen n*:

$\eta_{Pl}(\varphi_{Pl})$	Kurve I	plattenförmiger (Index Pl) Katalysator,	Reaktion mit $n = 1$
$\eta_{Pl}(\varphi_{Pl})$	Kurve II	plattenförmiger Katalysator,	Reaktion mit $n = 2$
$\eta_{Ku}(\varphi_{Ku})$	Kurve III	kugelförmiger Katalysator,	Reaktion mit $n = 1$
$\eta_{Zyl}(\varphi_{Zyl})$	Kurve IV	zylinderförmiger Katalysator,	Reaktion mit $n = 1$

*Aris* (1957) : Einführung einer *charakteristischen Länge l*:

$$l \equiv \frac{V_{Pe}}{A_{Pe}} \quad (1.3.15a)$$

$V_{Pe}$  : Volumen des Katalysator - Pellets  
 $A_{Pe}$  : *äußere* Oberfläche des Katalysator - Pellets

mit der Länge  $l$  erzielt man eine *weitgehende Unabhängigkeit* von der *Katalysatorgeometrie*

*Fromment, Bischoff* (1979) : Einführung eines *Korrekturfaktors*  $a_2$  unter der Wurzel in Gl. (1.3.10b):

$$a_2 \equiv \frac{n+1}{2} \quad (1.3.15b)$$

mit  $a_2$  erreicht man eine *weitgehende Unabhängigkeit* von der *Reaktionsordnung n*

Gln. (1.3.15a, b) in Gl. (1.3.10b) führt zu dem modifizierten *Thiele* - Modul  $\psi$ :

$$\psi \equiv \frac{V_{\text{Pe}}}{A_{\text{Pe}}} \sqrt{\frac{n+1}{2} \frac{(k/a_v) a_v c_{A,s}^{n-1}}{D_{A,\text{eff}}}} \quad (1.3.16a)$$

oder mit der Konzentration  $c_{A,s}$  des *Eduktes A an der äußeren* Katalysatoroberfläche und der RG - Konstanten  $k$  ohne Beeinflussung durch Porendiffusion

$$\psi \equiv \frac{V_{\text{Pe}}}{A_{\text{Pe}}} \sqrt{\frac{n+1}{2} \frac{k c_{A,s}^{n-1}}{D_{A,\text{eff}}}} \quad \text{für } n > -1 \quad (1.3.16b)$$

$\Rightarrow \eta = f(\psi) \rightarrow \text{Abb. 1.25}$

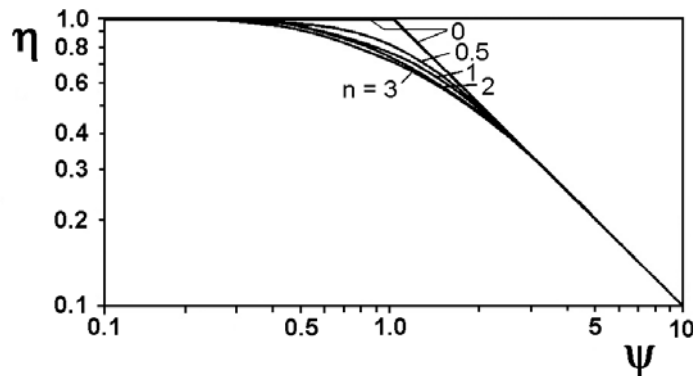


Abb. 1.25 Katalysatorwirkungsgrad  $\eta$  in Abhängigkeit vom *modifizierten Thiele* - Modul  $\psi$  nach Gln. (1.3.16) für die Reaktionsordnungen  $n = 0, 0.5, 1, 2, 3$

*Bemerkungen zu Abb. 1.25:*

- für alle  $n > 0$  : gute Übereinstimmung der Kurven  $\eta(\psi)$
- für  $n = 0$  : *größere* Abweichungen bei kleinen  $\psi$   
*Erklärung:* infolge  $r_R \neq f(c_A)$  bei  $n = 0$ , ist  $\eta$  bei kleinen  $\psi$  auch dann noch  $\eta \approx 1$ , wenn bereits sehr geringe Konzentrationen  $c_{A,g}$  bzw.  $c_{A,s}$  im Inneren des Pellets vorliegen, sofern die Konzentrationsprofile noch bis ins Zentrum des Pellets reichen

● Katalysatorwirkungsgrade  $\eta > 1$  und Mehrkomponentendiffusion im Pellet

- *Potenzansätze* für  $r = f(c_i)$  mit  $n \geq 0$  :  $\eta \leq 1$
- *Potenzansätze* für  $r = f(c_i)$  mit  $n < 0$  :  $\eta > 1$  möglich \*
- *hyperbolische Ansätze* für  $r = f(c_i)$  mit  $n$  :  $\eta > 1$  möglich \*

\* wenn die *Abnahme* der Eduktkonzentration  $c_A$  im Verlauf der Reaktion zu einer *Erhöhung* der RG  $r_R$  führt

$$r_R \sim \frac{1}{c_A^n}$$

$\rightarrow$  Satterfield (1977)

■ Experimentelle Ermittlung von  $\eta_{Ku}$

die nicht durch Porendiffusion beeinflusste Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten  $k$  bzw.  $k/a_v$  sind *nicht* messbar, d.h. auch die zugehörige RG  $r_R$  nach Gl. (1.3.8c) ist *nicht* messbar.

Aus Gl. (1.3.14a) und (1.3.8c) folgt:

$$\begin{array}{l} r_{R,\text{eff}} \\ \text{messbar} \end{array} = \begin{array}{l} \eta_{\text{Ku}} r_R \\ \text{nicht messbar} \end{array} = \eta_{\text{Ku}} (k/a_V) a_V c_{A,s}^n \quad (1.3.17)$$

⇒  $\eta$  ist darzustellen in Abhängigkeit einer messbaren Größe, analog Gl. (1.2.10b) bei der Berechnung von  $\eta_{\text{ext}}$

- für einfache Reaktionen ist die gesuchte, *messbare* Größe der Weisz - Modul  $\psi'$ :  
 $\psi' \equiv \eta_{\text{Ku}} \psi^2$  (1.3.18a)

mit Gln. (1.3.16a), (1.3.17) folgt:

$$\psi' = \left( \frac{V_{\text{Pe}}}{A_{\text{Pe}}} \right)^2 \frac{n+1}{2} \frac{r_{R,\text{eff}}}{D_{A,\text{eff}} c_{A,s}} \quad (1.3.18b)$$

In Gl. (1.3.18b) können alle Größen, d.h.  $V_{\text{Pe}}$ ,  $A_{\text{Pe}}$ ,  $n$ ,  $r_{\text{eff}}$ ,  $D_{A,\text{eff}}$  und  $c_{A,s} = c_{A,g}$  [nur für  $\beta_g \rightarrow \infty$ ] gemessen werden oder sind bekannt

⇒ damit lässt sich  $\psi'$  bestimmen

⇒ wenn  $\eta_{\text{Ku}} = f(\psi')$  bekannt, dann lässt sich hieraus  $\eta_{\text{Ku}}$  für ein bekanntes  $\psi'$  ermitteln

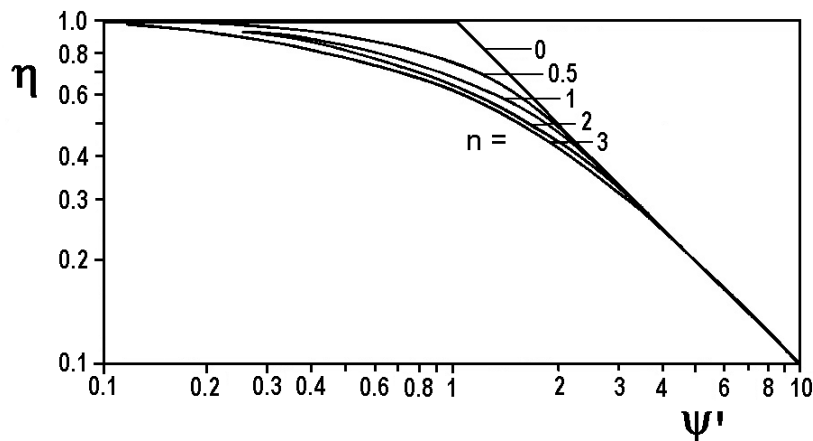


Abb. 1.26 Ermittlung des Katalysatorwirkungsgrades  $\eta$  aus dem messbaren Weisz - Modul  $\psi'$  (→ *Froment, Bischoff* (1979))

- für Reaktionen mit hyperbolischen Geschwindigkeitsansätzen  $r = f(c_i)$ :  
 → *Satterfield* (1977)
- großes Problem:  
 Verwenden komplizierter reaktionskinetischer Ansätze (die in der Praxis häufig vorliegen) und gleichzeitig einen konstanten sowie für alle Komponenten  $i = A, B, \dots$  gleichen Diffusionskoeffizienten  $D_{A,\text{eff}}$  (→ Gl. (1.3.16a)) einsetzen: ⇒  
 für die Praxis wenig hilfreich: es können verwirrende Ergebnisse erhalten werden

### 1.3.2. Zusammenwirken von Reaktion mit Porendiffusion und Wärmeleitung im porösen Katalysator

- bei stark exothermen bzw. endothermen Reaktionen treten bei Transportlimitierung im Inneren des Katalysator - Pellets u. U. sowohl Konzentrations- als auch Temperaturprofile auf:

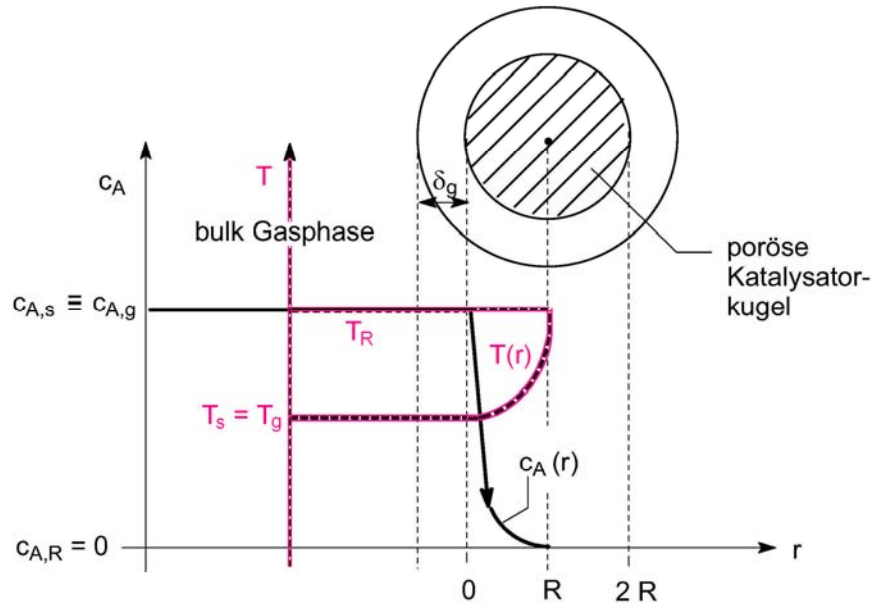


Abb. 1.27 Konzentrations- und Temperaturprofile (d.h. Porendiffusions- und Wärmeleitungswiderstände mit  $\varphi'_{Ku} \rightarrow \infty$ ) im Inneren einer porösen Katalysatorkugel exotherme Reaktion ohne äußere Transporthemmung im Grenzfilm der Dicke  $\delta_g$  d.h. gaseitiger Wärmetransportwiderstand  $\ll$  innerer Wärmetransportwiderstand im porösen Katalysator - Pellet

- Simultane Lösung der Stoffmengen- und Wärmebilanz am Beispiel eines kugelförmigen Katalysator - Pellets für den nicht - isothermen Fall, d.h. mit  $k(T) = k_{\infty} e^{-E_A/RT}$  (TC I - 3.1.35a)

für die *Stoffmengenbilanz* nach Gl. (1.3.9b) gilt, wenn Gl. (TC I – 3.1.35a) berücksichtigt wird (für  $i = A$ ):

$$(-v_A) \underbrace{(k(T)/a_V)}_{r_R(T, c_A)} a_V c_A^n = D_{A,eff} \frac{d^2 c_A}{d r^2} + \frac{2}{r} D_{A,eff} \frac{d c_A}{d r} \quad (1.3.19)$$

für die *Wärmebilanz* nach Gl. (2.4.1) folgt, wenn allein der Reaktionsterm und der Wärmeleitungsterm für Kugelgeometrie berücksichtigt werden:

$$\frac{\partial (\rho c_P T)}{\partial t} = r_R (-\Delta \tilde{h}_R) + \lambda_{eff} \frac{\partial^2 T}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \lambda_{eff} \frac{\partial T}{\partial r} \quad (1.3.20a)$$

oder im stationären Fall mit  $r_R$  nach Gl. (1.3.8a):

$$\underbrace{(k(T)/a_V) a_V c_A^n}_{r_R(T, c_A)} (-\Delta \tilde{h}_R) = -\lambda_{eff} \frac{d^2 T}{d r^2} - \frac{2}{r} \lambda_{eff} \frac{d T}{d r} \quad (1.3.20b)$$

$$\underbrace{\hspace{10em}}_{r_R(T, c_A)}$$

Eliminieren von  $r_R(T, c_A)$  in den Gln. (1.3.19), (1.3.20b) ergibt:

$$\frac{-\lambda_{\text{eff}}}{(-\Delta\tilde{h}_R)} \frac{d^2T}{dr^2} - \frac{\lambda_{\text{eff}}}{(-\Delta\tilde{h}_R)} \frac{2}{r} \frac{dT}{dr} = \frac{D_{A,\text{eff}}}{(-v_A)} \frac{d^2c_A}{dr^2} + \frac{D_{A,\text{eff}}}{(-v_A)} \frac{2}{r} \frac{dc_A}{dr} \quad (1.3.21)$$

- Durch zweimalige Integration von Gl. (1.3.21) resultiert ein Zusammenhang zwischen der Temperatur  $T(r)$  und der Konzentration  $c_A(r)$  am gleichen Ort im Inneren der Katalysatorkugel:

$$T(r) - T_s = \frac{D_{A,\text{eff}} (-\Delta\tilde{h}_R)}{(-v_A) \lambda_{\text{eff}}} (c_{A,s} - c_A(r)) \quad (1.3.22)$$

Bedeutung von Gl. (1.3.22):

- mit Gl. (1.3.22) ist es möglich das Temperaturprofil  $T(r)$  oder das Konzentrationsprofil  $c_A(r)$  in Gl. (1.3.21) oder (1.3.19) zu eliminieren  $\Rightarrow$

Zur Berechnung von  $c_A(r)$  oder  $T(r)$  ist also allein die Lösung *einer* der DGL's (1.3.21) bzw. (1.3.19) erforderlich

- Berechnung der *maximalen* Temperaturdifferenz  $(T - T_s)_{\text{max}}$ , die sich im Inneren des Katalysators einstellt wenn  $c_A(r) \rightarrow 0$  geht:

aus Gl. (1.3.22) folgt dann ( $v_A = -1$ ):

$$\frac{(T - T_s)_{\text{max}}}{T_s} = \frac{(-\Delta\tilde{h}_R) D_{A,\text{eff}} c_{A,s}}{\lambda_{\text{eff}} T_s} \equiv \beta'_{P,W} \quad (1.3.23)$$

$\beta'_{P,W}$  : Prater - Zahl, wenn Wärmeleitwiderstände im Inneren (Index ') des Katalysators auftreten

- Katalysatorwirkungsgrad  $\eta_{Ku}$  ( $\varphi_{Ku}$ ) in Abhängigkeit vom *Thiele* - Modul  $\varphi'_{Ku}$  für *nicht* - isotherme Verhältnisse völlig analog, wie in Kap. 1.3.1 für den isothermen Fall gezeigt:  
durch Lösen der DGL's (1.3.21) und (1.3.19)

man erhält:

$$\eta'_{Ku} \equiv \frac{r_{R,\text{eff}}}{r_R(T_s, c_{A,s})} = \frac{\text{effektive RG im Inneren des Kat. mit Porendiffusionswiderstand und Wärmeleitwiderstand}}{\text{RG an äußerer Katalysatoroberfläche ohne Transportwiderstand}} \quad (1.3.24)$$

$$\varphi'_{Ku} \equiv R \sqrt{\frac{(k_\infty / a_v) a_v c_{A,s}^{n-1} \exp\left(-\frac{E_A}{RT_s}\right)}{D_{A,\text{eff}}}} \quad (1.3.25a)$$

Weisz, Hicks (1962): Berechnung von  $\eta'_{Ku}$  als  $f(\varphi'_{Ku}, \beta'_{P,W}, E_A / (RT_s))$

$$\text{Arh}_s \equiv \frac{E_A}{RT_s} \quad (1.3.25b)$$

für eine Reaktion (exotherm) der Ordnung  $n = 1$  (Abb. 1.28)

aus Gln. (1.3.22), (1.3.23) folgt:

$$\frac{T(r)}{T_s} = \frac{1 + \beta'_{P,W}}{(-v_A) \left[1 - (c_A(r)/c_{A,s})\right]} \quad (1.3.26)$$

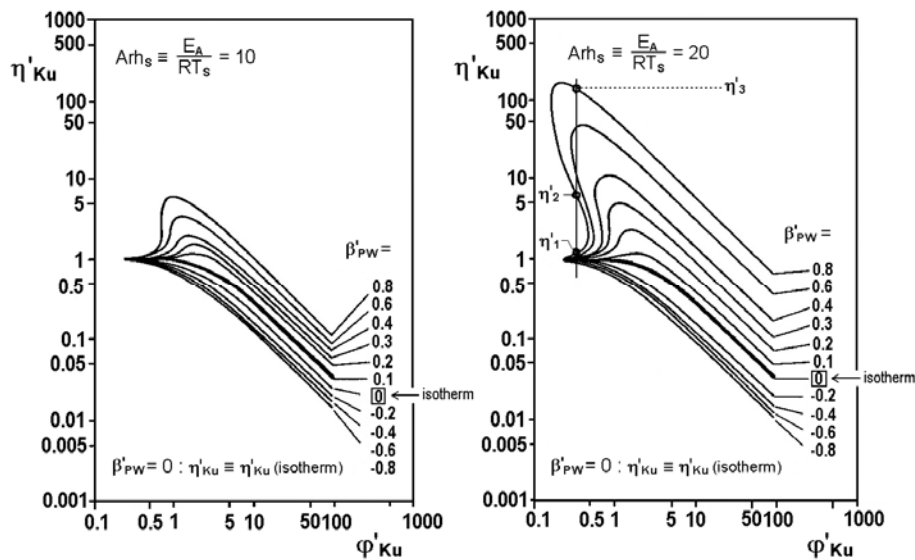


Abb. 1.28 Katalysatorwirkungsgrade  $\eta'_{Ku} = f(\phi'_{Ku}, \beta'_{P,W}, Arh_s)$  bei nicht - isothermen Verhältnissen in Abhängigkeit vom *Thiele* - Modul  $\phi'_{Ku}$  bei verschiedenen *Prater* - Zahlen  $\beta'_{P,W}$  für zwei verschiedene *Arrhenius* - Zahlen  $Arh_s$  im Falle einer exothermen Reaktion mit  $n = 1$

• Bemerkungen:

- bei *exothermen* Reaktionen für  $\beta'_{P,W} > 0$  :  $\eta'_{Ku} > 1$  (1.3.27a)  
nach Gl. (1.3.23), ( $\rightarrow$  Abb. 1.28)

Erklärung: der Wärmeleitwiderstand  $1/\lambda_{eff}$  bewirkt einen Anstieg der Reaktionstemperatur  $T$  im Inneren des Katalysators infolge  $r_{eff} \sim k(T)$

nach Gl. (1.3.13c) nimmt  $r_{eff}$  stärker zu als ab infolge des Porendiffusionswiderstands durch die Eduktkonzentrationsabnahme im Inneren des Katalysators

$\Rightarrow r_{eff}$  im Katalysator - Inneren  $>$   $r$  an der äußeren Katalysatoroberfläche, d.h.  $\eta'_{Ku} > 1$  nach Gl. (1.3.24).

Nach Gl. (1.3.26) ist für die Bedingungen (1.3.27a):

$$\frac{T(r)}{T_s} > 1, \text{ d.h. } T(r) > T_s$$

- bei *endothermen* Reaktionen für  $\beta'_{P,W} < 0$  :  $\eta'_{Ku} < 1$   
infolge  $T(r) < T_s$  nach Gl. (1.3.26), d.h. Temperaturabfall ins Innere des Katalysators bewirkt wegen  $r_{eff} \sim k(T)$  eine Abnahme von  $r_{eff}(T)$   
 $\Rightarrow \eta'_{Ku}$  (nicht - isotherm)  $<$   $\eta_{Ku}$  (isotherm)
- aus Gl. (1.3.23) folgt:

$$\blacktriangle \beta'_{P,W} = 0 \quad \text{wenn} \quad \frac{(-\Delta\tilde{h}_R) D_{A,eff} c_{A,s}}{\lambda_{eff} T_s} \rightarrow 0$$

$$\text{wenn } \lambda_{eff} / (-\Delta\tilde{h}_R c_{A,s} / T_s) \gg D_{A,eff} \text{ und / oder } \Delta\tilde{h}_R \rightarrow 0$$

dann  $T(r) = T_s$  nach Gl. (1.3.26), d.h. isothermer Reaktionsverlauf, kein Temperaturprofil  $T(r)$  im Katalysator - Inneren

$\Rightarrow \eta'_{Ku} \neq f(Arh_s)$

$$\blacktriangle \beta'_{P,W} \text{ um so größer, je größer } \frac{D_{A,eff}}{\lambda_{eff} / (-\Delta\tilde{h}_R c_{A,s} / T_s)}, \text{ d.h. je größer } D_{A,eff} \text{ und je kleiner } \lambda_{eff} \text{ im Katalysator,}$$

d.h. umso größer  $\eta'_{Ku}$

▲ Mehrfachzustände (*multiple* Zustände, *Instabilitäten*) im Katalysator  
aus Abb. 1.28 folgt:

für  $\beta'_{P,W} \geq 0.4$  innerhalb eines begrenzten  $\phi'_{Ku}$  - Bereichs ( $\phi'_{Ku} \leq 1$ ) findet man:

für ein  $\phi'_{Ku} = \text{const.}$  bis zu 3  $\eta'_{Ku}$  - Werte  $\eta'_1, \eta'_2, \eta'_3$  ( $\rightarrow$  rechtes Teilbild von Abb. 1.28)

bei  $n = 1$  und  $T_s = \text{const.}$  (d.h.  $Arh_s = \text{const.}$ ) lautet die Bedingung für multiple Zustände:

$$\beta'_{P,W} Arh_s \geq 5$$

Weisz und Hicks (1962) haben gezeigt:

$\eta'_1, \eta'_3$  : entsprechen *stabilen* Zuständen im Katalysator und können so also realisiert werden für ein bestimmtes  $\phi'_{Ku}$

$\eta'_2$  : entspricht einem *instabilen* Zustand im Katalysator (*Katalysator - Instabilität*)

bei technisch interessanten Reaktionen ist jedoch meist:

$0.1 < \beta'_{P,W} < 0.3 \Rightarrow$  Katalysator - Instabilitäten sind zu vernachlässigen

- typische Werte für  $\varphi'_{Ku}$ ,  $\beta'_{P,W}$  und  $Arh_s$  für einige ausgewählte Reaktionen nach Hlavacek et al. (1969): → Tab. 1.5
- Bemerkungen:
  - bei Verwendung der Zahlenwerte in Tab. 1.5 resultiert für Reaktionen mit  $n = 1$ : ausgeprägte Temperaturprofile im porösen Katalysator können i. A. vernachlässigt werden;  $\eta'_{Ku} > 1$  : treten selten auf, da *meist*  $\beta'_{P,W} \rightarrow 0$

Reaktion	Gl.(1.3.25a) $\varphi'_{Ku}$	Gl.(1.3.23) $\beta'_{P,W}$	Gl.(1.3.25b) $Arh_s$
NH <sub>3</sub> -Synthese	1.2	0.000061	29.4
Synthese höherer Alkohole aus CO und H <sub>2</sub>	–	0.00085	28.4
Oxidation von CH <sub>3</sub> OH zu CH <sub>2</sub> O	1.1	0.0109	16.0
Synthese von Vinylchlorid aus Acetylen und HCl	0.27	0.25	6.5
Ethylenhydrierung	0.2–2.8	0.066	23–27
Oxidation von H <sub>2</sub>	0.8–2.0	0.10	6.7–7.5
Oxidation von Ethylen zu Ethylendioxid	0.08	0.13	13.4
N <sub>2</sub> O-Zerfall	1–5	0.64	22.0
Benzolhydrierung	0.05–1.9	0.12	14–16
Oxidation von SO <sub>2</sub>	0.9	0.012	14.8

Tab. 1.5 Thiele - Moduli  $\varphi'_{Ku}$ , Prater - Zahlen  $\beta'_{P,W}$  sowie Arrheniuszahlen  $Arh_s$  für einige technische exotherme, heterogen katalysierte Gasreaktionen

- Satterfield (1977):  
 $\eta'_{Ku} = f(\varphi'_{Ku})$  : für Reaktionen mit  $n \neq 1$  sowie für (hyperbolische) Geschwindigkeitsansätze nach Hougen / Watson

## 1.4 Simultane innere sowie äußere Transportvorgänge

Im Folgenden werden sowohl ein Porendiffusionswiderstand und ein Wärmeleitwiderstand im Inneren als auch zusätzlich äußere Stoff- und Wärmeübergangswiderstände eines kugelförmigen Katalysatorteilchens betrachtet, die alle simultan (gleichzeitig) ablaufen.

### 1.4.1 Zusammenwirken von Reaktion mit *isothermer* Porendiffusion sowie *äußerem* Stoffübergang

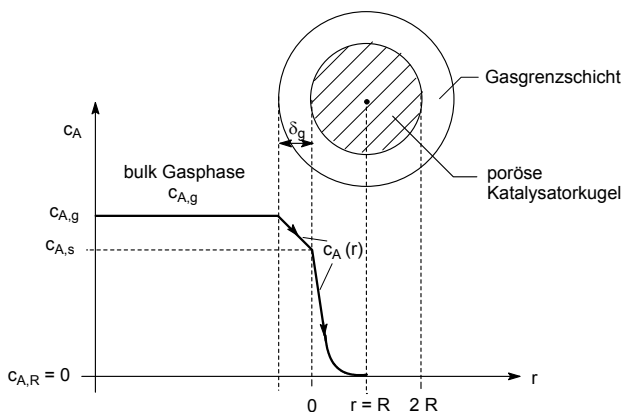


Abb. 1.29 Konzentrationsprofile  $c_A(r)$  des Eduktes A innerhalb der Gasgrenzschicht sowie innerhalb der porösen kugelförmigen Katalysatorkugel beim Zusammenwirken von äußerem Stoffübergangswiderstand ( $1/\beta_g \rightarrow \infty$  bzw.  $\beta_g \rightarrow 0$ ) sowie mit innerem Porendiffusionswiderstand  $1/D_{A,eff} \sim \varphi_{Ku}^2 \rightarrow \infty$  bzw.  $D_{A,eff} \rightarrow 0$  im *isothermen* Fall

■ Berechnung des Gesamtporennutzungsgrades / Gesamtkatalysatorwirkungsgrades

$\eta_{Ku,ges}$  (isotherm)

- *Weg 1*: Lösung der DGL (1.3.9b) für eine *porendiffusionsbestimmte* isotherme Reaktion ( $\rightarrow$  Kap. 1.3.1)

bei Vorliegen eines zusätzlichen Stoffübergangswiderstandes ( $1/\beta_g \rightarrow \infty$  bzw.  $\beta_g \rightarrow 0$ ) ist infolge  $c_{A,g} > c_{A,s}$ , d.h.  $c_{A,s} \neq c_{A,g}$  die Konzentration  $c_{A,s}$  an der äußeren Katalysatoroberfläche *weder vorgegeben noch bekannt*:

$\Rightarrow$  zur Lösung der DGL (1.3.9b) muss daher an  $r = 0$ , also an der Oberfläche der Katalysatorkugel eine *neue Randbedingung* aufgestellt werden:

$$\underbrace{\beta_g (c_{A,g} - c_{A,s})}_{\dot{n}_\beta / A} = \underbrace{-D_{A,eff} \frac{dc_A}{dr}}_{-\dot{n}_D / A}, \quad \text{für } r = 0 \quad (1.4.1)$$

- Bedeutung von DGL (1.4.1):

im stationären Zustand gilt an der äußeren Katalysatoroberfläche: ( $r = 0$ )

der durch den Gas - Grenzfilm hindurchtretende Stoffmengenstrom  $\dot{n}_\beta / A$  ist gleich

(betragsmäßig) dem an der Stelle  $r = 0$  einsetzenden Diffusions -

Stoffmengenstrom  $\dot{n}_D / A$ :

$$\dot{n}_\beta / A = (\dot{n}_D / A)_{r=0}$$

mit der Randbedingung (1.4.1) kann die DGL (1.3.9b) gelöst werden, woraus sich  $\eta_{Ku,ges}$  berechnen lässt

- ▲ die Berücksichtigung des Stoffübergangs erfolgt also über die Randbedingung Gl. (1.4.1).

Die Formulierung einer DGL aus der allgemeinen Stoffmengenbilanz mit den drei Termen Reaktion, Diffusion *und Stoffübergang* ist also hier nicht erforderlich

- *Weg 2*: DGL (1.2.1a) für eine *stoffübergangsbestimmte*, isotherme Reaktion  
Die Porendiffusion wird durch den Katalysatorwirkungsgrad  $\eta_{Ku}$  nach Gln. (1.3.14a), (1.3.8c) berücksichtigt:

aus den Gln. (1.2.1b) und (1.3.14a), (1.3.8c) folgt eine

Bestimmungsgleichung für die unbekannte Konzentration  $c_{A,s}$ , wenn  $n = 1$  gilt:

$$(-v_A) r_{eff} = \eta_{Ku} r_R = \eta_{Ku} (k/a_V) a_V c_{A,s} = \beta_g a (c_{A,g} - c_{A,s}) \quad (1.4.2a)$$

mit der spezifischen, *äußeren* Oberfläche einer Katalysatorkugel (Radius R):

$$a \equiv \frac{A_{Ku}}{V_{Ku}} = \frac{4\pi R^2}{4/3\pi R^3} = \frac{3}{R} \quad (1.4.2b)$$

aus den Gln. (1.4.2a, b) folgt für die unbekannte Konzentration  $c_{A,s}$ :

$$c_{A,s} = \frac{1}{\frac{\eta_{Ku} (k/a_V) a_V R}{3\beta_g} + 1} c_{A,g} \quad (1.4.2c)$$

setzt man Gl. (1.4.2c) in Gl. (1.4.2a) ein, dann folgt für  $r_{eff}$ :

$$(-v_A) r_{eff} = \frac{1}{\frac{R}{3\beta_g} + \frac{1}{\eta_{Ku} (k/a_V) a_V}} c_{A,g} \quad (1.4.3)$$

- **Gesamtkatalysatorwirkungsgrad**  $\eta_{Ku,ges}$ :

$$\eta_{Ku,ges} \equiv \frac{r_{R,eff}}{r_R} \quad (1.4.4a)$$

$r_{R,eff}$  effektive Reaktionsgeschwindigkeit nach Gl. (1.4.3) mit innerer *und* äußerer Transporthemmung

$r_R$  Reaktionsgeschwindigkeit nach Gl. (1.3.8a) *ohne* innere und äußere Transporthemmung, d.h.  $c_A(r) = c_{A,g}$

oder für  $n = 1$ :

$$\eta_{Ku,ges} \equiv \frac{r_{R,eff} \text{ nach Gl. (1.4.3)}}{(k/a_V)a_V c_{A,g}} \quad (1.4.4b)$$

aus Gln. (1.4.3), (1.4.4b) ergibt sich, wenn  $\nu_A = -1$  gesetzt wird:

$$\eta_{Ku,ges} = \frac{1}{\frac{1}{\eta_{Ku}} + \frac{(k/a_V)a_V R}{3\beta_g}} \quad (1.4.4c)$$

- Einführung der *Biot* - Zahl  $Bi'$  für den *äußeren* Stofftransport:

$$Bi' \equiv \frac{\text{Stoffübergang an Phasengrenzfläche Fluid/Feststoff (Katalysator)}}{\text{Stoffübergang an Innenschicht des Feststoffs}} \quad (1.4.5a)$$

$$\equiv \frac{\beta}{D/l} \quad (1.4.5b)$$

$l$  [m] : charakteristische Länge, z.B.  $l = d, R$ , d.h. Durchmesser bzw. Radius des porösen Pellets

oder mit  $\beta \equiv \beta_g$  sowie  $D \equiv D_{A,eff}$  und  $l \equiv R$

$$Bi' \equiv \frac{\beta_g R}{D_{A,eff}} \quad (1.4.5c)$$

Mit Gln. (1.4.5c), (1.3.10b) folgt aus Gl. (1.4.4c), wenn eine Reaktion mit  $n = 1$  angenommen wird:

$$\eta_{Ku,ges} = \frac{1}{\frac{1}{\eta_{Ku}(\varphi_{Ku})} + \frac{\varphi_{Ku}^2}{3 Bi'}} \quad (1.4.4d)$$

Bemerkungen zu Gl. (1.4.4d):

- ▲  $\eta_{Ku,ges}$  berücksichtigt also den *äußeren* Stoffübergangswiderstand ( $\sim 1 / Bi'$ ) als auch den *inneren* Porendiffusionswiderstand ( $\varphi_{Ku}$  bzw.  $\eta_{Ku}(\varphi_{Ku})$ )

aus Gln. (1.4.4b, d) folgt für  $r_{eff}$ :

$$r_{eff} = \frac{(k/a_V)a_V c_{A,g}}{\frac{1}{\eta_{Ku}(\varphi_{Ku})} + \frac{\varphi_{Ku}^2}{3 Bi'}} \quad \text{äußerer Stoffübergang + Porendiffusion (isotherm)} \quad (1.4.5d)$$

## 1.4.2 Zusammenwirken von Reaktion mit Porendiffusion und Wärmeleitung sowie äußeren Stoff- und Wärmeübergängen

- In vielen Fällen ist das Temperaturprofil bzw. der Wärmeleitwiderstand *innerhalb* des Katalysator - Pellets wenig ausgeprägt, bzw. sehr klein (die *Prater* - Zahl  $\beta_{P,W} \rightarrow 0$ , wie in Kap. 1.3.2 behandelt):
  - ⇒ meist kann *vereinfachend* angenommen werden:
    - *Temperaturprofil* allein innerhalb der Gas - Grenzschicht zwischen bulk Gasphase und äußere Katalysatoroberfläche infolge eines Wärmeübergangswiderstandes  $1 / \alpha$ . Im Folgenden wird dennoch ein Wärmeleitwiderstand im Inneren des Katalysators berücksichtigt.
    - Konzentrationsprofile können sowohl im *Gas - Grenzfilm* infolge eines (äußeren) Stoffübergangswiderstandes  $1 / \beta_g$  als auch *innerhalb* des *Katalysators* infolge eines Porendiffusionswiderstandes ( $\sim \varphi$ ) vorliegen

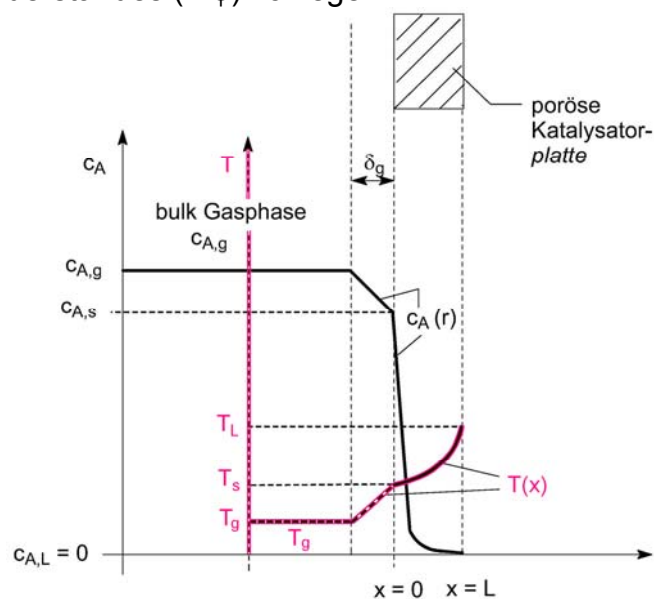


Abb. 1.30 Konzentrationsprofile  $c_A(x)$  und Temperaturprofile  $T(r)$  wenn innerhalb der Gasgrenzschicht sowohl ein Stoffübergangswiderstand  $(1 / \beta) \rightarrow \infty$  bzw.  $\beta_g \rightarrow 0$  als auch ein Wärmeübergangswiderstand  $(1 / \alpha) \rightarrow \infty$  bzw.  $\alpha \rightarrow 0$  vorliegen und wenn simultan sowohl ein Konzentrationsprofil  $c_A(x)$  im Inneren des *plattenförmigen* Katalysator - Pellets infolge eines Porendiffusionswiderstandes  $\varphi'_{Ku} \rightarrow \infty$  existiert als auch ein Temperaturprofil  $T(x)$  infolge eines Wärmeleitwiderstandes  $(1 / \lambda_{eff}) \rightarrow \infty$  bzw.  $\lambda_{eff} \rightarrow 0$  im Katalysator, am Beispiel einer exothermen Reaktion.

### ■ quantitative Beschreibung

- analog zu Kap. 1.3.2 werden die *differentielle Stoffmengenbilanz* ( $\rightarrow$  Gl. (1.1.9a)) sowie die *Wärmebilanz* ( $\rightarrow$  Gl. (1.1.20a)) für das Katalysator - Pellet aufgestellt; allerdings mit *modifizierten Randbedingungen*
  - im Folgenden wird die Berechnung der maximalen Temperaturdifferenz  $(T - T_g)_{max}$  zwischen der Temperatur  $T(x)$  im Inneren des Katalysators und der Temperatur  $T_g$  der bulk Gasphase in Abhängigkeit des messbaren *Weisz - Moduls*  $\Psi'$  [ $\rightarrow$  Lee u. Luss (1969)] durchgeführt
  - als Vereinfachung wird keine Katalysatorkugel betrachtet, sondern eine einseitig durchlässige Katalysatorplatte der Dicke  $L$  (d.h. ein *eindimensionales* System) [ $\rightarrow$  Fromment, Bischoff (1979)]

- die *differentielle Stoffmengenbilanz* lautet nach Gl. (TC I - 4.0.2c) , wenn allein die Porendiffusion und die Reaktion im *eindimensionalen* Fall berücksichtigt werden:

$$\frac{\partial c_A}{\partial t} = D_{A,\text{eff}} \frac{\partial^2 c_A}{\partial x^2} + v_A r \quad (1.4.6a)$$

oder im *stationären* Zustand:

$$-D_{A,\text{eff}} \frac{d^2 c_A}{dx^2} = v_A r \quad (1.4.6b)$$

die *Randbedingung* zur DGL (1.4.6b) ist bei  $x = 0$ , in Analogie zu Gl. (1.4.1):

$$D_{A,\text{eff}} \frac{dc_A}{dx} = \beta_g (c_{A,g} - c_{A,s}) \quad , \quad \text{für } x = 0 \quad (1.4.6c)$$

$$\underbrace{-\dot{n}_D / A}_{\text{Diffusionsstrom}} \quad \underbrace{\dot{n}_\beta / A}_{\text{Stoffübergangsstrom}}$$

an der äußeren ( $x = 0$ ) Begrenzung des Katalysators ist im stationären Zustand der nach innen (d.h. in das Innere des Katalysators) gerichtete Diffusionsstrom  $-\dot{n}_D / A$  gleich groß wie der Stoffübergangsstrom  $\dot{n}_\beta / A$  von der bulk Gasphase an die äußere Katalysatoroberfläche.

- die *differentielle Wärmebilanz* lautet nach Gl. (2.4.1), wenn allein die Wärmeleitung und die chemische Reaktion jeweils im Inneren des Katalysators im *eindimensionalen* Fall berücksichtigt wird:

$$\frac{\partial(\rho c_p T)}{\partial t} = \lambda_{\text{eff}} \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + r (-\Delta \tilde{h}_R) \quad (1.4.7a)$$

oder im *stationären* Zustand:

$$-\lambda_{\text{eff}} \frac{d^2 T}{dx^2} = r (-\Delta \tilde{h}_R) \quad (1.4.7b)$$

$$\underbrace{\dot{Q}_R}_{\text{Wärmestrom infolge Reaktion}}$$

die Randbedingung zur DGL (1.4.7b) ist bei  $x = 0$ ,

$$\lambda_{\text{eff}} \frac{dT}{dx} = \alpha (T_g - T_s) \quad , \quad \text{für } x = 0 \quad (1.4.7c)$$

$$\underbrace{+\dot{Q}_\lambda / A}_{\text{Wärmeleitungsstrom}} \quad \underbrace{-\dot{Q}_\alpha / A}_{\text{Wärmeübergangsstrom}} : \text{ bei } \textit{exothermen} \text{ Reaktionen } (T_s > T_g, dT/dx > 0)$$

$$-\dot{Q}_\lambda / A \quad +\dot{Q}_\alpha / A : \text{ bei } \textit{endothermen} \text{ Reaktionen } (T_s < T_g, dT/dx < 0)$$

der nach *außen* (bei *exothermen* Reaktion) bzw. nach *innen* (bei *endothermen* Reaktion) gerichtete Wärmeleitungsstrom  $+\dot{Q}_\lambda / A$  bzw.  $-\dot{Q}_\lambda / A$  an der Katalysatoroberfläche ist im stationären Zustand gleich groß wie der Wärmeübergangsstrom  $-\dot{Q}_\alpha / A$  bzw.  $+\dot{Q}_\alpha / A$  zwischen Katalysator und bulk Gasphase

- durch Eliminieren von  $r$  aus den beiden DGL's (1.4.6b), (1.4.7b) folgt:

$$D_{A,\text{eff}} \frac{d^2 c_A}{dx^2} + (-v_A) \frac{\lambda_{\text{eff}}}{(-\Delta \tilde{h}_R)} \frac{d^2 T}{dx^2} = 0 \quad (1.4.8a)$$

oder

$$\frac{d^2}{dx^2} \left[ D_{A,\text{eff}} c_A + (-v_A) \frac{\lambda_{\text{eff}}}{(-\Delta \tilde{h}_R)} T \right] = 0 \quad (1.4.8b)$$

die bestimmte Integration von DGL (1.4.8b) von innen ( $x = L$ ) nach außen ( $x = 0$ ) sowie die Berücksichtigung der Randbedingungen Gln. (1.4.6c), (1.4.7c) führt zu:

$$D_{A,\text{eff}} \frac{dc_A}{dx} \Big|_{x=L} + (-v_A) \frac{\lambda_{\text{eff}}}{(-\Delta \tilde{h}_R)} \frac{dT}{dx} \Big|_{x=L} = \beta_g (c_{A,g} - c_A(x)) + \frac{(-v_A) \alpha}{(-\Delta \tilde{h}_R)} (T(x) - T_s) \quad (1.4.8c)$$

erneute Integration der DGL (1.4.8c) liefert:

$$\begin{aligned} T(x) - T_g &= (T_s - T_g) - \frac{D_{A,\text{eff}} (-\Delta \tilde{h}_R)}{(-v_A) \lambda_{\text{eff}}} (c_A(x) - c_{A,s}) \\ &= (-\Delta \tilde{h}_R) \frac{\beta_g}{\alpha (-v_A)} (c_{A,g} - c_{A,s}) + (-\Delta \tilde{h}_R) \frac{D_{A,\text{eff}}}{(-v_A) \lambda_{\text{eff}}} (c_{A,s} - c_A(x)) \end{aligned} \quad (1.4.8d)$$

- aus Gl. (1.4.8d) folgt für die *maximal mögliche Temperaturdifferenz*  $[T(x) - T_g]_{\text{max}}$  zwischen der Temperatur  $T(x)$  im Inneren des Katalysators und der Temperatur  $T_g$  der bulk Gasphase, wenn  $c_A(x) = 0$  im Inneren des Katalysators erreicht ist, d.h. wenn Edukt A vollständig umgesetzt ist:

$$\frac{(-v_A) (T - T_g)_{\text{max}}}{T_g} = \beta_{P,w,g} \frac{Bi'}{Bi} \left( 1 - \frac{c_{A,s}}{c_{A,g}} \right) + \beta_{P,w,g} \frac{c_{A,s}}{c_{A,g}} \quad (1.4.9a)$$

- die *Prater - Zahl*  $\beta_{P,w,g}$  ist analog Gl. (1.3.23) definiert, jedoch hier auf die Gasphase (g) bezogen:

$$\beta_{P,w,g} \equiv \frac{(-\Delta \tilde{h}_R) D_{A,\text{eff}} c_{A,g}}{\lambda_{\text{eff}} T_g} \quad (1.4.9b)$$

- die *Biot - Zahl*  $Bi'$  für den Stofftransport ist völlig analog Gl. (1.4.5c) definiert:

$$Bi' \equiv \frac{\beta_g L}{D_{A,\text{eff}}} \quad (1.4.9c)$$

die *Biot - Zahl*  $Bi$  für den Wärmetransport ist definiert nach:

$$Bi \equiv \frac{\text{Wärmeübergang an Phasengrenzfläche Fluid/Feststoff}}{\text{Wärmeleitung im Feststoff}}$$

$$\equiv \frac{\alpha l}{\lambda_s}$$

$$(1.4.9d)$$

$\lambda_s$

: Wärmeleitfähigkeitskoeffizient des Feststoffs

mit  $l \equiv L$  und  $\lambda_s = \lambda_{\text{eff}}$  folgt aus Gl. (1.4.9d):

$$Bi \equiv \frac{\alpha L}{\lambda_{\text{eff}}} \quad (1.4.9e)$$

- Ermittlung der unbekanntes Konzentration  $c_{A,s}$  in Gl. (1.4.9a):  
die effektive (messbare) RG  $r_{\text{eff}}$  ergibt sich analog zu Gl. (1.3.5a) durch Integration der *lokalen* RG  $r(x)$  in Gl. (1.4.6b) über die Dicke  $L$  der angenommenen Katalysatorplatte:

$$r_{\text{eff}} = \frac{1}{L} \int_{x=0}^L r(x) dx \quad (1.4.10a)$$

durch bestimmte Integration von DGl. (1.4.6b) zwischen  $x = 0$  und  $x = L$  sowie mit der Randbedingung Gl. (1.4.6c) folgt aus Gl. (1.4.10a):

$$r_{\text{eff}} = \frac{D_{A,\text{eff}}}{L} \frac{dc_A}{dx} \Big|_{x=L} = \frac{\beta_g}{L} (c_{A,g} - c_{A,s}) \quad (1.4.10b)$$

$r_{\text{eff}}$  ist analog nach Gl. (1.3.18b) mit einem auf die Bedingungen der *Gasphase* bezogenen *Weisz - Modul*  $\psi'_g$  verknüpft:

$$\psi'_g = \left( \frac{V_{Pe}}{A_{Pe}} \right)^2 \frac{n+1}{2} \frac{r_{\text{eff}}}{D_{A,\text{eff}} c_{A,g}} \quad (1.4.11a)$$

oder wegen  $\frac{V_{Pe}}{A_{Pe}} = L$

$$\psi'_g = \frac{L^2 \left( \frac{n+1}{2} \right) r_{\text{eff}}}{D_{A,\text{eff}} c_{A,g}} \quad (1.4.11b)$$

$\psi'_g$  kann also *experimentell* ermittelt werden

aus Gln. (1.4.11b), (1.4.10b) folgt für die unbekanntes Konzentration  $c_{A,s}$ :

$$\frac{c_{A,s}}{c_{A,g}} = 1 - \frac{\psi'_g}{\frac{n+1}{2} Bi'} \quad (1.4.12)$$

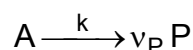
mit Gl. (1.4.12) lässt sich also aus Gl. (1.4.9a) die *maximale Katalysatorüber-temperatur*  $(T - T_g)$  [für Katalysatorplatte] berechnen zu:

$$\frac{(-v_A) (T - T_g)_{\text{max}}}{T_g} = \beta_{p,w,g} \left[ 1 + \frac{\psi'_g}{n+1} \left( \frac{1}{Bi} - \frac{1}{Bi'} \right) \right] \quad (1.4.9b)$$

- Berechnung von  $(T - T_g)_{\text{max}}$  bei einer Katalysatorkugel:

→ *Weisz, Prater* (1954)

bei einer Reaktion der Ordnung  $n = 1$ , mit  $v_A = -1$



$$\frac{(T - T_g)_{\max}}{T_g} = \frac{2(\varphi^*/\tanh \varphi^* - 1)}{\frac{Nu}{\beta_{P,w,g}} + \frac{2Nu}{(\varphi^*/\tanh \varphi^* - 1)\beta_{P,w,g}} Sh} \quad (1.4.13a)$$

$$Nu \equiv \frac{\alpha d_{Pe}}{\lambda_g} \quad : \quad \text{Nusselt - Zahl} \quad (1.4.13b)$$

$$Sh \equiv \frac{\beta_g d_{Pe}}{D_{A,g}} \quad : \quad \text{Sherwood - Zahl} \quad (1.4.13c)$$

$$\varphi^* = \varphi_{Ku} \exp \frac{Arh_s}{2} \left( 1 - \frac{T_g}{T} \right) \quad (1.4.13d)$$

$\varphi^*(T)$  : *modifizierter Thiele* - Modul, der noch die zu bestimmende Katalysator-temperatur T enthält

$$Arh_s \equiv \frac{E_A}{RT_s} \quad (1.4.13e)$$

Carberry (1975) und Wohlfahrt / Hoffmann (1979):  
ergänzende und weiterführende Literatur zu dieser Problematik .

## 1.5 Einfluss der Transportvorgänge auf die Temperaturabhängigkeit sowie auf die Ordnung der Reaktion

Bei stoffübergangs- und / oder porediffusionsbestimmten Reaktionen weicht die *gemessene*, d.h. *effektive* (scheinbare) Aktivierungsenergie  $E_{A,\text{eff}}$  sowie die gemessene, d.h. *scheinbare* Reaktionsordnung  $n_{\text{schein}}$  von der "wahren" Aktivierungsenergie  $E_A$  bzw. von der "wahren" Reaktionsordnung  $n$  deutlich ab, die für die katalytische (reaktionskinetisch bestimmten) Reaktionen gelten:

$E_{A,\text{eff}}$	$\neq$	$E_A$
$n_{\text{schein}}$	$\neq$	$n$
⏟		⏟
bei <i>transport-</i> <i>bestimmten</i> , relativ schnellen Reaktionen		bei katalytischen ( <i>reaktionskinetisch bestimmten</i> ), relativ <i>langsamen</i> Reaktionen

### 1.5.1 Temperaturabhängigkeit

- für die Temperaturabhängigkeit, auch einer *katalytischen* Reaktion, wird der *Arrheniusansatz* nach Gl. (TC I - 3.1.35a) verwendet:

$$k(T) = k_\infty e^{-\frac{E_A}{RT}}, \quad (1.5.1)$$

der zunächst für eine kinetisch bestimmte, d.h. *nicht transportbestimmte* Reaktion gilt: bei konsequenter Anwendung von Gl. (TC I - 3.1.35a) auch auf  $k_{\text{eff}}(T)$  ergibt sich eine *scheinbar geringere* Aktivierungsenergie  $E_{A,\text{eff}} < E_A$ , wie in Abb. 1.31 gezeigt wird:

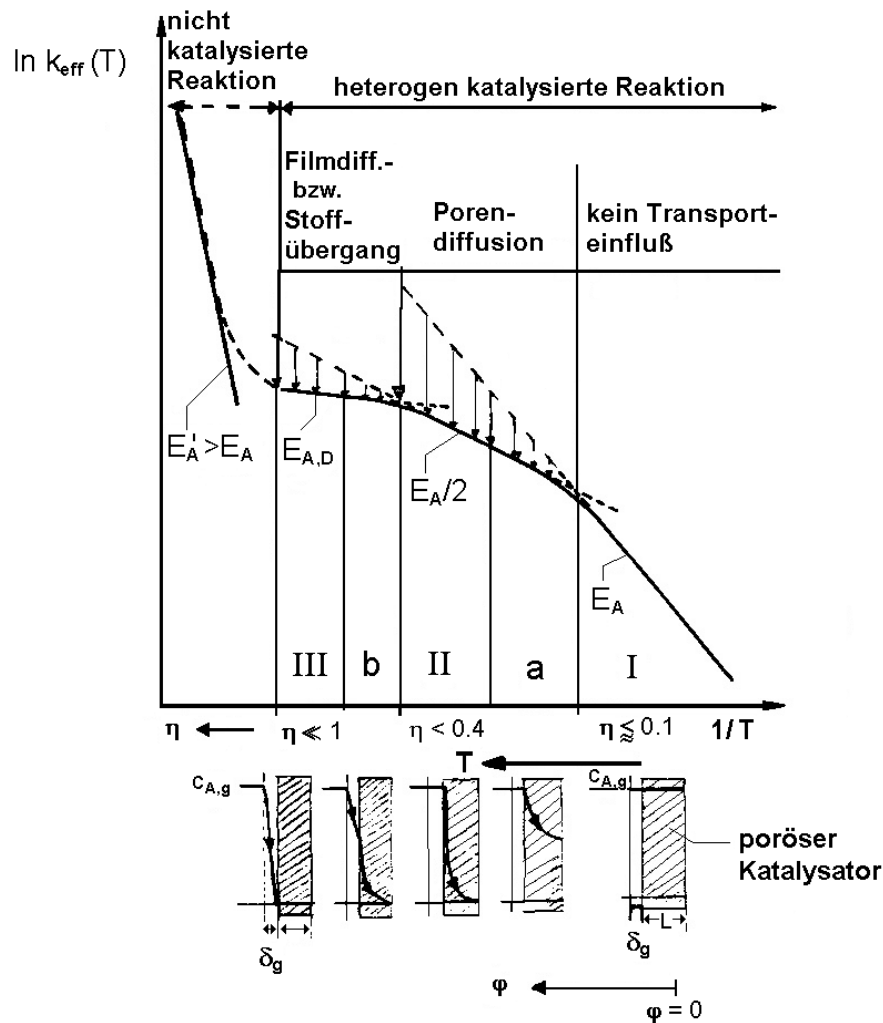


Abb. 1.31 Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten  $k_{\text{eff}}(T)$  bei heterogen katalysierten Reaktionen ohne und mit dem Einfluss von inneren und äußeren Stofftransportvorgängen bei einem porösen Katalysator sowie bei nicht katalysierten Reaktionen:

- I : reaktionskinetischer Bereich (*Mikrokinetik*)
- II : Porendiffusionsbereich (*Makrokinetik*)
- III : Stoffübergangsbereich (Filmdiffusion) [*Makrokinetik*]
- a,b : Zwischenbereiche

• *Folgerungen / Bemerkungen zu Abb. 1.31*

- bei I, a, II : Reaktion ausschließlich im *Inneren* des porösen Katalysators
- bei b, III : Reaktion zusätzlich (b) bzw. *ausschließlich* (III) innerhalb der *Gasgrenzschicht außerhalb* des Katalysators.
- wenn  $T \uparrow$  dann nimmt  $k_{\text{eff}}(T)$  zunächst  $\rightarrow$  infolge innerer und äußerer Stofftransportvorgänge – deutlich *verzögert* zu, um bei höheren Temperaturen wieder *verstärkt* (bei *nicht* katalysierten Reaktionen) anzusteigen: der Anstieg  $k_{\text{eff}}(T)$  im Bereich I (heterogen katalysierte Reaktionen *ohne* Transporteinflüsse) ist *geringer* als der Anstieg  $k_{\text{eff}}(T)$  bei nicht katalysierten Reaktionen ( $E_A'$ )  
 $\Rightarrow E_A' > E_A$
- die *gemessenen effektiven* (scheinbaren) Aktivierungsenergien  $E_{A,\text{eff}}$  nehmen, beginnend von Bereich I mit  $E_{A,\text{eff}} = E_A$  mit ansteigender Temperatur  $T$  über die Bereiche a, II, b, III drastisch ab:

im Bereich III erreicht  $E_{A,\text{eff}} = E_{A,D}$  ein *Minimum* und erreicht bei weiter ansteigender Temperatur T bei nicht katalysierten Reaktionen ein *Maximum*  $E_{A,\text{eff}} = E_A^I$ , wobei  $E_A^I > E_A$  gilt

⇒ allein im Bereich I, d.h. bei relativ geringen Temperaturen wird die wahre Aktivierungsenergie  $E_{A,\text{eff}} \equiv E_A$  gemessen

- wenn  $E_{A,\text{eff}}$  mit ansteigender Temperatur T *konstant* bliebe, z.B.  $E_A = \text{const.}$  in den Bereichen a, II, dann würde  $k_{\text{eff}}(T)$  deutlich stärker (*ohne* Porendiffusionseinfluss) zunehmen als mit Porendiffusionseinfluss:  
⇒  $k_{\text{eff}}$  wird also *stark erniedrigt* infolge *Transporteinflüsse*

### ■ Stoffübergang

für eine Reaktion unter dem Einfluss (äußerer) Stoffübergangsvorgänge ( $\beta_g$ ) gilt nach Gl. (1.2.5b) für die effektive Reaktionsgeschwindigkeitskonstante (T):

$$k_{\text{eff}}(T) = \frac{1}{\frac{1}{k(T)} + \frac{(-v_A)}{\beta_g(T)a}} \quad (1.5.2a)$$

mit  $k(T)$  nach Gl. (1.5.1) und  $\beta_g(T) = \beta_g(D_A(T)) \sim T^{3/2}$  infolge (1.5.2b)

$$D_A(T) \sim T^{3/2} \quad (1.5.2c)$$

anstelle Gl. (1.5.2b) kann *auch* formuliert werden:

$$\beta_g(T) \sim e^{-\frac{E_{A,D}}{RT}} \sim T^{3/2} \sim D_A(T) \quad (1.5.2d)$$

nach Gl. (1.5.2d) ist:

$$E_{A,D} \approx 5 \text{ kJ / mol} \quad (1.5.2e)$$

$E_{A,D}$  : Aktivierungsenergie der Diffusion

⇒ bei einer gemessenen  $E_{A,D} \approx 5 \text{ kJ / mol}$  kann eine *stoffübergangsbestimmte* Reaktion vorliegen:

aus Gl. (1.5.2a) folgt für  $\beta_g a \ll k$ , bzw.  $\frac{1}{\beta_g a} \gg \frac{1}{k}$

$$k_{\text{eff}}(T) = \frac{1}{(-v_A)} \beta_g(T)a \sim e^{-\frac{E_{A,D}}{RT}} \quad (1.5.2f)$$

### ■ Porendiffusion

aus Gl. (1.3.14b) sowie aus Gl. (1.3.14e) für den Porendiffusionsbereich II (→ Abb. 1.31) folgt für eine poröse Katalysatorkugel):

$$k_{\text{eff}}(T) = \frac{3}{\varphi_{Ku}(T)} k(T) \quad \text{für } \varphi_{Ku} > 10 \quad (1.5.3a)$$

mit Gl. (1.3.10b) folgt für  $n = 1$  aus Gl. (1.5.3a):

$$k_{\text{eff}}(T) = \text{const.} \cdot \frac{\sqrt{D_{A,\text{eff}}(T)}}{\sqrt{k(T)}} k(T) = \text{const.} \cdot \sqrt{D_{A,\text{eff}}(T)k(T)}$$

oder mit Gln. (1.5.1), (1.5.2d):

$$k_{\text{eff}}(T) = \text{const.} \cdot e^{-\frac{1}{RT} \left( \frac{E_A + E_{A,D}}{2} \right)} \quad (1.5.3b)$$

$$\equiv \text{const.} \cdot e^{-\frac{1}{RT} E_{A,\text{eff}}} \quad (1.5.3c)$$

aus Gln. (1.5.3b, c) folgt:

$$E_{A,\text{eff}} = \frac{E_A + E_{A,D}}{2} \quad (1.5.4a)$$

für  $E_{A,D} \ll E_A$  gilt:

$$E_{A,\text{eff}} \approx \frac{E_A}{2} \quad \eta_{K_u} < 0.4 \quad \varphi_{K_u} > 10 \quad (1.5.4b)$$

voll ausgebildete Porendiffusion (Bereich II, Abb. 1.31)

- für *Thiele* - Moduli  $\varphi_{K_u} < 5$  (Bereich a, Abb. 1.31: *beginnende* Porendiffusion) gilt nach *Gupta* u. *Douglas* (1967):

$$E_{A,\text{eff}} = \frac{(2 + a_2)E_A + E_{A,D}}{2} \quad \eta_{K_u} \gg 0.4 \quad \varphi_{K_u} < 5 \quad (1.5.5a)$$

$$a_2 \equiv \frac{d \ln \eta_{K_u}}{d \ln \varphi_{K_u}} \quad : \text{Steigung der Kurve } \ln \eta_{K_u} = f(\ln \varphi_{K_u}) \quad (1.5.5b)$$

↓

$$\text{für } \eta_{K_u} \rightarrow 1 \quad : a_2 \rightarrow 0 \Rightarrow E_{A,\text{eff}} \approx E_A$$

( $\varphi_{K_u} \rightarrow 0$ )

$$\text{für } \eta_{K_u} < 0.4 \quad : a_2 = -1 \Rightarrow E_{A,\text{eff}} = \frac{E_A + E_{A,D}}{2} \triangleq \text{Gl. (1.5.4a)}$$

( $\varphi_{K_u} > 10$ )

## 1.5.2 Reaktionsordnung

- bei *katalytischen Oberflächenreaktionen* an der *äußeren* Katalysatoroberfläche mit dem *Potenzansatz* nach Gln. (1..2.2) und (TC I - 3.1.18d):

$$r_s = k_{\text{eff}} / a \cdot c_{A,g}^n \quad (1.5.6a)$$

kann die *gemessene (scheinbare)* Reaktionsordnung  $n_{\text{schein}}$  von der wahren Reaktionsordnung  $n$  abweichen, wenn bei einer *äußeren* Stoffübergangslimitierung die *Da<sub>II</sub>-Zahl* nach Gl. (1.2.6e) bzw. der *äußere Wirkungsgrad*  $\eta_{\text{ext}}$  des nicht porösen Katalysators nach Gl. (1.2.7b) *abhängig* von  $c_A$  sind:

- dies ist immer dann der Fall, wenn  $n \neq 1$  ist (für Reaktionen der Ordnung  $n = 1$  ergeben sich *keine* Abweichungen von der wahren Ordnung:  $n_{\text{schein}} = n = 1$ )

- bei *katalytischen* Reaktionen an der *inneren Katalysatoroberfläche* die mit dem *Potenzansatz* nach Gl. (1.3.8a) für  $c_A(r) = c_{A,g}$  (wenn  $\beta_g \rightarrow \infty$ ) beschreibbar sind:

$$r = (k / a_v) a_v c_{A,g}^n \quad (1.5.6b)$$

kann völlig analog zu den katalytischen Oberflächenreaktionen  $n_{\text{schein}} \neq n$  auftreten, wenn eine *inneren* Porendiffusionslimitierung vorliegt bei der der *Thiele - Modul*, z.B.  $\varphi_{K_u}$  nach Gl. (1.3.10b) bzw. der *Katalysatorwirkungsgrad*  $\eta_{K_u}$  nach Gl. (1.3.14c) *abhängig* von  $c_A$  ist:

- dies ist immer dann der Fall, wenn  $n \neq 1$  ist (für Reaktionen mit  $n = 1$  gilt  $n_{\text{schein}} = n = 1$ )

**Beispiel: Porendiffusions - Einfluss**

aus den Gln. (1.5.6b), (1.3.14a) für  $c_{A,s} = c_{A,g}$  folgt mit Gl. (1.3.14e) für  $\phi_{Ku} > 10$ :

$$r_{\text{eff}} = \frac{3}{\phi_{Ku}(n)} (k/a_v) a_v c_{A,g}^n \quad (1.5.7a)$$

nach Gl. (1.3.10b) mit  $c_{A,s} \equiv c_{A,g}$  für  $\phi_{Ku}(n)$  ergibt sich aus Gl. (1.5.7a):

$$r_{\text{eff}} = \frac{3}{R} \sqrt{(k/a_v) a_v D_{A,\text{eff}} c_{A,g}^{n+1}} \quad \text{Porendiffusions-Einfluss} \quad (1.5.7.b)$$

- bei der *Messung* von  $r_{\text{eff}}(c_{A,g})$  erhält man also im Fall des *Porendiffusions* - Einflusses eine *scheinbare* Reaktionsordnung

$\frac{n+1}{2} \equiv n_{\text{schein}}$  die mit der wahren Ordnung  $n$  wie folgt zusammenhängt:

$n_{\text{schein}}$ ( <i>scheinbare</i> Reaktionsordnung)	1/2	1	3/2	$\frac{n+1}{2}$
$n$ ( <i>wahre</i> Reaktionsordnung)	0	1	2	$n$

- zusätzliche Abweichungen von  $n$  treten auf, wenn  $D_{A,\text{eff}} = f(c_A)$  bzw.  $f(p_A)$  ist: *nicht* bei *Knudsen* - Diffusion, jedoch bei *molekularer* Diffusion

**Beispiel: Filmdiffusions - Einfluss**

$$r_{R,\text{eff}} = \eta_{\text{ext}}(Da_{II}) r_R \approx \eta_{\text{ext}}(Da_{II}) k c_{A,g}^n$$

Infolge  $Da_{II} \equiv \frac{k c_{A,g}^{n-1}}{\beta_g a}$  entspr. Gl. (1.2.6e) folgt mit  $\eta_{\text{ext}} \sim \frac{1}{Da_{II}}$

Für größere  $Da_{II}$

$$r_R \sim \beta_g a c_{A,g} \quad (1.3.14j)$$

Die scheinbare Reaktionsordnung beträgt also  $n_{\text{schein}} = 1$

### 1.5.3 Zusammenfassung

Bereich (→ Abb. 1.31)	geschwindigkeits- bestimmender Vorgang	effektive (scheinbare) Aktivierungs- energie $E_{A,eff}$	scheinbare Reaktions- Ordnung $n_{schein}$	Einfluss von	
				Strömungs- geschwindigkeit $u_g$	Katalysatorpartikelradius (z.B. Kugelradius) $R$
I ( <i>Mikrokinetik</i> )	Chemische Reaktion	$E_A$	$n$	–	–
II ( <i>Makrokinetik</i> )	Porendiffusion	$E_A/2$	$\frac{n+1}{2}$	–	$r_{eff} \sim \frac{1}{R}$
III ( <i>Makrokinetik</i> )	Stoffübergang (Filmdiffusion)	$E_{A,D} \approx 0$	1	$\beta_g \sim u_g^{a_3}$	$r_{eff} \sim \left(\frac{1}{R}\right)^{a_4}$

– kein Einfluss

Tab. 1.6 Transporteinflüsse auf die Kinetik katalytischer Reaktionen: die Exponenten  $a_3$ ,  $a_4$  ( $\approx 0.5$  bis  $0.8$ ) hängen von der Art und Geometrie des chemischen Reaktors ab;  
 bei *Porendiffusions*-Einfluss:  $r_{eff}$  hängt von  $R$  ab (je *kleiner*  $R$  umso geringer ist Transporteinfluss); wenn  $r_{eff} \neq f(R)$  *experimentell* gefunden wird, dann hat Porendiffusion *keinen* Einfluss  
 bei *Filmdiffusions*-Einfluss :  $r_{eff}$  hängt von  $R$  und  $u_g$  ab; wenn  $r_{eff} \neq f(R, u_g)$  *experimentell* gefunden wird, dann *kein* Einfluss infolge Filmdiffusion

## 1.6 Einfluss der Transportvorgänge auf die Selektivität

- bei sog. *einfachen* heterogenen katalysierten Reaktionen:
  - Stoff- und Wärmetransportvorgänge beeinflussen die *Geschwindigkeit*  $r_R$  der Reaktion:
    - als quantitatives Maß hierfür wurde der Katalysatornutzungsgrad  $\eta$  definiert
- bei sog. *komplexen* heterogen katalysierten Reaktionen, d.h. bei *Reaktionsnetzwerken* aus Parallel- und Folgereaktionen, die *häufig technische* Reaktionen darstellen, gilt jedoch:
  - primär ist *nicht* die Geschwindigkeit  $r_R$ , sondern die *Selektivität* ( $\rightarrow$  *integrale, differentielle* Selektivität und das Verhältnis von differentiellen Selektivitäten in Kap. TC I – 2.1) der Reaktion von Bedeutung
- für die im Folgenden behandelten Netzwerke werden grundsätzlich *Potenzansätze* für  $r_R = f(c_i)$  betrachtet

### 1.6.1 Äußere Transportvorgänge

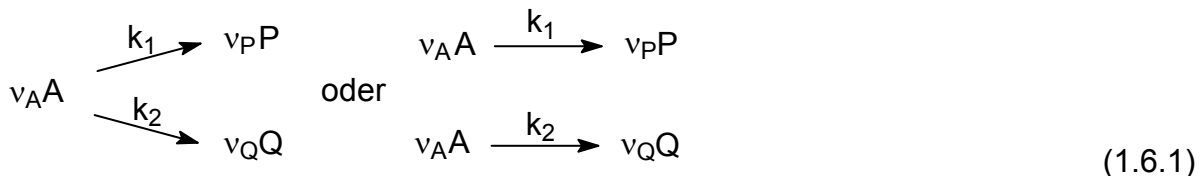
*technische Beispiele:*

Methanol - Oxidation	$\longrightarrow$	Formaldehyd
Ammoniak - Oxidation	$\longrightarrow$	$\text{NO}_x$
Methan + Ammoniak	$\xrightarrow{\text{Oxidation}}$	HCN

katalytische Abgasreinigung

#### ■ Parallelreaktionen (*isotherme* Verhältnisse)

- Typ 1



für das Edukt A soll eine Stoffübergangshemmung im Gas - Grenzfilm ( $\rightarrow$  Kap. 1.2.1 und Abb. 1.5) vorliegen.

*Isotherm* bedeutet : Temperatur  $T_g$  der Gasphase und Temperatur  $T_s$  der Katalysatoroberfläche sind gleich:  $T_g = T_s$

die *Stoffmengenbilanz* für  $c_A$  lautet für das Reaktionsnetzwerk Gl. (1.6.1), analog zu DGL (1.2.1a):

$i \equiv A$ :

$$\frac{\partial c_A}{\partial t} = \sum_{j=1}^2 v_{Aj} r_{j,\text{eff}} + \beta_g a \Delta c_A \quad (1.6.2a)$$

In Gl. (1.6.2a) ist der Reaktionsterm  $v_A r_{\text{eff}}$  bei einfachen Reaktionen durch den Term

$$\sum_j v_{Aj} r_{j,\text{eff}} \equiv R_{A,\text{eff}} \quad (1.6.2b)$$

bei *komplexen* Reaktionen (wenn j-Reaktionen simultan ablaufen) ersetzt worden ( $R_A$  : Stoffmengenänderungsgeschwindigkeit  $\rightarrow$  Kap. TC I - 3.1.2).

Im *stationären* Zustand folgt aus Gl. (1.6.2a) und in voller Analogie zu Gl. (1.2.1b):

$$(-v_A)(r_{1,\text{eff}} + r_{2,\text{eff}}) = \beta_g a (c_{A,g} - c_{A,s}) \quad (1.6.2c)$$

für die effektiven Bildungsgeschwindigkeiten  $r_{1,\text{eff}}$  bzw.  $r_{2,\text{eff}}$  für P bzw. Q ergibt sich nach Gl. (1.2.3b):

$$r_{1,\text{eff}} = k_1 c_{A,s}^{n_1} \quad (1.6.3a)$$

$$r_{2,\text{eff}} = k_2 c_{A,s}^{n_2} \quad (1.6.3b)$$

mit  $v_A = -1$  und den Gln. (1.6.3a, b), (1.6.2b) ergibt sich aus Gl. (1.6.2c):

$$R_{A,\text{eff}} \equiv k_1 c_{A,s}^{n_1} + k_2 c_{A,s}^{n_2} = \beta_g a \underbrace{(c_{A,g} - c_{A,s})}_{\dot{n}_{A,\beta,V}} \quad (1.6.2d)$$

eine Eliminierung von  $c_{A,s}$  in der Gln. (1.6.3a, b) mit Gl. (1.6.2d) ist für die folgende Betrachtung (im Unterschied zu Kap. 1.2.1) *nicht* erforderlich (für allgemeine  $n_1, n_2$  kompliziert)

für die *differentiellen* Selektivitäten  $s_{P,A}$  und  $s_{Q,A}$  gilt ( $\rightarrow$  Gl. TC I - 2.1.8c) mit Gl. (1.6.2d):

$$s_{P,A} = \frac{r_{1,\text{eff}}}{r_{1,\text{eff}} + r_{2,\text{eff}}} = \frac{k_1 c_{A,s}^{n_1}}{\beta_g a (c_{A,g} - c_{A,s})} \quad (1.6.4a)$$

$$s_{Q,A} = \frac{r_{2,\text{eff}}}{r_{1,\text{eff}} + r_{2,\text{eff}}} = \frac{k_2 c_{A,s}^{n_2}}{\beta_g a (c_{A,g} - c_{A,s})} \quad (1.6.4b)$$

Bildung des Verhältnisses der *differentiellen* Selektivitäten nach Gl. (TC I - 2.1.7) :  $\Rightarrow$

$$\frac{s_{P,A}}{s_{Q,A}} \equiv s'_{P,Q} = \frac{r_{1,\text{eff}}(P)}{r_{2,\text{eff}}(Q)} \quad (1.6.5a)$$

bei *Stoffübergangslimitierung* ( $c_{A,s} < c_{A,g}$ ) folgt aus Gl. (1.6.5a) mit den Gln. (1.6.4a, b):

$$(s'_{P,Q})_{\text{eff}} = \frac{k_1}{k_2} c_{A,s}^{n_1-n_2} \quad \text{mit Stoffübergangslimitierung: } \beta_g \text{ endlich} \quad (1.6.5b)$$

*ohne* Stoffübergangslimitierung ( $c_{A,s} = c_{A,g}$ ;  $\dot{n}_{A,\beta,V} = \beta_g a c_{A,g}$ ) folgt aus den Gln. (1.6.4a, b), (1.6.5a):

$$s'_{P,Q} = \frac{k_1}{k_2} c_{A,g}^{n_1-n_2} \quad \text{ohne Stoffübergangslimitierung: } \beta_g \rightarrow \infty \quad (1.6.5c)$$

aus Gln. (1.6.5a, c) folgt:

$$s'_{P,Q} = \frac{r_{1,\text{eff}}(P)}{r_{2,\text{eff}}(Q)} = \frac{k_1}{k_2} c_{A,g}^{n_1-n_2} \quad (1.6.6)$$

*Interpretation* von Gl. (1.6.6):

die Bildungsgeschwindigkeit  $r_{1,\text{eff}}(P)$  des *erwünschten* Produktes P nimmt mit ansteigender Eduktkonzentration  $c_{A,g}$  zu, wenn  $n_1 > n_2$  ist.

Aus Gl. (1.6.5b, c) folgt:

$$\frac{(s'_{P,Q})_{\text{eff}}}{s'_{P,Q}} = \left( \frac{c_{A,s}}{c_{A,g}} \right)^{n_1 - n_2} \quad (1.6.7a)$$

Folgerungen aus Gl. (1.6.7a):

- für ein bestimmtes Verhältnis  $c_{A,s} / c_{A,g} < 1$  gilt:

$$\blacktriangle n_1 = n_2 : (s'_{P,Q})_{\text{eff}} = s'_{P,Q} \quad (1.6.7b)$$

$$\blacktriangle n_1 > n_2 : (s'_{P,Q})_{\text{eff}} < s'_{P,Q} \quad (1.6.7c)$$

$$\blacktriangle n_1 < n_2 : (s'_{P,Q})_{\text{eff}} > s'_{P,Q} \quad (1.6.7d)$$

in Worten:

Gl. (1.6.7b) : verlaufen beide Parallelreaktionen 1, 2 nach *gleicher* Ordnung, hat der Stoffübergangswiderstand ( $1 / \beta_g$ ) *keinen* Einfluss auf die Selektivität

Gl. (1.6.7c) : eine Stoffübergangslimitierung *erniedrigt* die Selektivität für das *erwünschte* Produkt P wenn die erwünschte Reaktion die *größere* Reaktionsordnung  $n_1 > n_2$  hat als die unerwünschte Reaktion  $\Rightarrow$

Stoffübergangslimitierung *erniedrigt* die Selektivität derjenigen Parallelreaktion (hier die erwünschte) mit der *größeren* Reaktionsordnung  $n_1 > n_2$ , d.h. die erwünschte Reaktion wird benachteiligt, wenn sie die *größere* Reaktionsordnung aufweist

$\Rightarrow$  Vermeidung der Selektivitätsänderung:

*Prinzip* : Verminderung des Verhältnisses  $\frac{r_R \downarrow}{\dot{n}_{A,\beta,V} \uparrow}$ , so dass der Einfluss des Stoffübergangs zurückgeht

Maßnahmen sind:

- *Erhöhung* von  $\beta_g$  durch eine größere Strömungsgeschwindigkeit  $u_g$  des Gases ( $Sh \sim Re^{0.4}$ )
- *Erniedrigung* der Reaktortemperatur T, da i. a.  $r_R(T)$  *stärker* abnimmt als  $\dot{n}_{A,\beta,V}(T)$ ; allerdings sind dann auch die Temperaturabhängigkeiten  $k_1(T) \sim^{-E_1/(RT)}$  und  $k_2(T) \sim^{-E_2/(RT)}$  zu berücksichtigen, die ebenfalls die Selektivitäten verändern können, wenn sich T ändert

Gl. (1.6.7d) : Stoffübergangslimitierung *erhöht* die Selektivität derjenigen Parallelreaktion (hier die erwünschte) mit der *kleineren* Reaktionsordnung  $n_1 < n_2$ , d.h. die erwünschte Reaktion (1) wird *bevorzugt*, wenn sie die *kleinere* Reaktionsordnung ( $n_1$ ) aufweist

- Typ 2 zwei voneinander *unabhängige* Parallelreaktionen



für die Edukte A und B soll eine Stoffübergangshemmung vorliegen.

Die *Stoffmengenbilanzen* müssen hier sowohl für  $c_A$  als auch  $c_B$  formuliert werden: analog zu Gl. (1.2.1a) erhält man:

für Komponente  $i = A$ :

$$\frac{\partial c_A}{\partial t} = v_A r_{1,\text{eff}} + \beta_{g,A} a \Delta c_A \quad (1.6.9a)$$

und für Komponente  $i = B$ :

$$\frac{\partial c_B}{\partial t} = v_B r_{2,\text{eff}} + \beta_{g,B} a \Delta c_B \quad (1.6.9b)$$

im *stationären* Zustand erhält man in voller Analogie zu Gl. (1.2.1b)

$$(-v_A) r_{1,\text{eff}} = \beta_{g,A} a (c_{A,g} - c_{A,s}) \quad (1.6.10a)$$

$$(-v_B) r_{2,\text{eff}} = \beta_{g,B} a (c_{B,g} - c_{B,s}) \quad (1.6.10b)$$

für die *effektiven Bildungsgeschwindigkeiten*  $r_{1,\text{eff}}$  für P und  $r_{2,\text{eff}}$  für Q nach dem Netzwerk (1.6.8a, b) ergibt sich nach Gl. (1.2.3b):

$$r_{1,\text{eff}}(P) = k_1 c_{A,s}^{n_1} \quad (1.6.11a)$$

$$r_{2,\text{eff}}(Q) = k_2 c_{B,s}^{n_2} \quad (1.6.11b)$$

für das Verhältnis  $(s'_{P,Q})_{\text{eff}}$  der Bildungsgeschwindigkeiten der Produkte P und Q bei Stoffübergangslimitierung ergibt sich nach Gl. (2.1.7) (Kap. TC I – 2.1) in Analogie zu Gl. (1.6.5a) entsprechend Gl. (2.1.7):

$$(s'_{P,Q})_{\text{eff}} = \frac{r_{1,\text{eff}}(P)}{r_{2,\text{eff}}(Q)} = \frac{k_1 c_{A,s}^{n_1}}{k_2 c_{B,s}^{n_2}} \quad (1.6.12a)$$

außerhalb des Katalysators zu beobachten (d.h. messbar)

oder mit den externen Wirkungsgraden  $\eta_{\text{ext}}$  nach Gl. (1.2.7b) zur Eliminierung von  $c_{A,s}$  und  $c_{B,s}$ :

$$(s'_{P,Q})_{\text{eff}} = \frac{\eta_{\text{ext},1} k_1 c_{A,g}^{n_1}}{\eta_{\text{ext},2} k_2 c_{B,g}^{n_2}} \quad (1.6.12b)$$

für die Reaktion der Ordnung  $n = 1$  ergibt sich aus Gl. (1.6.12b), wenn die Wirkungsgrade  $\eta_{\text{ext}}$  nach Gln. (1.2.8a) und (1.2.6f) eingesetzt werden:

$$(s'_{P,Q})_{\text{eff}} = \frac{\left(1 + \frac{k_2}{\beta_{g,B} a}\right) k_1 c_{A,g}}{\left(1 + \frac{k_1}{\beta_{g,A} a}\right) k_2 c_{B,g}} \quad (1.6.12c)$$

da bei Stoffübergangslimitierung  $\frac{k_2}{\beta_{g,B} a} \gg 1$  und  $\frac{k_1}{\beta_{g,A} a} \gg 1$  folgt aus Gl. (1.6.12c):

$$(s'_{P,Q})_{\text{eff}} = \frac{\beta_{g,A} c_{A,g}}{\beta_{g,B} c_{B,g}} \approx \frac{c_{A,g}}{c_{B,g}} \quad \text{mit } \beta_{g,A} \approx \beta_{g,B} \quad (1.6.12d)$$

für das Verhältnis  $s'_{P,Q}$  ohne Stoffübergangslimitierung (d.h.  $\frac{k_2}{\beta_{g,B} a} \ll 1$  und

$\frac{k_1}{\beta_{g,A} a} \ll 1$ ) folgt aus Gl. (1.6.12c):

$$s'_{P,Q} = \frac{k_1 c_{A,g}}{k_2 c_{B,g}} \quad (1.6.12e)$$

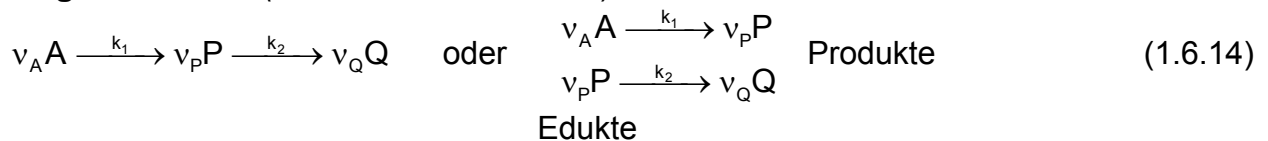
schließlich folgt aus den Gln. (1.6.12d, e):

$$\boxed{\frac{(s'_{P,Q})_{\text{eff}}}{s'_{P,Q}} = \frac{k_2 \beta_{g,A}}{k_1 \beta_{g,B}} \approx \frac{k_2}{k_1}} \quad (1.6.13)$$

*Folgerungen* aus Gl. (1.6.13)

- der Einfluss einer Stoffübergangslimitierung auf die Selektivität von Parallelreaktionen des Typs 2 ist umso *ausgeprägter* je mehr sich die *Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten*  $k_1, k_2$  unterscheiden  
 ⇒ z.B. wird die erwünschte Reaktion 1 (Produkt P) umso mehr begünstigt ( $(s'_{P,Q})_{\text{eff}} > s'_{P,Q}$ ) je größer  $k_2 / k_1$  ist: dann ist aber die unerwünschte, *sehr schnelle* Reaktion 2 ( $k_2$ ) sehr viel stärker *stoffübergangslimitiert* als Reaktion 1 und deshalb benachteiligt

#### ■ Folgereaktionen (isotherme Verhältnisse)



→ Abb. 1.32

Reaktionsordnung für beide Reaktionen:  $n_1 = n_2 = 1$

*erwünschtes* Produkt P (Zwischenprodukt)

in Analogie zu Gl. (1.6.9a) lautet die *Stoffmengenbilanz* für  $i \equiv A$ :

$$\frac{\partial c_A}{\partial t} = v_A r_{1,\text{eff}} + \beta_{g,A} a \Delta c_A \quad (1.6.15a)$$

in Analogie zu Gl. (1.6.2a) lautet die *Stoffmengenbilanz* für  $i \equiv P$ :

$$\frac{\partial c_P}{\partial t} = v_{P1} r_{1,\text{eff}} + v_{P2} r_{2,\text{eff}} + \beta_{g,P} a \Delta c_P \quad (1.6.15b)$$

für  $i \equiv Q$ :

$$\frac{\partial c_Q}{\partial t} = v_Q r_{2,\text{eff}} + \beta_{g,Q} a \Delta c_Q \quad (1.6.15c)$$

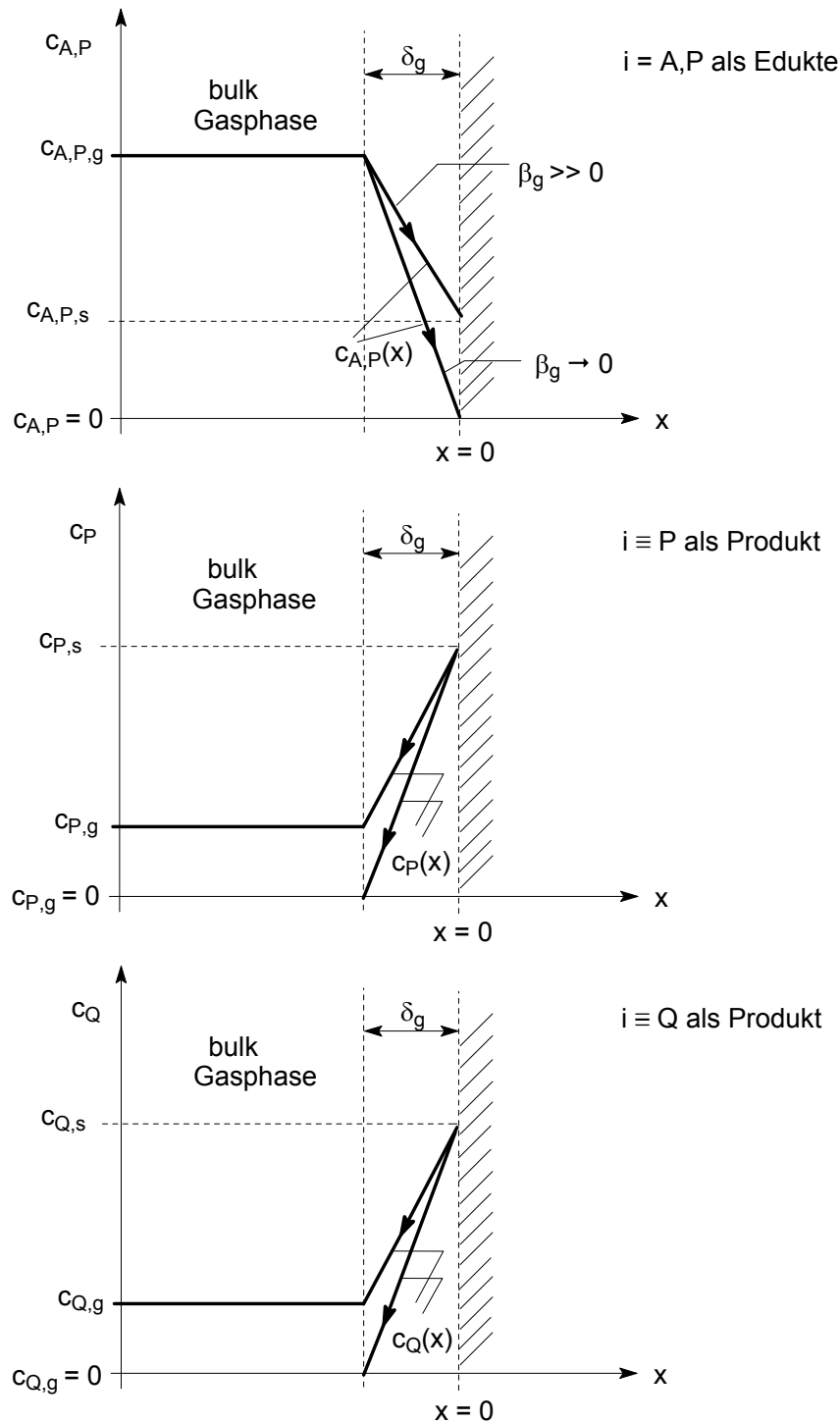
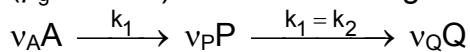


Abb. 1.32 Ausbildung von Konzentrationsprofilen  $c_A(x)$ ,  $c_P(x)$ ,  $c_Q(x)$  – innerhalb des Grenzfilms der Dicke  $\delta_g$  – infolge eines (äußeren) Stoffübergangswiderstandes ( $\beta_g$  endlich) bei einer heterogen katalysierten *Folgereaktion*



im *stationären* Zustand folgt aus:

Gl. (1.6.15a) mit  $v_A = -1$ :

$$-R_{1,\text{eff}} \equiv r_{1,\text{eff}} = \beta_{g,A} a (c_{A,g} - c_{A,s}) \tag{1.6.16a}$$

Gl. (1.6.15b) mit  $v_{P1} = +1$ ,  $v_{P2} = -1$ :

$$R_{2,\text{eff}} \equiv r_{1,\text{eff}} - r_{2,\text{eff}} = \beta_{g,P} a (c_{P,s} - c_{P,g}) \tag{1.6.16b}$$

Gl. (1.6.15c) mit  $v_Q = +1$ :

$$r_{3,\text{eff}} = \beta_{g,Q} a (c_{Q,s} - c_{Q,g}) \quad (1.6.16c)$$

die *unbekannten* Oberflächenkonzentrationen  $c_{A,s}$  und  $c_{P,s}$  lassen sich aus den Bilanzen (1.6.16a, b) berechnen:

mit  $Da_{II_1}$  nach Gl. (1.2.6f):

$$Da_{II_1} \equiv \frac{k_1}{\beta_{g,A} a} \quad (1.6.17a)$$

und

$$Da_{II_2} \equiv \frac{k_2}{\beta_{g,P} a} \quad (1.6.17b)$$

sowie den *Reaktionsgeschwindigkeiten* nach Gl. (1.2.3b) und entsprechend Gl. (1.6.14):

$$r_{1,\text{eff}} = k_1 c_{A,s} \quad (1.6.18a)$$

$$r_{2,\text{eff}} = k_2 c_{P,s} \quad (1.6.18b)$$

zu:

$$c_{A,s} = \frac{c_{A,g}}{1 + Da_{II_1}} \quad (1.6.19a)$$

$$c_{P,s} = \frac{Da_{II_1} c_{A,g}}{(1 + Da_{II_1})(1 + Da_{II_2})} + \frac{c_{P,g}}{1 + Da_{II_2}} \quad (1.6.19b)$$

vereinfachend wird angenommen:

$$\beta_{g,A} = \beta_{g,P} = \beta_{g,Q} \quad (1.6.20)$$

Gl. (1.6.20) ist *nur dann* näherungsweise gut erfüllt, wenn  $Da_A \approx Da_P \approx Da_Q$  vorliegt mit Gl. (1.6.20) folgt aus Gln. (1.6.17a, b):

$$Da_{II_1} \frac{k_2}{k_1} = Da_{II_2} \quad (1.6.21)$$

die differentielle Selektivität  $s_{P,A}$  berechnet sich nach Gl. 2.1.5 (Kap. TC I - 2.1):

$$(s_{P,A})_{\text{eff}} = \frac{(v_A)}{v_P} \frac{R_{2,\text{eff}}}{R_{1,\text{eff}}} = \frac{R_{2,\text{eff}}}{-R_{1,\text{eff}}} = \frac{r_{1,\text{eff}} - r_{2,\text{eff}}}{r_{1,\text{eff}}} \quad (1.6.22a)$$

oder mit den Gln. (1.6.18a, b), (1.6.19a), (1.6.21):

$$(s_{P,A})_{\text{eff}} = \frac{1}{1 + Da_{II_2}} - \frac{k_2}{k_1} \frac{c_{P,g}}{c_{A,g}} \frac{1 + Da_{II_1}}{1 + Da_{II_2}} \quad \text{mit Stoffübergangslimitierung} \quad (1.6.22b)$$

*ohne* Stoffübergangslimitierung gilt nach Gln. (1.6.17a, b):

$$Da_{II_1} \rightarrow 0 \quad \text{und} \quad Da_{II_2} \rightarrow 0$$

$\Rightarrow$  aus Gl. (1.6.22b) folgt dann:

$$(s_{P,A})_{\text{eff}} = 1 - \frac{k_2}{k_1} \frac{c_{P,g}}{c_{A,g}} \quad \text{ohne Stoffübergangslimitierung} \quad (1.6.22c)$$

- *Folgerungen* aus Gl. (1.6.22b)
  - eine *Erniedrigung* von  $(s_{P,A})_{\text{eff}}$  zum erwünschten Produkt P tritt auf bei einer:
    - ▲ *großen*  $Da_{II_1}$ -Zahl bzw.  $Da_{II_1} \gg Da_{II_2}$  für die Teilreaktion  $A \xrightarrow{k_1} P$   
d.h. nach Gl. (1.6.17a): wenn  $\beta_{g,A} a \ll k_1$  ist, also wenn eine starke Stoffübergangslimitierung im Reaktionsschritt 1 existiert, der eine *Erniedrigung* von  $r_{1,\text{eff}}$  bewirkt
    - ▲ hohe Gasphasenkonzentration  $c_{P,g}$ , die sich mit fortschreitendem Umsatz  $U_A$  einstellt
  - Zur Erzielung einer *hohen* Selektivität  $s_{P,A}$  für das erwünschte Produkt P ist also darauf zu achten, dass
    - ▲ möglichst geringe Stoffübergangshemmungen auftreten
    - ▲ die Konzentration  $c_{P,g}$  möglichst klein gehalten wird
  - die Selektivität wird vom *Verhältnis*  $k_2/k_1$  beeinflusst

### ■ Nicht isotherme Verhältnisse

- bei stark exothermen Reaktionen oder endothermen Reaktion kommt es beim Vorliegen von äußeren Wärmeleitwiderständen ( $1/\alpha$  groß) zur Ausbildung von *Temperaturprofilen*  $T(r)$  ( $\rightarrow$  Kap. 1.2.1.2 und Abb. 1.9):  
 $\Rightarrow T_g \neq T_s$   
 $\Rightarrow$  *zusätzliche* Beeinflussung der Selektivität:

$$s = f\left(\frac{k_1(T)}{k_2(T)}\right) \quad (1.6.23)$$

liegt nach Gl. (1.6.13) für *Parallel-* und nach Gln. (1.6.22b, c) für *Folge-*reaktionen vor, wenn sich die *Aktivierungsenergien*  $E_{A,1}$  und  $E_{A,2}$  der beiden katalytischen Reaktionsschritte 1, 2 *unterscheiden*

- *Arrhenius - Zahlen Arh* (Kap. 1.2.1.2)

mit der Definition  $\text{Arh} \equiv \frac{E_A}{RT}$

gilt für die Gasphase g der beiden Teilreaktionen 1, 2:

$$\text{Arh}_g \equiv \frac{E_A}{RT_g} \quad (1.6.24a)$$

$$\text{Arh}_{1,g} \equiv \frac{E_{A,1}}{RT_g} \quad (1.6.24b)$$

$$\text{Arh}_{2,g} \equiv \frac{E_{A,2}}{RT_g} \quad (1.6.24c)$$

$$\Delta\text{Arh}(T_g) \equiv \text{Arh}_{1,g} - \text{Arh}_{2,g} \quad (1.6.24d)$$

$$= \frac{1}{RT_g} [E_{A,1} - E_{A,2}] \quad (1.6.24e)$$

- Berechnung von  $\frac{k_1(T_s)/k_2(T_s)}{k_2(T_s)}$

- nach Gl. (1.2.15b) gilt:

$$k(T_s) = k(T_g) \exp \left[ -\text{Arh}_g \left( \frac{T_g}{T_s} - 1 \right) \right] \quad (1.6.25a)$$

Anwendung von Gl. (1.6.25a) auf die beiden *Reaktionsschritte* 1, 2 liefert:

$$\frac{k_1(T_s)}{k_2(T_s)} = \frac{k_1(T_g)}{k_2(T_g)} \exp \left[ -(\text{Arh}_{1,g} - \text{Arh}_{2,g}) \left( \frac{T_g}{T_s} - 1 \right) \right] \quad (1.6.25b)$$

oder

$$\frac{k_1(T_s)}{k_2(T_s)} = \frac{k_1(T_g)}{k_2(T_g)} \exp \left[ (\text{Arh}_{1,g} - \text{Arh}_{2,g}) \left( \frac{T_s - T_g}{T_s} \right) \right] \quad (1.6.25c)$$

Eliminierung von  $(T_s - T_g)$  in Gl. (1.6.25c)

aus der *differentiellen Wärmebilanz* nach Gl. (2.4.1) folgt im eindimensionalen Fall wenn allein die Terme *Reaktion* und *Wärmeübergang* betrachtet werden:

$$\frac{\partial(\rho c_p T)}{\partial t} = r_R (-\Delta \tilde{h}_R) + \alpha a \Delta T \quad (1.6.26a)$$

im *stationären* Fall gilt:

$$r_R (-\Delta \tilde{h}_R) \equiv \dot{Q}_R = -\alpha a (T_g - T_s) \quad (1.6.26b)$$

$\dot{Q}_{R,V} \left[ \frac{W}{m^3} \right]$  : Wärmestrom (pro Volumeneinheit) infolge Reaktion

oder

$$\boxed{T_s - T_g = \frac{\dot{Q}_{R,V}}{\alpha a}} \quad (1.6.26c)$$

$\dot{Q}_{R,V} > 0$  bzw.  $T_s > T_g$  :  $\Delta \tilde{h}_R < 0$  (exotherme Reaktion)

$\dot{Q}_{R,V} < 0$  bzw.  $T_s < T_g$  :  $\Delta \tilde{h}_R > 0$  (endotherme Reaktion)

- Gl. (1.6.26c) in Gl. (1.6.25c) ergibt das gesuchte Verhältnis:

$$\frac{k_1(T_s)}{k_2(T_s)} = \frac{k_1(T_g)}{k_2(T_g)} \exp \left[ (\text{Arh}_{1,g} - \text{Arh}_{2,g}) \frac{\dot{Q}_{R,V}}{\alpha a T_s} \right] \quad (1.6.27a)$$

oder

$$\boxed{F \equiv \frac{k_1(T_s)/k_2(T_s)}{k_1(T_g)/k_2(T_g)} = \exp \left[ \frac{E_{A,1} - E_{A,2}}{RT_g} \frac{\dot{Q}_{R,V}}{\alpha a T_s} \right]} \quad (1.6.27b)$$

- *Folgerungen und Bemerkungen zu Gl. (1.6.27b), (1.6.23):*

$$\blacktriangle E_{A,1} = E_{A,2} \quad : \quad F = 1 \quad : \quad \frac{k_1(T_s)}{k_2(T_s)} = \frac{k_1(T_g)}{k_2(T_g)} = \text{const.} \quad : \quad s = \text{const.}$$

und / oder  
 $\dot{Q}_{R,V} = 0$

↓

keine Beeinflussung der Selektivität durch Temperaturprofile bei nicht - isothermen, stoffübergangsbestimmten katalytischen Reaktionen

▲ durch den Quotienten  $F \neq 0$  nach Gl. (1.6.27b) wird die zusätzliche Beeinflussung der *Selektivität*  $s$  infolge von *Temperaturprofilen* (bei Wärmeübergangswiderständen im äußeren Grenzfilm) bei *stoffübergangsgehemmten*, heterogenen katalytischen Gasphasenreaktionen beschrieben

▲  $F = f(E_{A,1} - E_{A,2}; \dot{Q}_{R,V})$  : grafische Darstellung nach *Carberry* (1976)

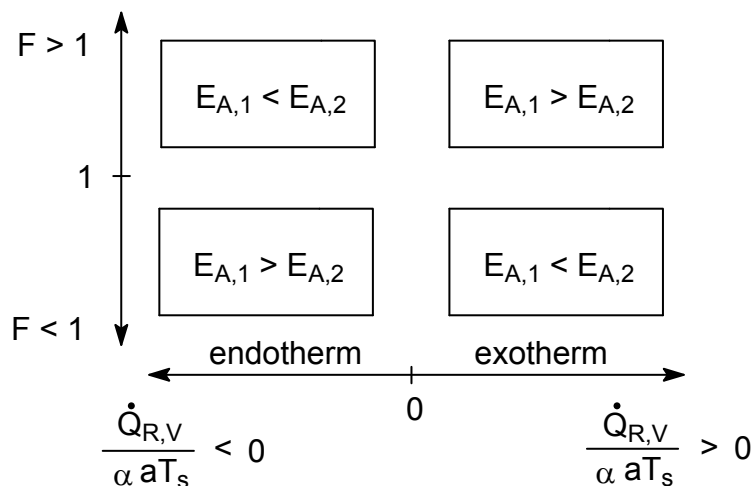


Abb. 1.33 Grafische Darstellung von  $F$  nach Gl. (1.6.27b) in Abhängigkeit von  $E_{A,1} - E_{A,2}$  und von  $\dot{Q}_R$

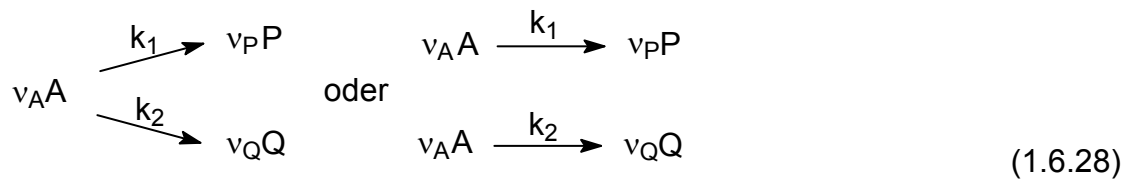
$$F > 1 : \quad \frac{k_1(T_s)}{k_2(T_s)} > \frac{k_1(T_g)}{k_2(T_g)} \quad s \neq \text{const}$$

$$F < 1 : \quad \frac{k_1(T_s)}{k_2(T_s)} < \frac{k_1(T_g)}{k_2(T_g)} \quad s \neq \text{const}$$

## 1.6.2 Innere Transportvorgänge

- In *vielen technisch* wichtigen porösen Katalysatoren laufen *komplexe* Reaktionen (Reaktionsnetzwerke) ab, deren *Selektivität* von *insbesondere Porendiffusionsvorgängen* (innere Konzentrationsprofile) beeinflusst werden können.
- Innere *Wärmeleitwiderstände* (innere *Temperaturprofile*) sind häufig zu vernachlässigen, so dass deren Einfluss auf die Selektivität hier *nicht* behandelt wird (hierzu Spezialliteratur, z.B. *Butt* (1966))

- **Innere Konzentrationsprofile** → Kap. 1.3 und Abb. 1.15
- **Parallelreaktionen**
  - Typ 1



- **gleiche** Reaktionsordnung der beiden Reaktionsschritte 1, 2 :  $n_1 = n_2 = n$   
 RG  $r_1, r_2$  **ohne** Porendiffusionseinfluss nach Gl. (1.3.1c)

$$r_1 = k_1 c_{A,s}^n \tag{1.6.29a}$$

$$r_2 = k_2 c_{A,s}^n \tag{1.6.29b}$$

für die effektiven Reaktionsgeschwindigkeiten  $r_{1,eff}, r_{2,eff}$  erhält man aus Gl. (1.3.6b) die Beziehungen:

$$r_{1,eff} = \eta_1 k_1 c_{A,s}^n \tag{1.6.29c}$$

$$r_{2,eff} = \eta_2 k_2 c_{A,s}^n \tag{1.6.29d}$$

mit  $\eta_1 = \eta_2$ , da allein  $c_{A,s}$  auftritt  $\tag{1.6.29e}$

- die **differentielle** Selektivitäten für P, Q sind, analog zu Gln. (1.6.4a, b) definiert:

$$s_{P,A} = \frac{r_{1,eff}}{r_{1,eff} + r_{2,eff}} = \frac{k_1}{k_1 + k_2} \equiv S_{P,A} \tag{1.6.30a}$$

mit Gln. (1.6.29c, d, e)

und

$$s_{Q,A} = \frac{r_{2,eff}}{r_{1,eff} + r_{2,eff}} = \frac{k_2}{k_1 + k_2} \equiv S_{Q,A} \tag{1.6.30b}$$

Da die Selektivitäten in diesem Fall ( $n_1 = n_2 = n$ ) konzentrationsunabhängig sind, unterscheiden sich die differentiellen (örtlichen) Selektivitäten  $s_i$  **nicht** von den integralen (über den gesamten porösen Katalysator gemittelt) Selektivitäten  $S_i$  (→ Kap. TC I - 2.1):

$$s_{P,A} \equiv S_{P,A} \text{ und } s_{Q,A} \equiv S_{Q,A}$$

- für das Verhältnis  $\frac{s_{P,A}}{s_{Q,A}} \equiv s'_{P,Q}$  ergibt sich

bei **Porendiffusionslimitierung** aus Gln. (1.6.30a, b) bzw. nach Gl. (TC I - 2.1.7):

$$\left( s'_{P,Q} \right)_{eff} = \frac{r_{1,eff}}{r_{2,eff}} = \frac{k_1}{k_2} \tag{1.6.31a}$$



messbar, außerhalb des Katalysators beobachtbares, effektives Selektivitätsverhältnis und **ohne** Porendiffusionslimitierung aus Gln. (1.6.29a, b):

$$s'_{P,Q} \equiv \frac{S_{P,A}}{S_{Q,A}} = \frac{\frac{r_1}{r_1 + r_2}}{\frac{r_2}{r_1 + r_2}} = \frac{r_1}{r_2} = \frac{k_1}{k_2} \tag{1.6.31b}$$

aus Gln. (1.6.31a, b) folgt analog zu Gl. (1.6.7b):

$$(s'_{P,Q})_{\text{eff}} = s'_{P,Q} \quad (n_1 = n_2) \quad (1.6.31c)$$

▲ *Folgerungen* aus den Gln. (1.6.31a, b, c):

- bei Parallelreaktionen vom Typ 1 mit  $n_1 = n_2$  hat die Porendiffusion *keinen* Einfluss auf die differentiellen und integralen Selektivitäten
- unabhängig von einem Porendiffusionseinfluss verlaufen beide Teilreaktionen 1, 2

mit der *gleichen* relativen Geschwindigkeit  $r_1 / r_2 = \frac{r_{1,\text{eff}}}{r_{2,\text{eff}}} \neq f(c_A)$  an *jedem Ort* des

porösen Katalysators, d.h. ein Konzentrationsprofil  $c_A(x)$  oder  $c_A(r)$  kann sich also auf die Selektivitäten *nicht* auswirken

- *ungleiche* Reaktionsordnungen der beiden Reaktionsschritte 1, 2:  $n_1 \neq n_2$   
die differentielle Stoffmengenbilanz lautet für  $i \equiv A$ : (nach Gl. (TC I - 4.0.2c))  
für die Terme *Reaktion, Diffusion*)

$$\frac{\partial c_A}{\partial t} = \sum_{j=1}^2 v_{A,j} r_j + D_{A,\text{eff}} \frac{\partial^2 c_A}{\partial x^2} \quad (1.6.32a)$$

oder im *stationären* Fall  $\left( \frac{\partial c_A}{\partial t} = 0 \right)$  mit  $v_A = -1$ :

$$D_{A,\text{eff}} \frac{d^2 c_A(x)}{dx^2} - (r_1 + r_2) = 0 \quad (1.6.32b)$$

oder für  $r_1, r_2$  entsprechend Gl. (1.3.1c) für  $n_1 \neq n_2$ :

$$D_{A,\text{eff}} \frac{d^2 c_A(x)}{dx^2} - (k_1 c_A^{n_1}(x) + k_2 c_A^{n_2}(x)) = 0 \quad (1.6.32c)$$

$$\underbrace{\quad}_{r_1(x)} \quad \underbrace{\quad}_{r_2(x)}$$

für das Verhältnis  $r_1 / r_2$  der beiden Bildungsgeschwindigkeiten für P, Q in Gln. (1.6.32b, c) an einem beliebigen Ort  $x$  gilt:

$$\frac{r_1(x)}{r_2(x)} = \frac{k_1}{k_2} c_A(x)^{n_1-n_2} \quad (1.6.33)$$

für das außerhalb des Katalysators beobachtbare, effektive Selektivitätsverhältnis  $(s'_{P,Q})_{\text{eff}}$  gilt entsprechend Gl. (1.6.31a) bzw. nach Gl. (TC I - 2.1.7):

$$(s'_{P,Q})_{\text{eff}} = \frac{r_{1,\text{eff}}}{r_{2,\text{eff}}} = \frac{\int_0^L r_1(x) dx}{\int_0^L r_2(x) dx} = \frac{k_1 \int_0^L c_A^{n_1}(x) dx}{k_2 \int_0^L c_A^{n_2}(x) dx} \quad (1.6.34)$$

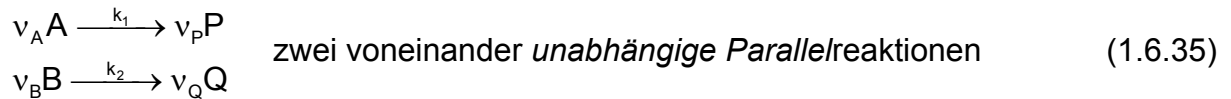
↳ Gl. (1.6.32c)

↳ Gl. (1.3.5a)

ausgewählte Lösungen von Gl. (1.6.34) → *Roberts* (1972)

- **Folgerungen** aus Gl. (1.6.34):
  - die Porendiffusion beeinflusst also bei Parallelreaktionen vom Typ 1 mit  $n_1 \neq n_2$  deren Selektivität:  
 $c_A(x) = f(D_{A,\text{eff}})$  : aus DGL (1.6.32c) berechenbar

- **Typ 2**



die Edukte *A* und *B* unterliegen einer Porendiffusionshemmung  $\Rightarrow \eta_1 \neq \eta_2$

die Bildungs- / Zerfallsgeschwindigkeiten  $r_1, r_2$  für *P, Q* ohne Porendiffusions-

limitierung lauten, entsprechend Gl. (1.3.1c) für  $c_A = c_{A,s}$  :  $\left( r \equiv \frac{1}{v_i} \frac{dc_i}{dt} \right)$

$$r_1 = \frac{dc_A}{dt} = \frac{dc_P}{dt} = k_1 c_{A,s}^{n_1} \quad (1.6.36a)$$

$$r_2 = \frac{dc_B}{dt} = \frac{dc_Q}{dt} = k_2 c_{B,s}^{n_2} \quad (1.6.36b)$$

die RG  $r_1, r_2$  für *P, Q* lauten nach Gl. (1.3.6b) bei Porendiffusionslimitierung:

$$r_{1,\text{eff}} = \frac{dc_A}{dt} = \frac{dc_P}{dt} = \eta_1 k_1 c_{A,s}^{n_1} \quad (1.6.37a)$$

$$r_{2,\text{eff}} = \frac{dc_B}{dt} = \frac{dc_Q}{dt} = \eta_2 k_2 c_{B,s}^{n_2} \quad (1.6.37b)$$

für das effektive Selektivitätsverhältnis  $(s'_{P,Q})_{\text{eff}}$  erhält man nach Gl. (TC I - 2.1.7)

in Analogie zu Gl. (1.6.12a) bzw. nach Gln. (TC I - 2.1.8) :

$$(s'_{P,Q})_{\text{eff}} = \frac{r_{1,\text{eff}}}{r_{2,\text{eff}}} = \frac{dc_A}{dc_B} = \frac{dc_P}{dc_Q} \quad (1.6.38a)$$

mit den Gln. (1.6.37a, b) sowie im Fall starker Porendiffusionshemmung:

$$\eta \sim \frac{1}{\psi} \quad \text{nach Gl. (1.3.16a):}$$

$$(s'_{P,Q})_{\text{eff}} = \sqrt{\frac{n_2 + 1}{n_1 + 1} \frac{k_1}{k_2} \frac{D_{A,\text{eff}}}{D_{B,\text{eff}}} \frac{c_{A,s}^{n_1+1}}{c_{B,s}^{n_2+1}}} \quad (1.6.38b)$$

oder für die Näherung  $D_{A,\text{eff}} \approx D_{B,\text{eff}}$  und der Annahme  $n_1 = n_2 = 1$

$$\boxed{(s'_{P,Q})_{\text{eff}} = \sqrt{\frac{k_1}{k_2} \frac{c_{A,s}}{c_{B,s}}}} \quad \textit{mit Porendiffusionslimitierung} \quad (1.6.38c)$$

als Vergleich gilt für  $s'_{P,Q}$

ohne Porendiffusionslimitierung entspr. Gl. (1.6.31b) und  $n_1 = 1 = n_2$  :

$$\boxed{s'_{P,Q} \equiv \frac{r_1}{r_2} = \frac{k_1}{k_2} \frac{c_{A,s}}{c_{B,s}}} \quad \textit{ohne Porendiffusionslimitierung} \quad (1.6.38d)$$

- *Folgerungen* aus den Gl. (1.6.38c, d):

$$(s'_{P,Q})_{\text{eff}} \sim \sqrt{\frac{k_1}{k_2}} \Rightarrow \text{solange } k_1 > k_2 \text{ wird die Selektivität } (s'_{P,Q})_{\text{eff}} \text{ des Produktes P infolge Porendiffusionshemmung } \textit{erniedrigt}$$

$$s'_{P,Q} \sim \frac{k_1}{k_2}$$

⇒ die größere RG Konstante  $k_1$  der Reaktion 1 zum Produkt P bewirkt eine stärkere Porendiffusionshemmung der Reaktion 1 (*Abnahme* von  $r_{1,\text{eff}}$  infolge Erniedrigung von  $\eta_1$ )

- Typ 3

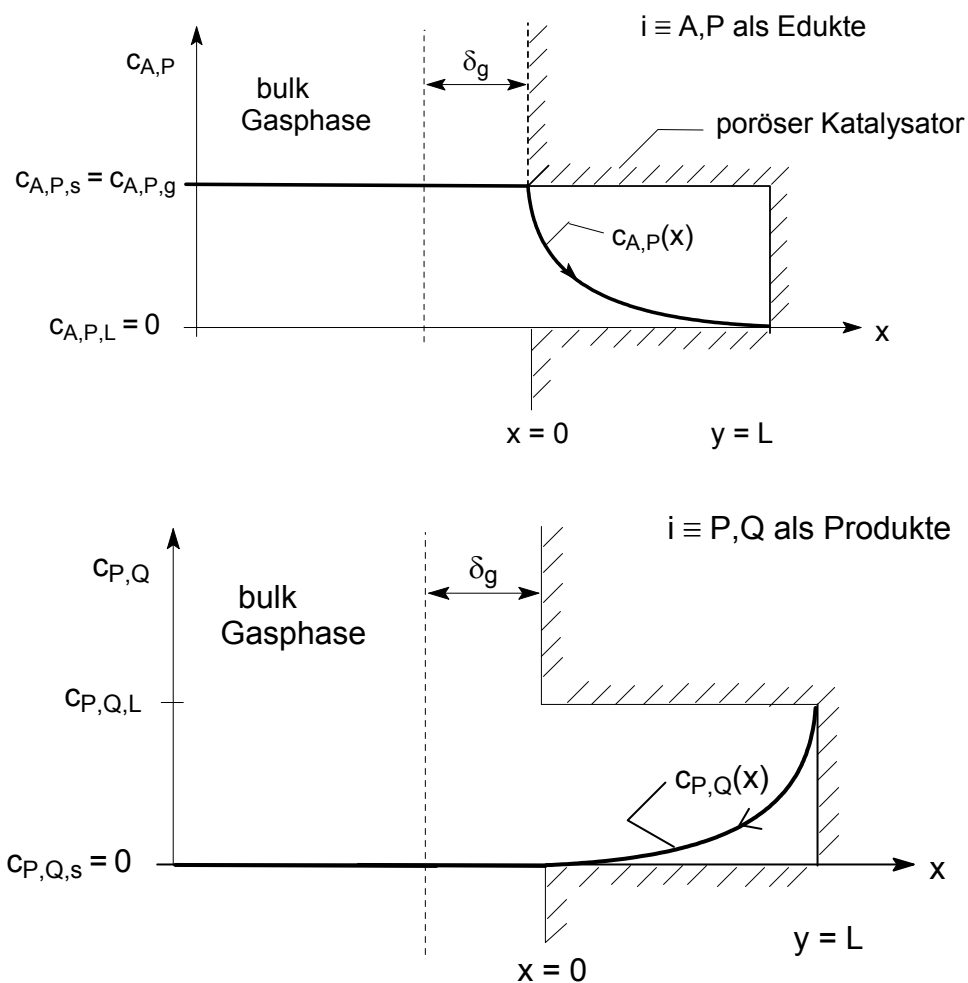
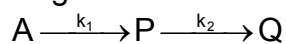


Abb. 1.34 Ausbildung von Konzentrationsprofilen  $c_A(x)$ ,  $c_P(x)$ ,  $c_Q(x)$  wobei definiert wird:

$$c_A(x), c_P(x) \equiv c_{A,P}(x) \quad \text{und} \quad c_P(x), c_Q(x) \equiv c_{P,Q}(x)$$

– im Inneren des porösen Katalysators der Länge  $L$  – infolge eines inneren Porendiffusionswiderstandes ( $\psi \rightarrow \infty$ ,  $\eta \rightarrow 0$ ) bei einer heterogen katalytischen Folgereaktion



- die Potenzansätze der beiden Reaktionsschritte in Netzwerk (1.6.39) lauten für jeweils  $n = 1$ , *ohne* Porendiffusionshemmung, entsprechend Gl. (1.3.1c) (mit  $c_A(x) = c_{A,s}$  und  $c_P(x) = c_{P,s}$ ):

$$r_1 = k_1 c_{A,s} \quad (1.6.40a)$$

$$r_2 = k_2 c_{P,s} \quad (1.6.40b)$$

hiermit lässt sich nach Gl. (TC I - 2.1.5) entsprechend Gl. (1.6.22a) die *differentielle Selektivität*  $s_{P,A}$  berechnen:

$$s_{P,A} = \frac{r_1 - r_2}{r_1} = 1 - \frac{k_2 c_{P,s}}{k_1 c_{A,s}} \quad \text{ohne Porendiffusionshemmung} \quad (1.6.41)$$

- *mit Einfluss der Porendiffusionshemmung*  
die Potenzansätze für die beiden Reaktionen des Netzwerkes (1.6.39) lauten hier für jeweils  $n = 1$ , entsprechend Gl. (1.3.1c) (mit  $c_A(x)$  und  $c_P(x)$ ):

$$r_1 = k_1 c_A(x) \quad (1.6.42a)$$

$$r_2 = k_2 c_P(x) \quad (1.6.42b)$$

analog Gln. (1.3.5) werden hieraus die effektiven, außerhalb des Katalysators messbaren *effektiven* Reaktionsgeschwindigkeiten  $r_{1,eff}$  und  $r_{2,eff}$  wie folgt berechnet:

$$r_{1,eff} = \frac{1}{L} \int_{x=0}^L r_1(x) dx \quad (1.6.43a)$$

$$r_{2,eff} = \frac{1}{L} \int_{x=0}^L r_2(x) dx \quad (1.6.43b)$$

für die effektive *differentielle* Selektivität  $(s_{P,A})_{eff}$  gilt wieder Gl. (TC I - 2.1.5) bzw. analog zu Gl. (1.6.41):

$$(s_{P,A})_{eff} = \frac{r_{1,eff} - r_{2,eff}}{r_{1,eff}} \quad (1.6.44a)$$

oder mit den Gln. (1.6.42a, b), (1.6.43a, b):

$$(s_{P,A})_{eff} = 1 - \frac{r_{2,eff}}{r_{1,eff}} = 1 - \frac{k_2 \int_0^L c_P(x) dx}{k_1 \int_0^L c_A(x) dx} \quad (1.6.44b)$$

die Berechnung von  $c_A(x)$ ,  $c_P(x)$  in Gl. (1.6.44b) muss über die *differentiellen* Stoffmengenbilanzen für A und P nach Gl. (TC I - 4.0.2c) bzw. entsprechend Gl. (1.6.32a) für  $i \equiv A$  ( $j = 1$ ):

$$\frac{\partial c_A(x)}{\partial t} = v_A r_1(x) + D_{A,eff} \frac{\partial^2 c_A(x)}{\partial x^2} \quad (1.6.45a)$$

$i \equiv P$  ( $j = 2$ ):

$$\frac{\partial c_P(x)}{\partial t} = v_{P1} r_1(x) + v_{P2} r_2(x) + D_{P,eff} \frac{\partial^2 c_P(x)}{\partial x^2} \quad (1.6.45b)$$

im stationären Fall folgt aus den DGLs (1.6.45a, b) wenn  $v_A = -1$ ,  $v_{P1} = 1$ ,  $v_{P2} = -1$ , sowie die Gl. (1.6.42a, b) berücksichtigt werden:

$$D_{A,\text{eff}} \frac{d^2 c_A(x)}{dx^2} - k_1 c_A(x) = 0 \quad (1.6.46a)$$

$$D_{P,\text{eff}} \frac{d^2 c_A(x)}{dx^2} + k_1 c_A(x) - k_2 c_P(x) = 0 \quad (1.6.46b)$$

Werden die Lösungen  $c_A(x)$ ,  $c_P(x)$  der DGLs (1.6.46a, b) in Gl. (1.6.44b) eingeführt und integriert, dann resultiert für  $(s_{P,A})_{\text{eff}}$  aus Gl. (1.6.44b):

$$(s_{P,A})_{\text{eff}} = \frac{1 - \left(\frac{\psi_2}{\psi_1}\right)^2 \left(\frac{\eta_2}{\eta_1}\right)}{1 - \left(\frac{\psi_2}{\psi_1}\right)^2} - \frac{\eta_2 k_2 c_{P,s}}{\eta_1 k_1 c_{A,s}} \quad (1.6.47a)$$

mit

$$\eta_1 = \frac{\tanh \psi_1}{\psi_1}, \quad \eta_2 = \frac{\tanh \psi_2}{\psi_2} \quad (1.6.47b)$$

$$\psi_1 = L \sqrt{\frac{k_1}{D_{A,\text{eff}}}}, \quad \psi_2 = L \sqrt{\frac{k_2}{D_{P,\text{eff}}}} \quad (1.6.47c)$$

$$\left(\frac{\psi_2}{\psi_1}\right)^2 = \frac{k_1 D_{P,\text{eff}}}{k_2 D_{A,\text{eff}}} \quad (1.6.47d)$$

für starke Porendiffusionshemmung (d.h.  $\eta_{1,2} \approx \frac{1}{\psi_{1,2}}$ ) und der *Näherung*

$D_{A,\text{eff}} \approx D_{P,\text{eff}}$  vereinfacht sich Gl. (1.6.47a) zu der Beziehung:

$$(s_{P,A})_{\text{eff}} = \frac{1}{1 + \sqrt{\frac{k_2}{k_1}}} - \sqrt{\frac{k_2}{k_1}} \frac{c_{P,s}}{c_{A,s}} \quad \text{mit Porendiffusionshemmung,} \quad (1.6.47e)$$

für  $D_{A,\text{eff}} \approx D_{P,\text{eff}}$

- *Folgerung* aus dem Vergleich von Gl. (1.6.47e) mit Gl. (1.6.41):

- der 1. Term der beiden Gleichungen wird durch das *additive* Glied  $\sqrt{\frac{k_2}{k_1}}$  im Nenner bei Porendiffusion *vermindert*

- der 2. Term enthält bei Porendiffusion die Wurzel  $\sqrt{\frac{k_2}{k_1}}$

⇒ für  $k_1 > k_2$  bzw.  $k_2/k_1 < 1$  führen beide Termänderungen zu einer *Erniedrigung* von  $(s_{P,A})_{\text{eff}}$  infolge Porendiffusionseinfluss

- **Problem**

wenn  $D_{A,\text{eff}} \neq D_{P,\text{eff}}$ , z.B. bei der *Hydrierung* von *Aromaten*, kann die oben beschriebene vereinfachte Darstellung *nicht* mehr angewandt werden: die Diffusionsvorgänge müssen mit den *Stephan - Maxwell* Ansätzen beschrieben werden ((*Bird* (1960), *Schlünder* (1984))

## 1.7 Kriterien zur Abschätzung des Einflusses von Stoff- und Wärmetransportvorgängen

- bei *bekannter* Reaktionsgeschwindigkeit  $r_R$  (z.B. experimentell) für eine *bestimmte Reaktionsbedingung* (d.h. für ein bestimmtes  $T$ ,  $p_\Sigma$ ,  $c_{A,g}$  bzw.  $c_{A,s}$ ) lassen sich für *einfache* Reaktionen sog. Kriterien ( $\rightarrow$  Tab. 1.7) formulieren: diese Kriterien ermöglichen eine Abschätzung darüber, ob die Reaktion von Transportvorgängen beeinflusst wird oder nicht. In den folgenden Tabellen sind für einige wichtige äußere und innere Transportwiderstände *Kriterien* (mit Gültigkeitsbereichen) angegeben bei deren *Erfüllung* die entsprechenden *Transportwiderstände vernachlässigbar* sind.

Als Einflussgrößen in den Kriterien treten auf:

- charakteristische *Abmessung* des Katalysator - Pellets:  $d_{p_0}$ ,  $\varepsilon$ ,  $a$ 
  - $\varepsilon$  : relatives Kornzwischenraumvolumen
- Transportgrößen :  $\beta_g$ ;  $D_{i,eff}$ ,  $\alpha$ ,  $\lambda_{eff}$ ,  $\nu$ 
  - $\nu$  : kinematische Zähigkeit
- reaktionskinetische / thermodynamische Größen:

$$k_{eff} \text{ in } [s^{-1}], r_{R,eff} \text{ in } [mol/(cm^3s)], \Delta \tilde{h}_R, T_g, T_s, \eta, E_A, Arh_s \equiv \frac{E_A}{RT_s}, Arh_g \equiv \frac{E_A}{RT_g}$$

- *komplexe* Reaktionen  
Anwendung von Kriterien: i. A. große Unsicherheiten  
 $\Rightarrow$  es müssen die zugehörigen Stoffmengen- *und* Wärmebilanzen *gelöst* werden

Tab. 1.7 Kriterien zur Abschätzung vernachlässigbarer Transportwiderstände am oder / und Katalysator - Pellet bei einfachen Reaktionen

Transportwiderstand	Kriterium	Gültigkeitsbereich	Autoren
äußerer Stoffübergang am Katalysator - Pellet	$\frac{k_{\text{eff}} d_{P_0}^{3/2}}{(1-\varepsilon) 11 \sqrt{u_g} D_{i,k}} < 0.1$	$\eta > 0.9$ $n = 1$	Ruthven (1968)
	$\frac{r_{R,\text{eff}} d_{P_0}}{2(1-\varepsilon) \beta_g c_{i,g}  \eta } < 0.15$	$\eta \geq 0.95$ für $n = 1$	Mears (1971, 1973)
	$\frac{2.32 r_{R,\text{eff}} d_{P_0}}{D_{i,k} a \text{Re}^{0.7} \text{Sc}^{0.3} c_{i,g}} < 0.01$	$\text{Re} \equiv \frac{4 U_g \varepsilon}{v a}$ $\text{Sc} \equiv \frac{v}{D_{i,k}}$ a: spezifische äußere Oberfläche	Rosahl, Gelbin (1966)
Porendiffusion im Katalysator	$\frac{r_{R,\text{eff}} d_{P_0}^2}{4(1-\varepsilon) D_{i,\text{eff}} c_{i,g}}$ <ul style="list-style-type: none"> <li>— <math>&lt; 1</math></li> <li>— <math>&lt; 6</math> (<math>n = 0</math>)</li> <li>— <math>&lt; 0.6</math> (<math>n = 1</math>)</li> <li>— <math>&lt; 0.3</math> (<math>n = 2</math>)</li> <li>— <math>&lt; \frac{1}{ \eta }</math> (<math>n \neq 0</math>)</li> </ul>	$\eta \geq 0.95, n \neq 0, n > 0$  $\eta \geq 0.95$  $\eta \geq 0.95, n \neq 0, n > 0$	Weisz (1954, 1957), Prater (1954)  Weisz (1957)  Stewart, Villadren (1969) Mears (1971, 1973)
äußerer Wärmeübergang am Katalysator	$\frac{(-\Delta \tilde{h}_R) r_{R,\text{eff}} d_{P_0} E_A}{2(1-\varepsilon) \alpha T_g R T_g} < 0.15$	$0.95 \leq \eta \leq 1.05$	Mears (1971, 1973)

<p>Wärmetransport im Katalysator</p>	$Bi = \frac{\alpha d_{Po}}{\lambda_{Po}} \begin{cases} < 1 \\ < 7 \\ < 10 \end{cases}$ $\frac{(-\Delta\tilde{h}_R) r_{R,eff} d_{Po}^2}{4 (1-\varepsilon) \lambda_{eff} T_s} < \frac{RT_s}{E_A}$	$0.95 \leq \eta \leq 1.05$ $0.95 \leq \eta \leq 1.05$	<p>Carberry (1966) Ferguson, Finlayson (1974) Mears (1971, 1973)</p> <p>Anderson (1963)</p>
<p>Wärme- und Stofftransport im Katalysator</p>	$ n - Arh_s \beta_{P,W,s}  a_{3,s} < 1$	$ n - Arh_s \beta_{P,W,s}  \neq 0$ $0.95 \leq \eta \leq 1.05$ $a_1 \equiv \frac{(-\Delta\tilde{h}_R) r_{R,eff} d_{Po}}{2(1-\varepsilon) \alpha T_g}$ $a_2 \equiv \frac{r_{R,eff} d_{Po}}{4(1-\varepsilon) \beta_g c_{i,g}}$ $a_{3,g/s} \equiv \frac{r_{R,eff} d_{Po}^2}{4(n-\varepsilon) D_{i,eff} c_{i,g/s}}$	<p>Hudgins (1968)</p> <p>Mears (1971, 1973)</p>
<p>Wärme- und Stofftransport <i>am</i> und <i>im</i> Katalysator</p>	$\frac{1 + 0.33 Arh_s a_1}{ n - Arh_g \beta_{P,W,g}  (1 + 0.33 n a_2) a_{3,g}} > 1$	$\beta_{P,W;g/s} \equiv \frac{(-\Delta\tilde{h}_R) D_{i,eff} c_{i,g}}{\lambda T_{g/s}}$ $Arh_{g/s} \equiv \frac{E_A}{RT_{g/s}}$	

Fortsetzung Tab. 1.7

## 1.8 Behandlung von Reaktion mit Transportvorgängen mit der Formalkinetik

### 1.8.1 Vorbemerkung

Das folgende Kapitel 1.8 führt die bereits in *Kap. 1.1.2* begonnenen Überlegungen im Zusammenhang mit der *Formalkinetik*  $\Phi(U)$  [ $\rightarrow$  Kap. TC I - 3.0] konsequent fort und verwendet *diese* zur Beschreibung des Zusammenwirkens von Reaktion mit Stofftransportvorgängen.

Diese Methode ist besonders "elegant" und bietet viele noch zu ersehende Vorteile. Insbesondere bleibt der *Rechengang* für homogene Reaktoren ohne transportlimitierte Reaktionen ( $\rightarrow$  Mikrokinetik wie in Kap. TC I - 3.0 dargestellt) auch bei der Berechnung von *Mehrphasenreaktoren* (makrokinetische Behandlung) erhalten.

*Ziel* dieser Berechnungen: *explizite* Formulierungen von  $r_{\text{eff}}$  nach Gl. (1.1.11a), d.h. von  $r_{\text{Ma},0}$  und  $\Phi_{\text{Ma}}(U)$

für die hierzu erforderlichen Transportgesetze werden allein *einfache Näherungen* verwendet

$\Rightarrow$  es ist daher wenig sinnvoll die makrokinetischen Zusammenhänge allzuweit zu verallgemeinern

$\Rightarrow$  wichtiger ist, die *Grenzen* solcher Berechnungsmethoden darzustellen und zweckmäßige einfache Näherungen für die *praktische Berechnung* aufzustellen

*Wichtig:* die im Folgenden (und bereits in Kap. 1.1.2. realisiert) gewählte Darstellung liefert gleichzeitig Berechnungsmethoden für *Mehrphasenreaktoren*

### 1.8.2 Zusammenwirken von Reaktion mit Stoffübergang

#### ■ Spezialfall: Reaktionen der Ordnung $n = 1$

- die Ermittlung von  $\Phi_{\text{Ma}}(U)$  nach Gl. (1.1.11a) ist einfach, da sowohl die Reaktionsvorgänge als auch die Stofftransportvorgänge  $\sim c_i$ , d.h. 1. Ordnung sind:

$$\Phi_{\text{Ma}}(U) = 1 - U \quad (1.8.1)$$

$\Rightarrow$  die i. a. aufwendige Ermittlung von  $\Phi_{\text{Ma}}(U)$  ist hier (d.h. bei  $n = 1$ ) *nicht* erforderlich

- schnelle Oberflächenreaktion mit vorgelagertem *Stoffübergang* (Stoffübergangshemmung) des Eduktes A):



nach Gl. (1.2.3a)

$$r_s = (k/a) c_{A,s} \quad (1.8.3)$$

es lässt sich zeigen ( $\rightarrow$  Kap. 1.2.1), dass man für die effektive RG  $r_{\text{eff}}$  nach Gl. (1.2.5a) erhält:

$$r_{\text{eff}} = \frac{a(k/a)}{1 + \frac{k/a}{\beta_g}} c_{A,g} \quad (1.8.4a)$$

oder mit  $c_{A,g} \equiv c_{A,in}(1-U)$

$$r_{eff} = \frac{a c_{A,in}}{\underbrace{1}_{r_{Ma,0}} + \underbrace{1}_{\Phi_{Ma}(U)}} \quad (1.8.4b)$$

$$\Rightarrow$$

$$r_{Ma,0} = \frac{a c_{A,in}}{\frac{1}{k/a} + \frac{1}{\beta_g}} \quad \text{und} \quad (1.8.4c)$$

$$\Phi_{Ma}(U) = 1 - U \quad (1.8.4d)$$

Gl. (1.8.4c) in Gl. (1.1.13) liefert ( $v_A = -1$ ):

$$Da_{l,eff} = a \tau_0 \frac{(k/a)\beta_g}{(k/a) + \beta_g} \quad (1.8.4e)$$

■ **Bestimmung der Makrokinetik für Reaktionen der Ordnung n**

- insbesondere bei sehr schnellen, heterogenen katalysierten Gasreaktionen: Stoffübergangswiderstand in der *Transportphase* (bei Mehrphasenreaktoren)

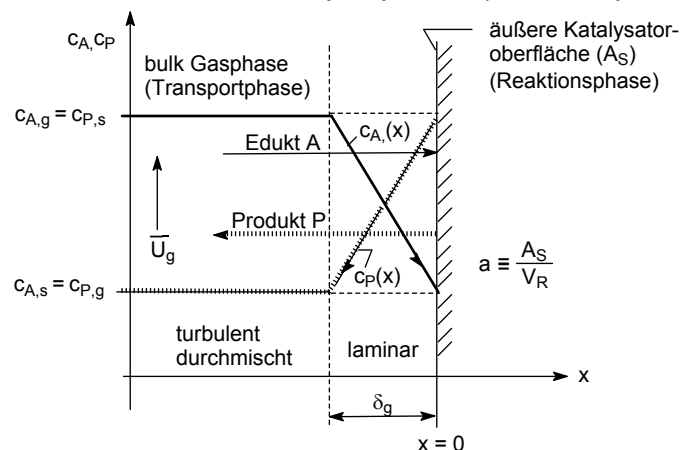


Abb. 1.35 Konzentrationsprofile  $c_A(x)$ ,  $c_P(x)$  bei schnellen heterogenen katalysierten, stoffübergangsgehemmten Gasreaktion in Mehrphasenreaktoren

- Stoffmengenbilanzen für  $i \equiv A$  (Edukt) in der Transportphase es sollen die beiden Grenzfälle Kap. 1.1.2 der Transportphase
  - vollständig durchmischt : CSTR - Verhalten
  - ohne Durchmischung : PFTR - Verhalten

die differentielle Stoffmengenbilanz nach Gl. (TC I – 4.0.2c) lautet bei Berücksichtigung allein der Terme für Konvektion und Stoffübergang für das Edukt  $i \equiv A$ :

$$\frac{\partial c_A}{\partial t} = - \underbrace{\frac{\partial(c_A U)}{\partial x}}_{> 0} + \underbrace{\beta_g a \Delta c_A}_{< 0} \quad (1.8.5a)$$

im *stationären* Fall gilt  $\left(\frac{\partial c_A}{\partial t} = 0\right)$ , mit  $\Delta c_A \equiv c_{A,s} - c_A$

$$-\frac{d(c_A U)}{dx} = \beta_g a (c_A - c_{A,s}) \quad (1.8.5b)$$

$\underbrace{\hspace{2em}}_{> 0} \quad \underbrace{\hspace{2em}}_{> 0}$

- CSTR - *Verhalten der Transportphase*

aus Gl. (1.8.5b) folgt entsprechend Gl. (TC I – 4.3.16):

$$(c_{A,in} - c_A) \frac{\dot{V}_{in}}{V_R} = \beta_g a (c_A - c_{A,s}) \quad (1.8.6a)$$

$\underbrace{\hspace{2em}}_{> 0} \quad \underbrace{\hspace{2em}}_{> 0}$

mit

$$c_A \equiv c_{A,in} (1 - U) \quad \text{und} \quad (1.8.7a)$$

$$c_{A,s} \equiv c_{A,in} (1 - U_s) \quad (1.8.7b)$$

ergibt sich aus Gl. (1.8.6a):

$$U = \frac{\beta_g a V_R}{\dot{V}_{in}} (U_s - U) \quad \text{CSTR} \quad (1.8.6b)$$

- PFTR - *Verhalten der Transportphase*  $\bar{u}_0$ : lineare Leerrohrgeschwindigkeit

aus Gl. (1.8.5b) folgt entsprechend Gl. (TC I – 4.2.1b) sowie mit

$$\bar{u}_0 \equiv \frac{\dot{V}_{in}}{A} = \frac{\dot{V}_{in}}{V_R / L} \quad (1.8.8)$$

wenn ist:

L : Länge des Reaktors (PFTR)  
 : Höhe des Wirbelbettes (CSTR)

$$-L \frac{dc_A}{dx} = \beta_g \frac{a V_R}{\dot{V}_{in}} (c_A - c_{A,s}) \quad (1.8.9a)$$

$\underbrace{\hspace{2em}}_{> 0} \quad \underbrace{\hspace{2em}}_{> 0}$

mit den Gln. (1.8.7a, b) ergibt sich aus Gl. (1.8.8a):

$$L \frac{dU}{dx} = \frac{\beta_g a V_R}{\dot{V}_{in}} (U_s - U) \quad (1.8.9b)$$

- Einführung von L aus Gl. (1.8.8) in die Beziehungen Gln. (1.8.6b), (1.8.9b) ergibt

$$\left( L = \bar{u}_0 \frac{V_R}{\dot{V}_{in}} \right):$$

$$U = \beta_g a \frac{L}{\bar{u}_0} (U_s - U) \quad : \quad \text{CSTR} \quad (1.8.6c)$$

und

$$L \frac{dU}{dx} = \beta_g a \frac{L}{\bar{u}_0} (U_s - U) : \text{PFTR} \quad (1.8.9c)$$

Zur gemeinsamen Behandlung beider Reaktortypen (Grenzfälle) wird gesetzt:

$$q \equiv U_s - U \quad (1.8.10a)$$

oder für den wichtigen Umsatz  $U_s$  an der Phasengrenze (wichtig für die Bilanzierung der Reaktionsphase ( $\rightarrow$  Abb. 1.35))

$$U_s = U + q \quad (1.8.10b)$$

mit Definition (1.8.10a) folgt aus den Gln. (1.8.6c), (1.8.9c):

$$q = \frac{U}{\beta_g a L / \bar{u}_0} \quad \text{für CSTR} \quad (1.8.11a)$$

$$q = \frac{\bar{u}_0}{\beta_g a} \frac{dU}{dx} \quad \text{für PFTR} \quad (1.8.11b)$$

- **Bestimmung der Makrokinetik**

für eine heterogen katalysierte Oberflächenreaktion an einem *unporösen* Katalysator lautet die stationäre Stoffmengenbilanz für  $i \equiv A$ , nach Gl. (1.2.1b):

$$\beta_g a (c_A - c_{A,s}) = (-v_A) r_{\text{eff}} \quad (1.8.12)$$

Einführung der *Formalkinetik* der *Oberflächenreaktion* mit der RG  $r_s$  ( $\rightarrow$  Gl. (1.1.1):

$$r_s = r_{s0} \Phi(U_s) \quad (1.8.13a)$$

mit Gl. (3.1.18b) (Kap. TC I – 3.1):  $r_{\text{eff}} = a r_s$  folgt aus Gl. (1.8.13a):

$$r_{\text{eff}} = a r_{s0} \Phi(U_s) \quad (1.8.13b)$$

mit Gln. (1.8.7a, b), (1.8.13b) ergibt sich aus Gl. (1.8.12):

$$U_s - U = a_1 \Phi(U_s) \quad (1.8.14)$$

mit

$$a_1 \equiv \frac{(-v_A) r_{s0}}{\beta_g c_{A,\text{in}}} \quad (1.8.15a)$$

oder mit  $a r_{s0} \equiv r_0$  und Gl. (1.1.6c):

$$a_1 = \frac{(-v_A) r_0}{\beta_g a c_{A,\text{in}}} \equiv \text{Da}_{\text{II}} = \frac{\text{Reaktionsgeschwindigkeit}}{\text{Stoffübergangsgeschwindigkeit}} \quad (1.8.15b)$$

$$a_1 \ll 1 : k \ll \beta_g a : \text{Reaktion ist } \textit{kinetisch} \text{ kontrolliert} \quad (1.8.15c)$$

$$a_1 \gg 1 : k \gg \beta_g a : \text{Reaktion ist } \textit{stoffübergangskontrolliert} \quad (1.8.15d)$$

die *allgemeine Vorschrift* zur Ermittlung der *Makrokinetik* folgt durch Einsetzen von Gl. (1.8.10b) in Gl. (1.8.14) und lautet:

$$q(U) = a_1 \Phi(U + q) \quad \text{allgemeines Rechenschema} \quad (1.8.16)$$

Auflösen von Gl. (1.8.16) nach  $q$  und setzen:

$$\left( \beta_g a \frac{L}{u_0} \right) q(U) \equiv Da_{I,eff} \Phi_{Ma}(U) \quad \text{Regel zur Bestimmung von } \Phi_{Ma}(U) \quad (1.8.17a)$$

mit der *Nebenbedingung*:

$$\Phi_{Ma}(U=0) = 1 \quad (1.8.17b)$$

folgt aus Gl. (1.8.17a):

$$Da_{I,eff} = \left( \beta_g a \frac{L}{u_0} \right) q(U=0) \quad (1.8.17c)$$

- *Anwendung* des allgem. Rechenschemas Gl. (1.8.16) und der Regel Gl. (1.8.17a)

- *Reaktion der Ordnung*  $n = 1$

für eine Mikrokinetik mit  $n = 1$  gilt nach Tab. 4.2 (Kap. TC I - 4.0):

$$\Phi(U_s) = 1 - U_s \quad (1.8.18)$$

⇒ mit Gl. (1.8.10b):

$$\Phi(U+q) = 1 - (U+q) = 1 - U - q \quad (1.8.19)$$

*Berechnung von*  $q$  nach Gl. (1.8.16): mit Gl. (1.8.19):

$$q = a_1(1 - U - q) \quad \text{oder} \quad (1.8.20a)$$

$$q = \frac{a_1}{1 + a_1}(1 - U) \quad (1.8.20b)$$

*Einsetzen von*  $q$  aus Gl. (1.8.20b) in Gl. (1.8.17a):

$$\left( \beta_g a \frac{L}{u_0} \right) \frac{a_1}{1 + a_1}(1 - U) = Da_{I,eff} \Phi_{Ma}(U) \quad (1.8.21a)$$

aus Gl. (1.8.21a) folgt:

$$\Phi_{Ma}(U) = 1 - U \quad \text{und mit Gl. (1.8.17c):} \quad (1.8.21b)$$

$$Da_{I,eff} = \beta_g a \frac{L}{u_0} \frac{a_1}{1 + a_1}, \quad n = 1 \quad (1.8.21c)$$

$Da_{I,eff}$  *mit* Transporthemmung

aus Gl. (1.8.21c) folgt für  $a_1 \ll 1$  (→ Gl. (1.8.15c)) die *Damköhlerzahl*  $Da_1$  *ohne* Transporthemmung:

$$Da_1 = \beta_g a \frac{L}{u_0} a_1 \quad (1.8.22a)$$

mit Gl. (1.8.15a) ergibt sich aus Gl. (1.8.22a) mit  $\tau_0 \equiv \frac{L}{u_0}$ :

$$Da_1 = \frac{(-v_A) a r_{so} \tau_0}{c_{A,in}} \quad (1.8.22b)$$

oder mit  $v_A = -1$ ,  $r_{so} = (k/a)c_{A,so} \equiv (k/a)c_{A,in}$  nach Gl. (1.8.3)

$$Da_I = k \tau_0 \quad (1.8.22c)$$

wird Gl. (1.8.22c) in Gl. (1.8.22a) eingesetzt so folgt aus Gl. (1.8.21c):

$$Da_{I,eff} = a \tau_0 \frac{(k/a)\beta_g}{(k/a) + \beta_g} \quad (1.8.21d)$$

Gl. (1.8.21d) ist identisch mit Gl. (1.8.4e)  $\Rightarrow$

die Berechnung von  $Da_{I,eff}$  führt also mit den *allgemeinen Rechenvorschriften* Gln. (1.8.16), (1.8.17a) zum gleichen Ergebnis wie die *spezielle* Herleitung von Gl. (1.8.4e).

Schließlich folgt aus den Gln. (1.8.22a), (1.8.21c) der Zusammenhang:

$$\frac{1}{Da_{I,eff}} = \frac{1}{\beta_g a \frac{L}{u_0}} + \frac{1}{Da_I} \quad (1.8.22)$$

- *Reaktionen der Ordnungen  $n = 2$  und  $n = 1/2$*

die meisten *realen* kinetischen Ansätze liegen zwischen diesen Grenzfällen:

$$\Phi(U_s) = (1 - U_s)^2 \quad \text{und} \quad (1.8.23a)$$

$$\Phi(U_s) = (1 - U_s)^{1/2} \quad (1.8.23b)$$

▲  *$Da_{I,eff}$  und  $\Phi_{Ma}(U)$  für  $n = 2$*

Berechnung von  $q$  nach Gl. (1.8.16): Gl. (1.8.10b) in Gl. (1.8.23a):

$$\Phi(U+q) = (1 - (U+q))^2 = (1 - U - q)^2 \quad (1.8.24a)$$

mit Gl. (1.8.16):

$$q = a_1(1 - U - q)^2 \quad (1.8.24b)$$

oder

$$q = \frac{1}{2a_1} \left[ 1 + 2a_1(1 - U) - \sqrt{1 + 4a_1(1 - U)} \right] \quad (1.8.24c)$$

die Berechnung von  $Da_{I,eff}$  folgt aus Gl. (1.8.17c):

$$Da_{I,eff} = \beta_g a \frac{L}{u_0} \frac{1}{2 a_1} \left[ 1 + 2 a_1 - \sqrt{1 + 4 a_1} \right] \quad (1.8.25a)$$

aus Gl. (1.8.17a) folgt für die Makrokinetik:

$$\Phi_{Ma}(U) = \frac{1 + 2a_1(1 - U) - \sqrt{1 + 4a_1(1 - U)}}{1 + 2a_1 - \sqrt{1 + 4a_1}} \quad (1.8.25b)$$

▲  *$Da_{I,eff}$  und  $\Phi_{Ma}(U)$  für  $n = 1/2$*

aus Gln. (1.8.23b), (1.8.10b) ergibt sich nach Gl. (1.8.16):

$$q = a_1(1 - U - q)^{1/2} \quad (1.8.26a)$$

oder

$$q = \frac{a_1^2}{2} \left[ \sqrt{1 + \frac{4(1-U)}{a_1^2}} - 1 \right] \quad (1.8.26b)$$

für  $Da_{I,eff}$  ergibt sich aus Gln. (1.8.26b), (1.8.17c):

$$Da_{I,eff} = \beta_g a \frac{L}{u_0} \frac{a_1^2}{2} \left[ \sqrt{1 + \frac{4}{a_1^2}} - 1 \right] \quad (1.8.26c)$$

für  $\Phi_{Ma}(U)$  ergibt sich mit Gl. (1.8.26c) aus Gl. (1.8.17a):

$$\Phi_{Ma}(U) = \frac{\sqrt{a_1^2 + 4(1-U)} - a_1}{\sqrt{a_1^2 + 4} - a_1} \quad (1.8.26d)$$

- **Grafische Darstellung / Interpretation**

- **Gültigkeit** des Zusammenhangs Gl. (1.8.22) aus Gln. (1.8.21c), (1.8.25a) folgt:

$$\frac{Da_{I,eff}^{n=2}}{Da_{I,eff}^{n=1}} \equiv Q_2 = \frac{(1+a_1) \left[ 1 + 2a_1 - \sqrt{1+4a_1} \right]}{2a_1^2} \quad (1.8.27a)$$

aus Gln. (1.8.21c), (1.8.26c) folgt:

$$\frac{Da_{I,eff}^{n=1/2}}{Da_{I,eff}^{n=1}} \equiv Q_{1/2} = \frac{1}{2}(1+a_1) \left[ \sqrt{a_1^2 + 4} - a_1 \right] \quad (1.8.27b)$$

Die Quotienten  $Q_2$ ,  $Q_{1/2}$  sind in Abb. 1.36 als  $f(a_1)$  dargestellt:

beide Quotienten liegen nahe bei 1:  $Q_2 \approx Q_{1/2} \approx 1$  (1.8.28a)

⇒ infolge der Unsicherheiten der Modellierung des Stoffübergangs (z.B.  $\beta_g$ )  
ist Beziehung Gl. (1.8.28a) eine ausreichende Näherung:

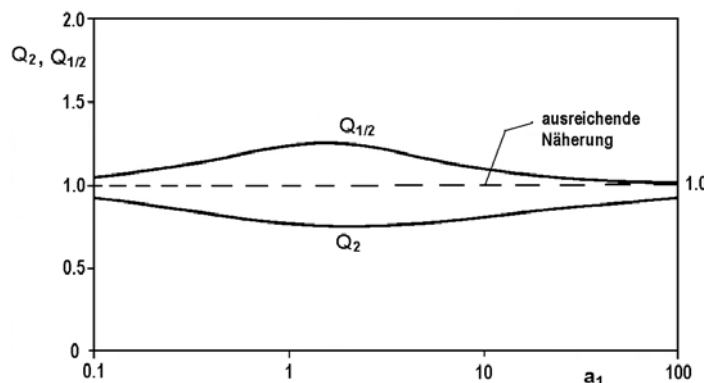


Abb. 1.36 Quotienten  $Q_2$ ,  $Q_{1/2}$  aus Gln. (1.8.27a, b) in Abhängigkeit des Parameters  $a_1$  nach Gl. (1.8.15a)

aus Gl. (1.8.28a) und Gln. (1.8.27a, b) folgt, dass  $Da_{I,eff}^{n=2} \approx Da_{I,eff}^{n=1/2} \approx Da_{I,eff}^{n=1}$  gilt,  
d.h. der Ansatz  $Da_{I,eff}^{n=1}$  nach Gl. (1.8.21c) bzw. der Zusammenhang nach  
Gl. (1.8.22):

$$\frac{1}{Da_{I,eff}} = \frac{1}{\beta_g a \frac{L}{u_0}} + \frac{1}{Da_1} \quad (n = 1 : \text{exakt; für } \frac{1}{2} < n < 2 : \text{Näherung}) \quad (1.8.22)$$

stellt auch für  $\frac{1}{2} < n < 2$  eine völlig ausreichende Näherung dar  $\Rightarrow$

eine *Stoffübergangshemmung* in der *Transportphase* kann für viele Reaktionen im Bereich  $\frac{1}{2} < n < 2$  hinreichend genau beschrieben werden durch Gl. (1.8.22)

- *Diskussion der Formalkinetik*  $\Phi_{Ma}(U)$

Gln. (1.8.25b), (1.8.26d):

$$\Phi_{Ma}^{n=2}(U, a_1) \quad \begin{matrix} \nearrow \\ \searrow \end{matrix} \quad \begin{matrix} a_1 \ll 1 \text{ (kinetisch bestimmt)} \\ a_1 \gg 1 \text{ (Stoffübergangsbestimmt)} \end{matrix} \quad : \quad \Phi_{Ma}(U) = \Phi(U)$$

$$\Phi_{Ma}^{n=1/2}(U, a_1) \quad \begin{matrix} \nearrow \\ \searrow \end{matrix} \quad \begin{matrix} a_1 \ll 1 \text{ (kinetisch bestimmt)} \\ a_1 \gg 1 \text{ (Stoffübergangsbestimmt)} \end{matrix} \quad : \quad \Phi_{Ma}(U) = 1-U$$

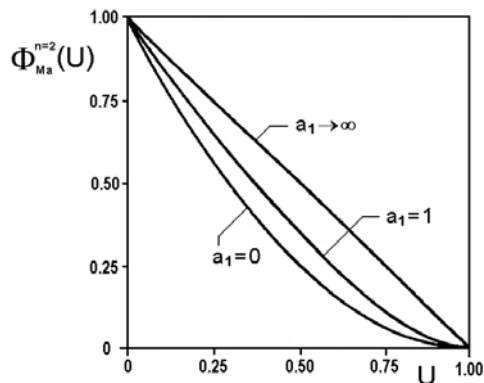


Abb. 1.37 Makrokinetische Formalkinetik  $\Phi_{Ma}^{n=2}(U)$  nach Gl. (1.8.25b) für eine mikrokinetische Reaktionsordnung  $n = 2$

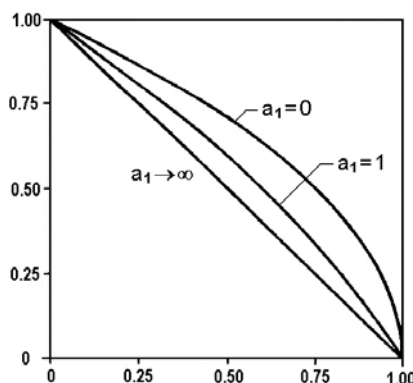


Abb. 1.38 Makrokinetische Formalkinetik  $\Phi_{Ma}^{n=1/2}(U)$  nach Gl. (1.8.25d) für eine mikrokinetische Reaktionsordnung  $n = 1/2$

### 1.8.3 Zusammenwirken von Reaktion mit Porendiffusion

#### ■ Auswertung von Labormessungen

- die Modellierung des Einflusses der *Porendiffusion* auf chemische Reaktionen im Inneren eines porösen Katalysators erfolgte in Kap. 1.3 mit dem Konzept des Porennutzungsgrades  $\eta_{Po}$  bzw. Katalysatorwirkungsgrades  $\eta_{Ku}$  für *kugelförmige* Katalysator - Pellets.

Dieses *Nutzungsgrad-Konzept* beruht auf *stark vereinfachten* Modellvorstellungen

- zunächst für Reaktionen mit  $n = 1$   
(empirisch: modifizierter Thiele - Modul  $\psi$  für Reaktionen mit der Ordnung  $n$ )
- zunächst für kugelförmige Katalysatorkörner mit  $d_K = \text{const.}$   
(empirisch: Thiele - Modul  $\psi$  nach Gl. (1.316a))

- *konstanter*, effektiver  $D_{i,\text{eff}}$  für *alle* Komponenten  $i$
- gleichmäßige Katalysatoraktivität, *keine* Katalysatorvergiftung wird zugelassen  
 $\Rightarrow$  bei Einführung von Modellverbesserungen mit dem Ziel die *erwähnten Vereinfachungen* aufzuheben (zumindest teilweise) erhält man sehr rasch, sehr komplizierte Ausdrücke für die Makrokinetik  
 $\Rightarrow$  bei Verwendung des Nutzungsgrad - Konzeptes:  
 Anwendung sehr einfacher Modellvorstellungen

- **Experimentelle Bestimmung von  $\eta$**

in einem *geeigneten* Laborreaktor, z.B. einem *isothermen IR* wird  $\eta$  bestimmt. Die Modellgleichungen der Mikrokinetik werden dazu verwendet die Messergebnisse relativ unkompliziert zu korrelieren:

es existieren 2 *übliche Auswertverfahren*

- *erstes* Auswertverfahren

bei *konstantem*  $\dot{V}$ , chemischer Zusammensetzung  $X_i$ ,  $p_\Sigma$ ,  $d_K$  (Korndurchmesser) vom Katalysator wird experimentell bestimmt:

$$U(T)_{\dot{V}, X_i, p_\Sigma, d_K}$$

Zur Ermittlung von  $Da_{I,\text{eff}}$  wird nicht die exakte (korrekterweise) *makrokinetische* Formalkinetik  $\Phi_{\text{Ma}}(U)$  sondern (näherungsweise) die *mikrokinetische* Formalkinetik  $\Phi(U)$  verwendet:

nach Tab. 4.6 (Kap. TC I - 4.7.3) gilt für den PFTR (idealen Rohrreaktor):

$$Da_{I,\text{eff}}(T) \equiv Da_I(T) = \int_0^U \frac{dU(T)}{\Phi[U(t)]} \quad (1.8.29)$$

- *Porennutzungsgrad  $\eta$  und Damköhler - Zahl  $Da_I$*

nach Gl. (1.3.14b) sowie nach Tab. 3.1 (Kap. TC I - 3.0) ist  $r_0 \sim k$  und  $r_{\text{Ma}0} \sim k_{\text{eff}}$  und mit Gl. (TC I - 3.1.18b):

$$\eta \equiv \frac{k_{\text{eff}}}{k} \equiv \frac{r_{\text{Ma}0}}{r_0} \equiv \frac{r_{\text{Ma}0}}{a r_{\text{so}}} \equiv \frac{r_{\text{Ma}0}}{\rho_m r_{m0}} \quad (1.8.30)$$

$\rho_m$

: Schüttdichte der Katalysator - Partikel

$\eta$

: *Anteil* des Katalysator - Volumens (des Volumens der Reaktionsphase) der voll für die Reaktion nutzbar ist

nach Gl. (1.1.13) ist:

$$Da_{I,\text{eff}} = \frac{(-v_A) r_{\text{Ma}0} \tau_0}{c_{A,\text{in}}} \quad (1.8.31a)$$

nach Gl. (TC I - 4.2.7d) ist:

$$Da_I = \frac{(-v_A) r_0 \tau_0}{c_{A,\text{in}}} = \frac{(-v_A) \rho_m r_{m0} \tau_0}{c_{A,\text{in}}} \quad (1.8.31b)$$

aus den Gln. (1.8.31a, b) folgt mit Gl. (1.8.30):

$$\eta = \frac{Da_{I,\text{eff}}}{Da_I} \quad \text{und} \quad (1.8.32a)$$

$$\eta(T) = \frac{Da_{I,\text{eff}}(T)}{Da_I(T)} \rightarrow \text{Abb. 1.39} \quad (1.8.32b)$$

Folgerungen aus Gl. (1.8.32b):

▲ bei *niedrigen* Temperaturen.  $T$  :  $\eta \rightarrow 1$  (d.h. *kein* Porendiffusionseinfluss)

$$\Rightarrow Da_{I,eff} \equiv Da_I (\equiv \text{wahre } Da_I)$$

▲ bei *hohen* Temperaturen.  $T$  :  $\eta \ll 1$  (d.h. Porendiffusionseinfluss groß)

$$\Rightarrow Da_{I,eff} = \eta Da_I$$

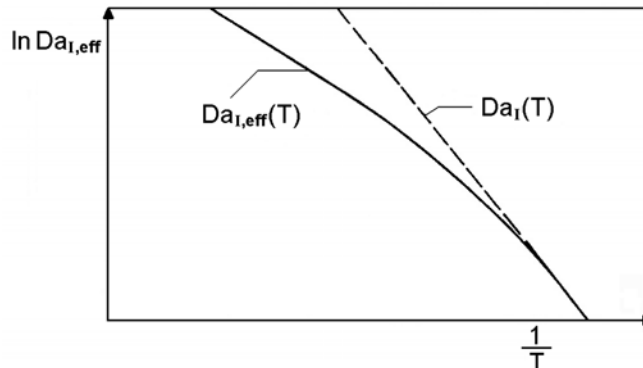


Abb. 1.39 Arrhenius - Diagramm der effektiven *Damköhler* - Zahl  $Da_{I,eff}$  (ausgezogene Kurve) und der *Damköhler* - Zahl  $Da_I$  für  $\eta = 1$  (gestrichelte Kurve) zur Ermittlung von  $\eta(T)$  nach Gl. (1.8.32b)

## - 2. Auswerteverfahren

bei konstantem  $\dot{V}$ , chem. Zusammensetzung  $x_i$ ,  $p_\Sigma$  wird *gemessen*:

$$U(d_K)_{\dot{V}, x_i, p_\Sigma}$$

eine bestimmte Kornfraktion mit  $\bar{d}_K$  des Katalysators erhält man z.B. durch

*Zerkleinern* von Katalysatormasse und *Aussieben* (Klassieren):

für größere Korngrößen  $d_K$  gilt entspr. Gl. (1.8.29):

$$Da_{I,eff}(d_K) = \int_0^U \frac{dU(d_K)}{\Phi[U(d_K)]} \quad (1.8.33a)$$

für kleinere  $d_K$  ist analog:

$$Da_I(d_K) = \int_0^U \frac{dU(d_K)}{\Phi[U(d_K)]} \quad (1.8.33b)$$

mit Gl. (1.8.32a) ergibt sich aus Gln. (1.8.33a, b)

$$\eta(d_K) = \frac{Da_{I,eff}(d_K)}{Da_I(d_K)} \quad (1.8.34)$$

### Korngrößenabhängigkeit von $\eta \rightarrow$ Abb. 1.40

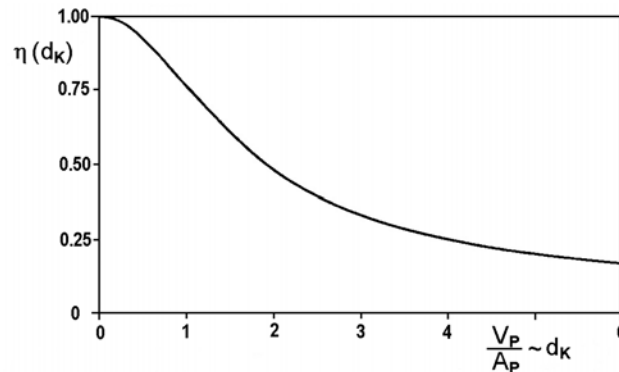


Abb. 1.40 Abhängigkeit des Porennutzungsgrades  $\eta(d_K)$  vom Partikeldurchmesser  $d_K$  des Katalysators nach Gl. (1.8.34)

- *Bemerkungen* zu Gl. (1.8.34)

▲ es liegen i. a. *keine* kugelförmigen Katalysator - Partikel vor:

$$\eta_{Ku} = \frac{3}{4} \left( \frac{1}{\tan \psi} - \frac{1}{\psi} \right) \quad [\text{analog (1.3.14c)}] \quad (1.8.35b)$$

$\eta_{Ku}$  für Kugel

$$\eta_{Po} = \frac{\tan \psi}{\psi} \quad [\text{analog (1.3.6c)}] \quad (1.8.35c)$$

$\eta_{Po}$  für Einzelpore (d.h. Katalysator - Plättchen, - Stäbchen) (eindimensional)

die *Differenzen* zwischen  $\eta_{Ku}(\psi)$  und  $\eta_{Po}(\psi)$  bei mittleren  $\psi$  sind zu vernachlässigen:  $\rightarrow$  Abb. 1.41

$\Rightarrow$  i. a. ist es völlig ausreichend, den mathematisch einfacheren *eindimensionalen* Fall zu betrachten  
entsprechend Gl. (1.3.16a) gilt für den *modifizierten* Thiele - Modul  $\psi$ , wenn  $n = 1$  ist:

$$\psi = \frac{V_P}{A_P} \sqrt{\frac{k_m \rho_P}{D_{eff}}} \quad (1.8.35a)$$

$V_P; A_P$  : Volumen, äußere Oberfläche der Katalysator - *Partikel*

$\rho_P$  : Dichte der Katalysator - Partikel

$k_m$   $\left[ \frac{m^3}{s \cdot kg} \right]$  : auf die Katalysator - Partikelschüttdichte bezogene RG - Konstante

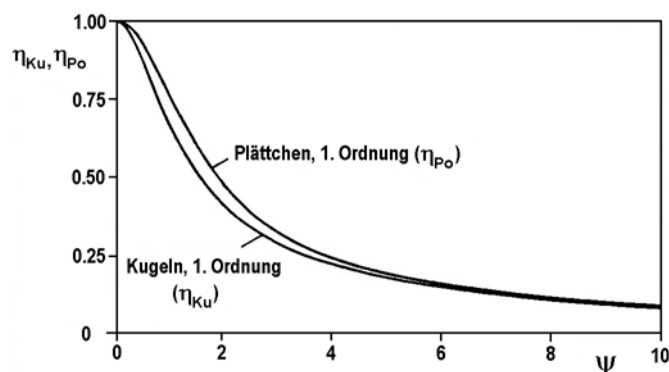


Abb. 1.41 Porennutzungsgrade  $\eta_{Ku}(\psi)$ ,  $\eta_{Po}(\psi)$  für kugelförmige und Plättchen - Katalysatoren entsprechend den Gln. (1.8.35b, c)

### ■ Abhängigkeiten $\eta = f(p_\Sigma, c_{i,in})$

- *sehr* viel schwieriger als  $\eta = f(\rho$  bzw.  $\psi)$

$\Rightarrow$  bei *Laborversuchen* sind zweckmäßig die später im *Betrieb* vorgesehenen Bedingungen zu wählen

- bei Laborbedingungen wird i. a. in *anderen Umsatzbereichen*  $\Delta U$  gearbeitet als beim technischen Prozess  $\Rightarrow$   
es wird *impliziert* vorausgesetzt, dass  $\eta \neq f(U)$ , d.h.  $\Phi_{Ma}(U) \equiv \Phi(U)$  ist:  
*exakt* allein bei Reaktionen mit  $n = 1$   
 $\Rightarrow$  diese *Fehler* kürzen sich jedoch i. a. weitgehend heraus, wenn bei Labormessungen dieselben Näherungen verwendet werden wie bei der Reaktorauslegung

### ■ Leitfaden für allgemeine Berechnungen

(mehr als Warnung vor vielen Detailproblemen und weniger als Anleitung für mögliche Berechnungen)

- *Spezialfall einer Reaktion mit  $n = 1$*

$$r = k_m c_A \quad [r] = \frac{\text{mol}}{\text{s kg}} \quad (1.8.36a)$$

$$\Rightarrow \text{mit } c_A = c_{A,in}(1-U)$$

$$r = k_m c_{A,in}(1-U) \quad (1.8.36b)$$

$$\underbrace{\hspace{1.5cm}}_{r_{mo}}$$

oder

$$r_{mo} = k_m c_{A,in} \quad (1.8.36c)$$

aus Gln. (1.8.36c), (1.8.30) folgt

$$r_{Mao} = \eta \rho_m k_m c_{A,in} \quad (1.8.37)$$

aus Gln. (1.8.37), (1.8.31a) folgt:

$$Da_{I,eff} = (-v_A) \rho_m k_m \tau_0 \eta \quad (1.8.38a)$$

für *kugelförmige* Katalysator - Körner folgt aus Gl. (1.8.35a)

$$\psi = \frac{d_p}{6} \sqrt{\frac{k_m \rho_p}{D_{eff}}} \quad (1.8.39a)$$

bei starkem Porendiffusionseinfluss ( $\psi > 3$ ) gilt

$$\eta = \frac{1}{\psi} \quad (1.8.39b)$$

schließlich erhält man aus den Gln. (1.8.39b, a), (1.8.38a) für  $Da_{I,eff}$ :

$$Da_{I,eff} = 6(-v_A) \rho_m \sqrt{\frac{k_m D_{eff}}{\rho_p}} \tau_0 / d_p \quad (1.8.38b)$$

- *allgemeine Berechnung der Makrokinetik*

- die Kornform spielt keine wesentliche Rolle bei entsprechender Wahl der charakteristischen Länge:

$\Rightarrow$  *eindimensionale* Stoffmengenbilanz analog zu Gl. (1.3.1a):

$$\frac{\partial c_A}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial r} \left( D_{eff} \frac{\partial c_A}{\partial r} \right) + v_A r_m \rho_p \quad (1.8.40a)$$

im stationären Fall  $\left(\frac{\partial c_A}{\partial t} = 0\right)$  lautet mit  $\frac{r}{r_p} \equiv \kappa$  und  $r_p \sim \frac{V_P}{A_P}$  sowie  $v_A = -1$ :

die dimensionslos gemachte DGL (1.8.40a):

$$\frac{d}{d\kappa} \left( D_{\text{eff}} \frac{dc_A}{d\kappa} \right) = \left( \frac{V_P}{A_P} \right)^2 r_m \rho_P \quad (1.8.40b)$$

$$\kappa = 0 \quad (\text{Kornmitte } r = r_P) \quad : \quad \frac{dc_A}{d\kappa} = 0$$

$$\kappa = 1 \quad (\text{Kornoberfläche } r = 0) \quad : \quad c_A = c_{A,s}$$

- *Berechnung eines vereinfachten Thiele - Moduls  $\psi''$*

▲ die Edukte, z.B. A, B haben i. a. *unterschiedliche* Diffusionskoeffizienten

$D_A \neq D_B$ :

⇒ im *Inneren* des Katalysator - Kornes gelten *andere* Bilanzgleichungen als in der Transportphase des Reaktors:

*qualitative Erklärung:*

z.B.:  $M_A < M_B$  und  $D_A > D_B$ : A ist *Unterschusskomponente*

⇒ bei gleicher Transportgeschwindigkeit von A, B in der Transportphase wird A bei hohen Umsätzen U völlig verbraucht

*im Korn* dagegen gilt:

hier kann B zur Unterschusskomponente, d.h. völlig verbraucht werden (bei hohen Umsätzen) da A schneller als B ( $D_A > D_B$ ) ins Korninnere nachgeliefert wird

*quantitative Behandlung dieses Effektes von  $D_A \neq D_B$ :*

für das *Korninnere* gilt die Bilanz:

$$\frac{D_A}{v_A} \frac{dc_A}{d\kappa} = \frac{D_B}{v_B} \frac{dc_B}{d\kappa} \quad (1.8.41a)$$

hieraus folgt die *stöchiometrische* Bilanz für das *Korninnere*, wenn  $D_A / D_B$  als näherungsweise  $\neq f(c_i)$  angenommen wird:

$$\lambda_E \frac{D_A}{D_B} \frac{c_{A,s} - c_A}{c_{A,in}} = \frac{c_{B,s} - c_B}{c_{B,in}} \quad (1.8.41b)$$

mit dem Einsatzverhältnis  $\lambda_E$  [→ Gl. (TC I - 2.2.14c)]:

$$\lambda_E = \frac{v_B c_{A,in}}{v_A c_{B,in}} \quad (1.8.41c)$$

der *Umsatz* U in der bulk - Phase bzw. an der Kornoberfläche

( $\beta_g \rightarrow \infty$ , d.h.  $c_{A,g} \equiv c_{A,s}$ ) ist:

$$U \equiv \frac{c_{A,in} - c_{A,s}}{c_{A,in}} \quad (1.8.42a)$$

der Umsatz  $U^*$  im Korninneren ist:

$$U^* \equiv \frac{c_{A,s} - c_A}{c_{A,in}} \quad (1.8.42b)$$

für die *Konzentration*  $c_A$  des Eduktes A im *Korninneren* folgt aus den Gln. (1.8.42a, b):

$$c_A = c_{A,in}(1-U-U^*) \quad (1.8.43a)$$

analog zur Konzentration  $c_B = c_{B,in}(1-\lambda_E U)$  nach Gl. (TC I - 2.1.13g) gilt für die Konzentration  $c_{B,s}$ :

$$c_{B,s} = c_{B,in}(1-\lambda_E U) \quad (1.8.43b)$$

für die *Konzentration*  $c_B$  des Eduktes B im *Korninneren* folgt aus den Gln. (1.8.41b), (1.8.42b), (1.8.43b):

$$c_B = c_{B,in} \left( 1 - \lambda_E U - \lambda_E \frac{D_A}{D_B} U^* \right) \quad (1.8.43c)$$

*Bemerkungen* zu den Gln. (1.8.43a, c):

- allein für  $D_A = D_B$  kann  $(U+U^*)$  als "innerer" Umsatz betrachtet werden
- bei der Benzolhydrierung ist jedoch  $D_A \approx 6 D_B$
- es lässt sich i. a. leicht feststellen, bei welchem Maximalwert  $U^*_{max}$  [und vorgegebenen  $\lambda_E, D_A/D_B, U$ ] eine der beiden Edukte A oder B, völlig verbraucht wird

▲ für die Reaktionsgeschwindigkeit  $r_m$  (in Gl. (1.8.40b)) wird die mikrokinetische Formalkinetik formuliert:

$$r_m = r_{mo} \Phi(U, U^*) \quad (1.8.44a)$$

für die RG  $r_m$  ohne Porendiffusionseinfluss ist:

$$r_m = r_{mo} \Phi(U) \quad (1.8.44b)$$

▲ *einmalige* Integration der DGL (1.8.40b), wenn ein starker Porendiffusionseinfluss, d.h.  $U^* = U^*_{max}$  bei  $\kappa = 1$  (Kornoberfläche,  $r = r_s$ ) vorausgesetzt wird, liefert mit Gl. (1.8.44a):

$$\frac{1}{2} \left( D_{eff} \frac{dc_A}{d\kappa} \right)_{\kappa=1}^2 = \left( \frac{V_P}{A_P} \right)^2 r_{mo} \rho_P \int_{c_A^*}^{c_{A,s}} D_{eff} \Phi(U, U^*) dc_A \quad (1.8.45a)$$

mit

$$c_A^* = c_{A,in}(1-U-U^*_{max}) \quad (1.8.45b)$$

wenn A auch *im* Korn Unterschusskomponente ist, dann wird  $c_A^* = 0$

▲ entsprechend Gl. (1.8.30) ergibt sich der *Porennutzungsgrad*  $\eta$  wenn Gl. (1.8.44b) beachtet wird:

$$\eta = \frac{\dot{n}_D \left( \frac{V_P}{A_P} \right)^{-2}}{r_m \rho_P} = \frac{\left( D_{eff} \frac{dc_A}{d\kappa} \right)_{\kappa=1}}{\left( \frac{V_P}{A_P} \right)^2 r_{mo} \Phi(U) \rho_P} \quad (1.8.46)$$

▲ es ist zweckmäßig *nicht* der Porennutzungsgrad  $\eta$  explizit zu berechnen, sondern einen *verallgemeinerten Thiele* - Modul  $\psi''$  zu formulieren: für *starken Porendiffusionseinfluss* folgt aus den Gln. (1.8.46), (1.8.45a):

$$\psi'' \equiv \frac{1}{\eta} = \frac{\frac{V_P}{A_P} \sqrt{r_{mo}} \Phi(U)}{\sqrt{2 \int_{c_A}^{c_{A,s}} D_{eff} \Phi(U, U^*) dc_A}} \quad (1.8.47)$$

verallgemeinerter *Thiele* - Modul

*Bemerkungen* zu Gl. (1.8.47)

-  $\eta \equiv \frac{1}{\psi''}$  : voll ausgebildete Porendiffusion

-  $\eta \equiv \frac{\tan h \psi''}{\psi''}$  : Interpolationsformel im Übergangsbereich zwischen kinetischem Regime und Porendiffusions - Regime

- mit Gl. (1.8.47) kann der *modifizierte* Thiele - Modul nach Gl. (1.8.35a) begründet werden: folgende *Vereinfachungen* werden postuliert:

▪ Reaktion 1. Ordnung:

$$r_m = k_m c_A \quad (1.8.48a)$$

▪  $\Phi(U) = 1 - U = \frac{c_{A,s}}{c_{A,in}}$  mit Gl. (1.8.42a) (1.8.48b)

▪  $\Phi(U, U^*) = (1 - U - U^*) = \frac{c_A}{c_{A,in}}$  mit Gl. (1.8.43a) (1.8.48c)

▪ aus Gln. (1.8.48a, c), (1.8.44a) folgt:

$$r_{mo} = k_m c_{A,in} \quad (1.8.48d)$$

▪  $c_A^* = 0$  ( $\rightarrow$  Gl. (1.8.45b)) (1.8.45b)

▪  $\lambda_E = 0$  (1.8.48e)

▪  $D_{eff} \neq f(c_A) = \text{const.}$  (1.8.48f)

dann ist das Integral in Gl. (1.8.47) geschlossen lösbar:

$$\frac{D_{eff}}{c_{A,in}} \int_0^{c_{A,s}} c_A dc_A = \frac{D_{eff}}{c_{A,in}} \frac{c_{A,s}^2}{2} \quad (1.8.48g)$$

$\Rightarrow$  aus Gl. (1.8.45):

$$\psi'' = \psi = \frac{V_P}{A_P} \sqrt{\frac{k_m \rho_P}{D_{eff}}} \quad (1.8.35a)$$

- es ist wenig sinnvoll in Gl. (1.8.47) einen komplizierten kinetischen Ansatz zu verwenden, andererseits jedoch  $D_{eff} = \text{const.}$ , d.h. z.B.  $D_A = D_B = D_{eff}$  vorzusetzen

$\Rightarrow$  *Probleme*

- die *allgemeine Vorschrift* ( $\rightarrow$  Gln. (1.8.16), (1.8.17a, b, c) zur Ermittlung der Makrokinetik wird nicht angewandt:

die *effektive Damköhler - Zahl*  $D_{i,eff}$  wird nach Gln. (1.8.32a), (1.8.47) und (1.8.21b) berechnet:

$$Da_{i,eff} = \eta Da_i = \frac{1}{\psi''} Da_i$$

oder zusätzlich mit Gl. (1.8.36c):

$$Da_{i,eff} = \frac{(-v_A) \rho_m \tau_0}{\frac{V_P}{A_P} \Phi(U)} \sqrt{2 \frac{k_m}{\rho_P c_{A,in}} \int_{c_A^*}^{c_{A,s}} D_{eff} \Phi(U, U^*) dc_A} \quad (1.8.49)$$

## 1.8.4 Zusammenwirken von Reaktion mit Stoff- und Wärmeübergang

### ■ Vereinfachende Annahmen:

- *Wärmeübergangswiderstand allein* im Grenzfilm zwischen Katalysator - Korn und Transportphase (häufig in chemischen Technik)
- *Stoffübergangswiderstand allein* im Grenzfilm
- *unporöser* Katalysator
- bei schneller Strömung der Transportphase lässt sich, analog zu Gl. (1.2.18), die Stoff- / Wärmeübergangsanalogie anwenden

$$\frac{\alpha}{\beta} = \rho c_p Le^{2/3} \quad (1.8.50a)$$

mit der Lewis - Zahl  $Le$  (für Gase:  $Le \approx 1$ ):

$$Le = \frac{\lambda}{D_A \rho c_p} \quad : \text{reine Stoffgröße} \quad (1.8.50b)$$

### ■ Kopplungsgleichung für den Stoff- und Wärmeübergang im Grenzfilm einer umströmten Katalysatorpartikel

für die differentielle *Stoffmengenbilanz* gilt die Gl. (1.2.11a):  $i \equiv A$ :

$$\frac{\partial c_A}{\partial t} = v_A r_{\text{eff}}(T_s) + \beta a (c_A - c_{A,s}) \quad (1.8.51)$$

für die differentielle *Wärmebilanz* gilt die Gl. (1.2.17a):

$$\frac{\partial(\rho c_p T)}{\partial t} = r_{\text{eff}}(T_s)(-\Delta \tilde{h}_R) + \alpha a (T - T_s) \quad (1.8.52)$$

im *stationären* Zustand  $(\partial/\partial t) = 0$  erhält man durch Eliminieren von  $r_{\text{eff}}(T_s)$  die so genannte *Kopplungsgleichung*:  
aus den Gln. (1.8.51), (1.8.52):

$$\alpha (T_s - T) = \frac{(-\Delta \tilde{h}_R)}{(-v_A)} \beta c_{A,\text{in}} (U_s - U) \quad (1.8.53)$$

### ■ *dimensionslose* Kopplungsgleichung

mit den Beziehungen Gl. (1.8.50a) und Gl. (1.8.54)

$$\Delta T_{\text{ad}} \equiv \frac{(-\Delta \tilde{h}_R) c_{A,\text{in}}}{(-v_A) \rho c_p} \quad : \text{adiabate Temperaturerhöhung} \quad (\rightarrow \text{Kap. 2.4.2}) \quad (1.8.54)$$

lässt sich Gl. (1.8.53) *dimensionslos* machen:

$$\frac{T_s - T}{\Delta T_{\text{ad}}} = \frac{U_s - U}{Le^{2/3}} \quad (1.8.55)$$

### ■ Berechnung der Katalysatoroberflächentemperatur $T_s$ (Korntemperatur)

es wird die allgemeine Vorschrift ( $\rightarrow$  Gln. (1.8.16), (1.8.17)) zur Ermittlung der Makrokinetik angewandt:

- *danach* gilt für die *effektive Damköhler - Zahl*  $Da_{i,\text{eff}}$  für einen weiten Bereich der Kinetik, Gl. (1.8.22)

$$\frac{1}{Da_{1,eff}} = \frac{1}{\beta a \frac{L}{u_0}} + \frac{1}{Da_{1,s}} \quad (1.8.56a)$$

mit der temperaturabhängigen  $Da_{1,s}(T_s)$  [ $\rightarrow$  Kap. 2.4.2]

$$Da_{1,s}(T) = Da_{1,s}(T_B) \exp\left[\frac{E_A}{R} \left(\frac{1}{T_B} - \frac{1}{T_s}\right)\right] \quad (1.8.56b)$$

$T_B$  : Bezugstemperatur

- aus Gl. (1.8.17a) folgt mit Gl. (1.8.10b):

$$q \equiv U_s - U = \frac{Da_{1,eff}}{\beta a \frac{L}{u_0}} \Phi_{Ma}(U) \quad (1.8.57)$$

- aus Gln. (1.8.57), (1.8.55) folgt für Temperatur  $T_s$  (Katalysatoroberflächen - Temperatur):

$$\frac{T_s - T}{\Delta T_{ad}} = \frac{Da_{1,eff}}{\beta a \frac{L}{u_0}} \Phi_{Ma}(U) \quad (1.8.58)$$

- **Bemerkungen zu Gl. (1.8.58)**

- bei vorgegebenem Umsatz  $U$ , vorgegebener Temperatur  $T$  in der Transportphase (z.B. Gasphase) kann also die Katalysatoroberflächentemperatur  $T_s$  berechnet werden
- die Berechnung im Einzelnen ist nur numerisch möglich: weitgehend ähnlich der Berechnung der Reaktortemperatur in einem adiabaten CSTR ( $\rightarrow$  Kap. 2.7)  
 $\Rightarrow$  es kommt jeweils zu *Zünd- / Lösch - Phänomenen* ( $\rightarrow$  Kap. 2.7.2.2.4)
- für den *gezündeten* Zustand gilt:

$$Da_{1,s} \gg \beta a \frac{L}{u_0} \quad (1.8.59a)$$

(Stoffübergangslimitierung)

aus Gln. (1.8.59a), (1.8.56a) folgt:

$$Da_{1,eff} \gg \beta a \frac{L}{u_0} \quad (1.8.59b)$$

aus Gln. (1.8.59b), (1.8.58) folgt damit ( $\Phi_{Ma}(U) \approx 1-U$ ):

$$(T_s - T)_{gezündet} = \frac{\Delta T_{ad}}{Le^{2/3}} (1-U) \quad (1.8.59c)$$

- in *Festbett* - Reaktoren:

Gl. (1.8.59c) nur bedingt anwendbar, da sich benachbarte Katalysator - Partikel *gegenseitig beeinflussen*:  
 $\Rightarrow$  Ausbildung von *Zündzonen*, die u. U. durch den Reaktor wandern ( $\rightarrow$  komplizierte Modellierung)

