

Fortbildung für technisch interessierte Laien: 'Was ist chemische Reaktionstechnik?' - Teil 2

[zurück zu Teil 1](#)

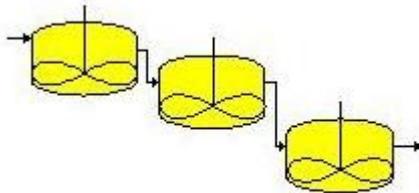
[zur Homepage des Autors](#)

5.) Ein wenig 'Vorgriff' auf Reaktorschaltungen: die Kaskade

'Zwischen Durchflußrührkessel und Rohr'

Na ja, wenn wir schon bei den Verwandtschaften sind, - gibt es denn gar nichts, womit man die beiden kontinuierlichen Reaktortypen KIK und IR miteinander 'verschwägern' könnte ?

Doch es gibt ! Über das Zauberwort 'Reaktorschaltungen' . Wir betrachten hier einmal im Vorgriff die Serienschaltung von Durchfluß-Rührkesseln. Diese Anordnungen werden **Rührkessel-Kaskaden** oder einfach nur **Kaskaden** genannt.



Stellen wir uns doch einmal rein optisch die Hintereinanderschaltung von immer mehr Rührkesseln gleichen Volumens vor, - aber derart, daß das Gesamtvolumen = n mal Einzelvolumen konstant bleibt. Die Kessel werden dann ja mit zunehmender Kesselzahl immer kleiner und die 'Perlenkette' immer länger und schlanker'. An was erinnert uns das? Sind das nicht so kleine Scheibchen-Zellen wie im IR? Können wir vielleicht sagen, eine Kaskade mit n Durchflußrührkesseln nähert sich mit zunehmender Kesselzahl n dem Strömungsrohr. Ja, wir können !! Und es soll schon an dieser **Stelle nicht verheimlicht werden, daß oft schon eine Kaskade mit wenigen Kesseln (so um 3 Stück etwa!!) für ein viel besseres reaktionstechnisches Ergebnis ausreicht.**

6.) Näheres über das 'Wesen' der Chemischen Reaktion

So, jetzt kommt die Stunde der Wahrheit und ich muß zugeben, ich sitze jetzt recht kräftig in der Tinte. Wie soll ich Ihnen nur in Wort und eventuell 'noch ein wenig in Bild' die halbe Physikalische Chemie vermitteln? Meine Berufskollegen werden sich jetzt diebisch freuen, warum hat er auch eingangs 'das Maul so voll genommen' !! Es sind da folgende Themen zu erörtern:

- Stöchiometrie Chemischer Reaktionen
- Thermodynamik Chemischer Reaktionen
- Kinetik Chemischer Reaktionen
- Mechanismus Chemischer Reaktionen

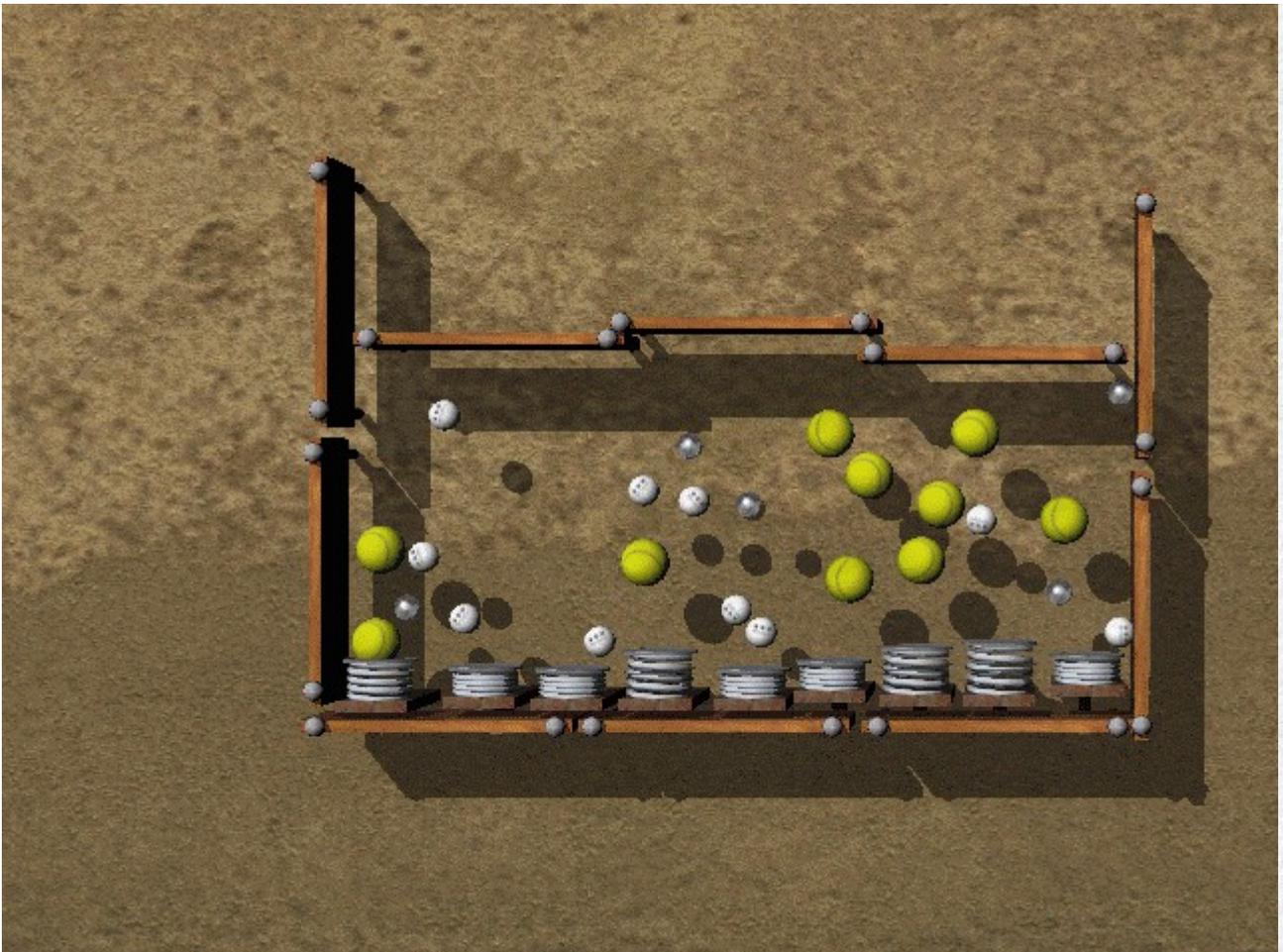
Eine Bitte habe ich jetzt wenigstens an meine Kollegen: haben Sie Nachsicht mit mir !! Die, die mich kennen, werden sowieso denken: "na ja, der war noch nie ein 'gscheiter' Chemiker", womit sie sicher recht haben. Aber oft kann's der 'Doofie' dem anderen besser erklären !! (siehe "...für Dummies"-Serie in der Computer-Literatur). Und als Trost für Sie, lieber Leser, der *andere* kann ja dabei durchaus auch 'gscheiter' sein.

Also, los geht's:

Reaktionsmechanismus

Fangen wir zunächst mal sofort an mit dem Blick in die Mikrowelt der Atome und Moleküle und versuchen, den Begriff Reaktionsmechanismus zu ergründen. Da gehen wir ruhig etwas 'modellmässig' vor. Sie alle wissen heute, daß Materie aus Atomen und Molekülen besteht. Stellen wir uns nun modellmässig vor, wir haben in einem geschlossenen Gefäß voll reinem Heliumgas (Edelgas -> Ballongas) einen riesengrossen Schwarm mikrokleiner Kügelchen - und das seien die Heliumatome. Die 'schwirren' da so im Behälter herum und das Tempo, mit dem sie herumschwirren und wie oft sie 'zusammenstossen' wird durch die Temperatur bestimmt (und 'macht den Druck aus' - für ganz Genau!!!), je 'heisser daß es zugeht', desto schneller schwirren die Atome herum und desto öfter stoßen sie zusammen.

Mit dem 'Spezial-Vergrößerungsglas' könnte ein Gasgemisch dann etwa so aussehen:



Aufgenommen im [Crazy-Machines-Laboratory](#) der Chaos-University of Hohenlohe.

Ich denke jeder hat soviel Phantasie, daß er das nicht so ganz ernst nimmt. Die 'Federteller' am Boden sind sozusagen Wärmeenergiequellen, wohingegen an den starren Wänden ja nur Impulsumkehr stattfindet.

Dann nehmen wir ein Becherglas voll Wasser. Hier 'schwirren' jetzt Wassermoleküle herum. Wasser ist H_2O , d.h. ein Molekül, das aus 2 Atomen Wasserstoff und einem Atom Sauerstoff 'zusammengebastelt' ist, - die Atome ebenfalls wieder als Kügelchen modelliert, das Molekül aber als eine Art (geknickter oder gestreckter) 'Hantel' aus den Kügelchen zusammengeklebt (Kügelchen eben = Wasserstoffatome und Sauerstoffatome). Bei einer Reaktion werden nun Bruchteile von Molekülen (also von Aggregaten von Kügelchen) mit anderen Bruchteilen oder auch mit Atomen (also Einzelkügelchen) 'zusammentreffen' und 'im Reaktionsmoment mit 'Sekundenkleber' zu einem neuen Gebilde (Molekül) verknüpft werden. Es können auch Kugelaggregate (Moleküle) einfach in Bruchteile, - wie kleinere Aggregate - oder nur noch Kügelchen zerfallen. Wie das alles abläuft, das sagt uns der 'Reaktionsmechanismus'. Merke: die im folgenden beschriebene *stöchiometrische* Reaktionsgleichung sagt zunächst gar nichts über den Mechanismus, also den Ablauf der Reaktion aus.

Der Mechanismus einer Reaktion sagt aus, in welcher Weise die Stoffe im atomaren und molekularen Bereich miteinander reaagieren.

Man kann nun verschiedene Typen von Reaktionen und Mechanismen kategorisieren. Wir wollen hier nicht so ins Detail aller chemischen Reaktionen gehen, daß wir jetzt alle Mechanismen und mechanistischen Teilschritte von Reaktionen in der anorganischen und organischen Chemie auführen und diskutieren. Für die Reaktionstechnik wichtig, weil ausschlaggebend für das 'Reaktionsergebnis im Reaktor', sind vor allem (und das sozusagen mehr global gesehen): **Hin- und Rückreaktionen und ihr Gleichgewicht (hierzu auch im folgenden 'Thermodynamik'), Parallel- und Folgereaktionen**. Sie können sich vielleicht denken, daß wenn wir in einem Reaktor eine 'Suppe mit vielen Ingredienzien kochen', daß da auch vieles passieren kann. Es kann ein Stoff in einem Reaktionsschritt gebildet werden, aber gleich darauf weiterreagieren zu einem nächsten Stoff, dann hätten wir z.B. eine **Folgereaktion** vorliegen. Es könnte aber auch ein Stoff A zerfallen und auf einem Reaktionsweg Stoff B bilden, gleichzeitig aber auch auf einem anderen Weg Stoff C, - wir hätten dann eine **Parallelreaktion**.

Elementare Reaktionstypen können miteinander 'verschaltet' werden in sogenannten 'Reaktions-Netzwerken', von hauptsächlich Parallel- und Folgereaktionen.

Und hier sehen wir wieder die Bedeutung des Wesens der Chemischen Reaktion für die Reaktionstechnik. Nehmen wir doch mal an, eine Parallelreaktion liege vor und wir wollen nur Produkt B. Wann kann das Parallel-Netzwerk mehr in Richtung B 'gepusht' werden, - kann da die Wahl des Reaktors was ausmachen? Oder: wir haben eine Folgereaktion und wollen genau das Zwischenprodukt 'abfangen', - was machen ?

Stöchiometrie und Thermodynamik

Die meisten von Ihnen haben in der Schule gelernt:

$\text{HCl} + \text{NaOH} \rightleftharpoons \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$. Das war **Stöchiometrie**, flapsig gesagt 'die Mengenlehre der Chemie', oder der 'Buchhalter für die Massenbilanz der Reaktion', denn Masse darf ja nicht ohne weiteres verlorengehen. Nach rechts gelesen bedeutet das: wenn ich das Molekulargewicht in Gramm an Salzsäure mit dem Molekulargewicht in Gramm an Natronlauge reagieren lasse, erhalte ich das Molekulargewicht in Gramm an Natriumchlorid = Kochsalz (und Wasser). Jetzt haben wir da aber einen Doppelpfeil in der stöchiometrischen Umsatzgleichung. Ich kann auch nach links lesen, wenn ich das Molekulargewicht an Kochsalz 'irgendwie (in Wasser???) malträtiere (vielleicht gewaltig 'darauf herumbrate') erhalte ich das Molekulargewicht an Salzsäure und dasjenige von Natronlauge (so Gott will, das wird sicher nicht so leicht gehen!!). Daß das 'nicht so leicht' geht, dafür ist die **Thermodynamik** der Reaktion verantwortlich. Die Thermodynamik ist der 'Energiekommissar' der Chemischen Reaktion. Sie bestimmt, ob eine Reaktion überhaupt in der oder jener Richtung abläuft und in welchem Ausmaß - -

man spricht hier vom **Gleichgewicht** zwischen Hin- und Rückreaktion, oder von der **Gleichgewichtslage**). Außerdem z.B. auch noch: - wieviel Wärme (allgemeiner: Energie, so z.B. auch Lichtenergie) frei wird oder gebraucht/gebunden wird. Es sind hierbei vor allem die 'Schlagwörter': **Gleichgewicht der Reaktion, Reaktionswärme (Reaktionsenthalpie) und Entropie der Reaktion (Reaktionsentropie)** zu nennen. (Ganz laienhaft ausgedrückt ist die Entropie ein Maß für die Wahrscheinlichkeit, daß ein Prozeß (z.B. eine chemische Reaktion) in eine erwartete Richtung verläuft. Es gibt auch noch andere 'Bilder' für die Veranschaulichung von Entropie, - so wie beispielsweise das 'markige Statement' - die Entropie des Weltraums strebt auf ein Maximum zu, - hier wird Entropie als Maß für die Ordnung/Unordnung im System herangezogen. Sogesehen gilt das ja eigentlich auch für menschliche Populationen und ihr wirtschaftliches und politisches Agieren !!)

Eine Stöchiometrische Reaktionsgleichung sagt nur aus, wieviel Produkt aus wieviel Ausgangsstoff auf dem 'formulierten globalen' Weg entstehen kann. Eine Aussage darüber, wie die einzelnen mechanistischen Schritte der chemischen Reaktion aussehen, gibt sie nicht.

Reaktionskinetik

Schon eingangs habe ich erwähnt, daß für die Spezifische Produktleistung die Schnelligkeit der Reaktion eine wesentliche Rolle spielt, - also die Zeit, die eine Reaktion braucht. Das Gebiet, das sich mit dem zeitlichen Ablauf der Reaktionen befasst, ist die Reaktionskinetik. Unter Reaktionsgeschwindigkeit versteht man die zeitliche Änderung einer Komponente, bei Produkten spricht man von 'Bildungsgeschwindigkeit', bei Edukten von 'Verbrauchsgeschwindigkeit'. Bei experimentellen Untersuchungen des zeitlichen Verlaufs der Konzentrationen von Reaktionskomponenten während einer Reaktion konnte/kann man bestimmte Gesetzmässigkeiten feststellen. Die Geschwindigkeit der Bildung oder des Verbrauchs ist oft von der Konzentration dieses Stoffes und/oder der Konzentration anderer Komponenten abhängig, - und es stellt sich heraus, daß diese Abhängigkeit mit der 0ten bis meist nicht mehr als 3ten Potenz der Konzentration 'wirkt', - gleichzeitig bestimmt aber auch noch ein Faktor, den man dann **Geschwindigkeitskonstante** nennt, - das Ausmaß mit dem die Konzentration 'wirkt'. Die Geschwindigkeitskonstante ist also typisch für eine Reaktion und bestimmt grundsätzlich, wie schnell diese verlaufen kann. Die Potenz mit der die Konzentration 'wirkt' nennt man **Ordnung**. Man spricht also z.B. von Reaktionen 1. oder 2. Ordnung. Nun wissen die Chemiker, daß bei einfachen, oft 'eindeutig' genannten Reaktionen, - bei Reaktionen z.B. 1. Ordnung ein sogenannter '*monomolekularer*' Reaktionsmechanismus vorliegt, bei dem also nur 1 Molekül sozusagen die Hauptrolle spielt. Das ist beispielsweise oft der Fall, wenn ein Molekül A einfach zerfällt und B bildet. Ebenso findet man viele '*bimolekularen*' Reaktionen, bei denen nach genau untersuchtem Mechanismus die zwei Komponenten A und B miteinander reagieren (z.B wenn die Moleküle

zusammenstossen) und man 'misst' eine Reaktionskinetik, die von 1. Ordnung bezüglich A und von 1. Ordnung bezüglich B ist. Man sagt dann, die Reaktionsordnung hinsichtlich der beiden Komponenten ist jeweils 1, die 'Brotteaktionsordnung' aber ist 2. Also: *Molekularität* und *Ordnung* sind bei einfachen, oder besser *eindeutigen* Reaktionen gleich. Nun ist das leider nur der ideale Ausnahmefall. Wie oben bereits erwähnt, können chemische Reaktionen komplexe Netzwerke 'mechanistischer' Teilreaktionen sein und es ist eigentlich plausibel, daß die daraus sich ergebenden Reaktionskinetischen Zusammenhänge formelmässig komplexer werden, ja es können sogar Reaktionsordnungen mit negativen und gebrochenen Exponenten auftreten. Das lässt sich formal zeigen, wenn man reaktionskinetische Formeln für Abfolgen verschiedenster mechanistischer Teilschritte herleitet, - selbst wenn diese alle 'frei erdacht' wären. Wie ist das alles zu bewerten und ein wenig Ordnung in die Sache zu bringen? Fest steht: chemische Reaktionen laufen nach bestimmten Mechanismen ab. Als Folge davon 'sehen' wir (durch Messungen) eine Formel für die Kinetik der ablaufenden Reaktion. Bei einfachen Reaktionen sind diese kinetischen Daten in Übereinstimmung mit einem - in diesem Fall meist auch erforschten - Mechanismus. Bei komplexen Reaktionen können wir unter Umständen nur die Reaktionskinetik messen, wissen aber im Detail nichts über ablaufende Mechanismen, - dies genauer zu erforschen ist die Aufgabe 'von Generationen' von Chemikern.

Kinetische Daten beschreiben zunächst einmal nur den beobachtbaren zeitlichen Verlauf der Reaktion. Sie sind allenfalls ein Indiz für irgendwelche mechanistischen Annahmen. Mechanismen müssen vom Chemiker erforscht werden und sollten eigentlich bei kompletter Erforschung eine Herleitung der beobachtbaren Kinetik ermöglichen, - dies ist aber wegen der Komplexität oft nicht möglich. Kinetiken, die durch mathematische Anpassung an Formeln, die sich rein formalmathematisch aus Annahmen über Mechanismen herleiten lassen, erhalten werden, nennt man fachsprachlich 'Formalkinetiken'. Man könnte aber auch mit Fug und Recht sagen, alle Kinetiken, die nicht mechanistisch 'hinterlegt' sind, haben formalen Charakter. Es gelingt sogar auch wirklich recht oft, komplexe Kinetiken durch Potenz(reihen)ansätze zu beschreiben. Nun, - ein Trost: dem Reaktor ist der Mechanismus in der Regel 'wurscht', - er braucht zum 'Arbeiten' hauptsächlich die Kinetik und höchstens noch etwas nähere Kenntnis über die Struktur des globalen Reaktionsnetzwerks. Die Geschwindigkeit einer Reaktion ist proportional zur Geschwindigkeitskonstanten und zu Komponentenkonzentrationen (mit verschiedensten Exponenten = (Formal-) Ordnungen)

Zur Vertiefung der Kenntnisse auf dem Gebiet Chemische Reaktionskinetik wird folgendes Link empfohlen (Lit. 11):

[Softwareprojekt Physikalische Chemie/Prozessgrundlagen](#) (Kinetik) Prof. Dr.

Gerd Hradetzky

Jetzt sind wir mit dem 'Wesen' der Reaktion schon wieder etwas weitergekommen! Die Schnelligkeit der Reaktion ist nicht allein durch den Reaktionstypus gegeben - repräsentiert durch die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante -, sondern es spielen auch die aktuellen Konzentrationen verschiedener beteiligter Komponenten eine Rolle. Die Gesetzmässigkeit hierzu gibt uns die reaktionskinetische Gleichung. Diese kann experimentell ermittelt werden. Es ist sogar sehr plausibel anzunehmen, daß wir reaktionstechnisch mehr durch die 'Führung der Konzentrationen' im Reaktor erreichen werden als durch die Geschwindigkeitskonstante, die ja im Normalfall eine schlecht zu verändernder Eigenschaft der Reaktion sein wird.

An dieser Stelle eine Literaturempfehlung von ganz besonderer Art: falls Ihnen mein Stil hinsichtlich der Ausführungen zum 'Wesen der Reaktion' noch nicht 'flapsig' genug war, d.h. wenn Sie noch ein wenig mehr 'Cartooniges' erwartet hätten, dann empfehle ich Ihnen das amerikanische Cartoon-Buch 'The Cartoon Guide to Chemistry' von L. Gonick und C. Criddle, [Literatur / 9 /](#). Als einzigen Hinweis möchte ich in diesem Zusammenhang aber noch abgeben: ich stimme mit der Rezension des Buchs in den GdCH-Nachrichten überein, daß der absolut unvorgebildete Lernende mit dem Buch etwas überfordert sein dürfte, - es ist eher für Leute gedacht, die das Ganze nochmals aus einer anderen, 'launigeren' Warte heraus verinnerlichen wollen, - es ist dann auch wirklich gut.

Ach du lieber Himmel, vor lauter "laß mich auch mit" hätte ich beinahe die physikochemisch gesehen wichtigste Einflußgröße auf das Reaktionsgeschehen vergessen, die Temperatur !! Die Temperatur beeinflusst zum einen über die berühmte Formel zur Temperaturabhängigkeit Chemischer Gleichgewichte die Lage des Gleichgewichts und damit, wieweit die Reaktion überhaupt in die gewünschte Richtung verläuft (kennen Sie die Formel? wenn nein, schnellstens Lehrbuch für Physikalische Chemie aufschlagen). Desweiteren hängt der Wert der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten über die Arrhenius-Gleichung exponentiell von der Temperatur ab. Es verwundert einen deshalb nicht, wenn der Temperaturführung und dem Wärmehaushalt in Reaktoren ein extra Kapitel gewidmet werden muß.

Lassen Sie uns aber zunächst im Folgenden die ganzen reaktionstechnischen Probleme für den isothermen Betrieb betrachten, - also bei konstanter Temperatur.

Haben Sie jetzt etwa schon 'Formel-Entzugserscheinungen'? Dann könnten wir ja an dieser Stelle ein paar formale Reaktionsgleichungen, - so mit A gibt B und C etc. und einige wenige kinetische Ausdrücke formulieren, die uns vielleicht später von Nutzen sein könnten !! Außerdem wäre es sinnvoll, an dieser Stelle die

Begriffe: Umsatz, Ausbeute und Selektivität zu erläutern. Ich habe mir überlegt, ob ich den Schein des 'Formelfreien' dadurch wahren soll, daß ich Links zu Bildchen mit dem jeweiligen Inhalt setze, dann ist das Ganze 'verkappt'. Aber haben wir das nötig ?

Konzentration engl. concentration	$c_i = n_i / V$	$i = i$ te Komponente $n =$ Molzahl	Konzentration der Komponente $i =$ Zahl der mole an i pro Volumeneinheit z.B. mol/l
Umsatz engl. conversion	$U_i = (c_{i0} - c_i) / c_{i0}$ $U_i = (n_{i0} - n_i) / n_{i0}$	$0 =$ zu Beginn der Reaktion, $i = i$ te Komponente zum aktuellen Zeitpunkt	'Abnahme' an Komponente i in Bezug auf die 'Menge' an i zu Beginn der Reaktion
Ausbeute engl. yield	$A_{ik} = (c_{i0} - c_i) / c_{k0}$	$0 =$ zu Beginn der Reaktion, $i = i$ te Komponente (Produkt) zum aktuellen Zeitpunkt $k =$ Referenz-Edukt	auf Anfangs-Eduktmenge bezogene Produktmenge
Selektivität engl. selectivity	$S_{ik} = A_{ik} / U_{ik}$	$i = i$ te Komponente (Produkt) zum aktuellen Zeitpunkt $k =$ Referenz-Edukt	wie groß ist die Ausbeute an Produkt i bezogen auf den Umsatz des Referenz-Edukts
Raumzeitausbeute = spezifische Produktleistung	$m_P / (t_R \cdot V_R)$	$m_P =$ Masse an Produkt, $t_R =$ Raumzeit (Reaktionsdauer), $V_R =$ Reaktorvolumen	Menge Produkt pro Raum und Zeit

Anm.: die Formeln sind teilweise nicht ganz korrekt, sie gelten eigentlich nur für 1/1 - Reaktionen, - es fehlen die stöchiometrischen Verhältniszahlen (siehe hierzu z.B. Literatur /1/, /2/ u. /3/)

Einige allgemeine Grundlagen zur Reaktionskinetik

Reaktionsgeschwindigkeit. Lassen wir unseren 'virtuellen Lehrer' eine allgemeine Formel für die Differentialgleichung eines einfachen reaktionskinetischen Ansatzes formulieren. [Reaktionsgeschwindigkeit](#) (Anm.: Link nicht zur

'verkappten' Formeldarstellung, sondern zur Effekthascherei !!) - zurück mit Browser-back !!!

Die Reaktionsgeschwindigkeit, gleichzusetzen mit der differentiellen zeitlichen Zu- oder Abnahme einer Komponente, ist abhängig von einer Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten, sowie von Komponentenkonzentrationen und deren Ordnungs-Exponenten (also nochmals: $r = -dc/dt = k \cdot C^n$). Lösungen von derartigen Differentialgleichungen ergeben in der Regel immer 'irgendwelche' Exponentialfunktionen. / Für Insider: ich möchte mich (zumindest an dieser Stelle) um die genaueren Formeldetails 'drücken' (z.B. Abhängigkeit der Dimension der Geschwindigkeitskonstante von der Ordnung, Aufzeigen der Lösungswege für diese kinetischen Differentialgleichungen u.s.w.)/

Einfache Reaktionen von 1. und 2. Ordnung

Der zeitliche Konzentrationsverlauf von Komponenten während einer Reaktion wird als Lösung der kinetischen Differentialgleichungen erhalten (Sie wissen ja: im einfachsten Fall: Separieren ---> Integrieren!!).

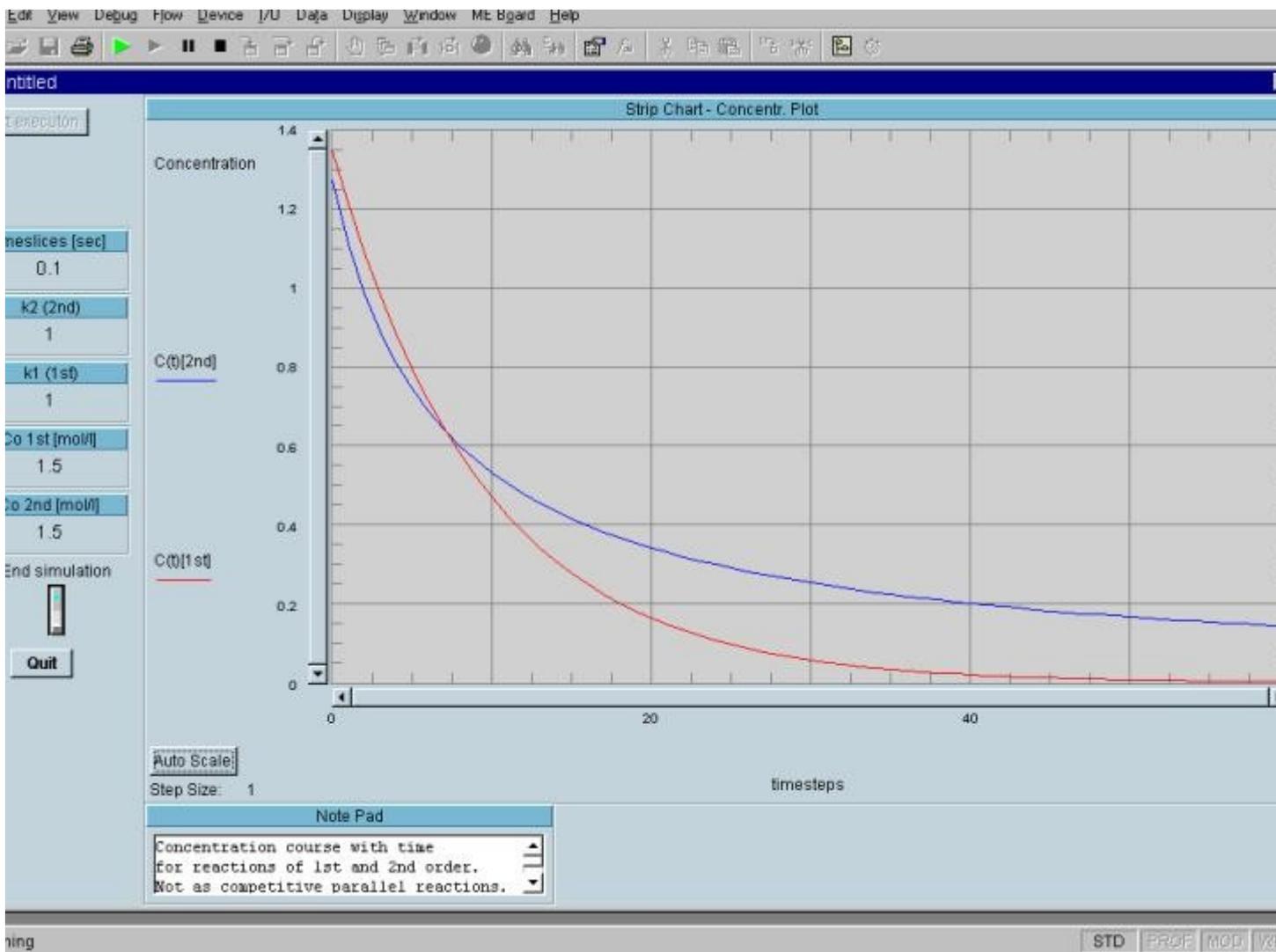
Beispiel: einfache Reaktion 1. Ordnung:

$A > B$; Differentialgleichung: $-dC_A/dt = + dC_B/dt = k \cdot C_A$ ---- Lösung: $C_A = C_{A0} \cdot e^{-kt}$ = exponentielle Abklingkurve für die Ausgangskomponente A. (der Verlauf von C_B ist durch $(C_{A0} - C_A)$ gegeben = exponentielle Aufstiegskurve).

Wäre die Reaktionsordnung 2, hätten wir die Differentialgleichung $r = k \cdot C^2$

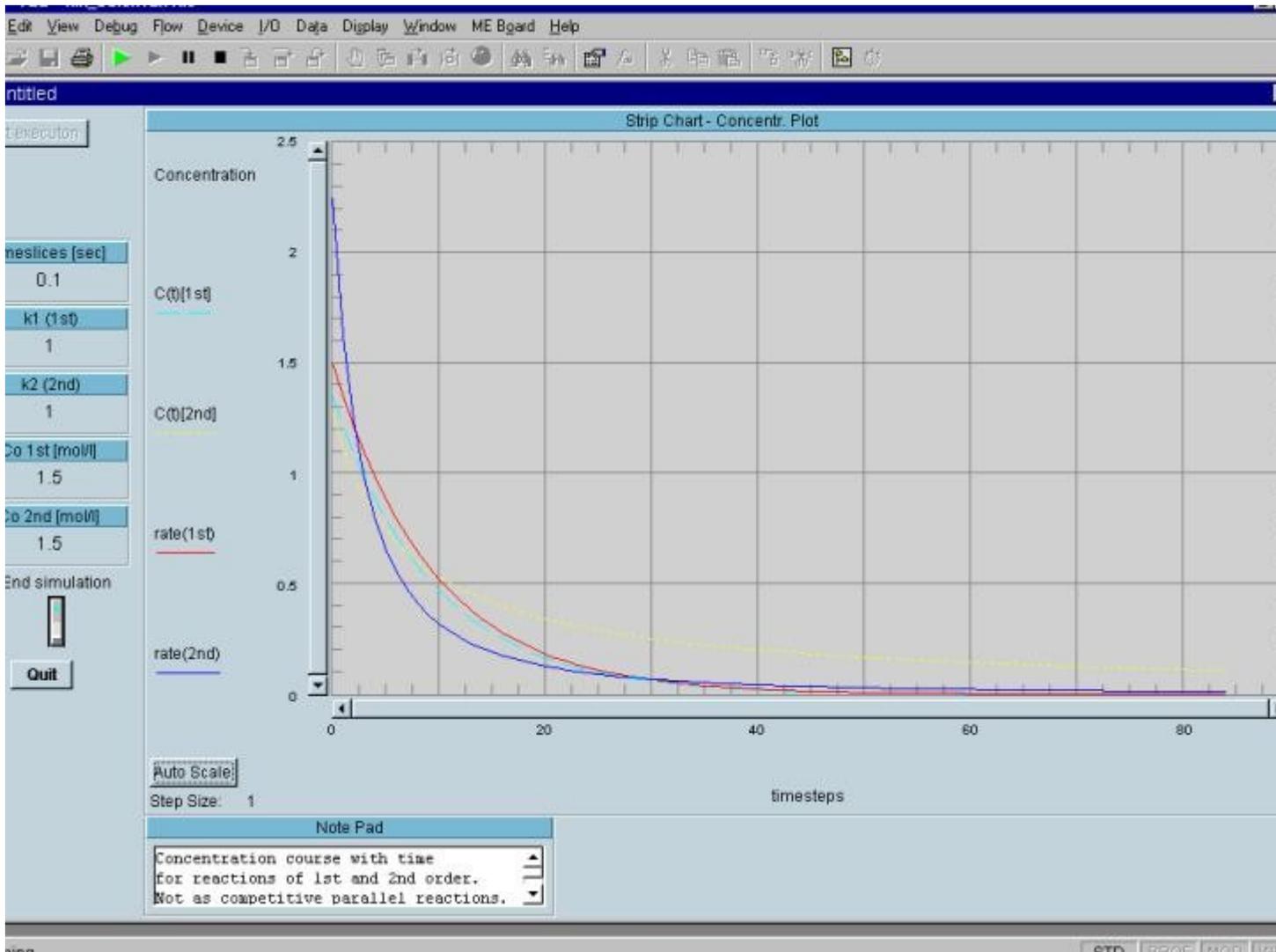
(suchen Sie einmal nach der 'geschlossenen' Lösung dieser Differentialgleichung!!)

In folgender Abbildung wird der Konzentrations-Verlauf der Komponente A (Abklingkurve) in einer 'Echtzeitsimulation' (ausgeführt in Agilent(ehemals Hp)-VEE) für eine solche Reaktion von erster und zweiter Ordnung gezeigt.



die rote Kurve entspricht der Reaktion 1. Ordnung, die blaue Kurve der Reaktion 2. Ordnung.

Man sieht, daß bis zu einem 'Schnittpunkt' die Konzentration bei einer Reaktion 2. Ordnung schneller abklingt, - nach dem Schnittpunkt aber langsamer als die der Reaktion 1. Ordnung. Dies sieht man noch deutlicher im nächsten Bild, in dem auch noch die momentanen Reaktionsgeschwindigkeiten gezeigt werden.



in dieser Abbildung sind die Konzentrationsverläufe für eine Reaktion 1.Ordnung (hellblau) und für eine Reaktion 2.Ordnung (gelb), sowie die Verläufe der momentanen Reaktionsgeschwindigkeiten für die Reaktion 1. Ordnung (rot) und für die Reaktion 2.Ordnung (dunkelblau) gezeigt. Die ersten beiden Kurven sind eine Wiederholung des obigen Bilds.

Man sieht in diesem Bild, daß die Reaktionsgeschwindigkeit der Reaktion 2.Ordnung bis zum 'Schnittpunkt' über derjenigen für die Reaktion 1.Ordnung liegt und danach kehren sich die Verhältnisse um. Woher kommt das ? Können Sie sich das erklären ? eine kleine Hilfe: diskutieren Sie die Funktion $Y = X^2$, am besten gleich verglichen mit $y = X^1$!!

Erklärung folgt

Da sich komplexere Reaktionsnetzwerke aus Gleichgewichts-, Parallel- und Folge-Reaktionen zusammensetzen, wollen wir diese Grundtypen von Reaktionen kurz besprechen.

Folgereaktionen

eine einfache Folgereaktion ohne reversible Teilschritte ist z.B.:

A → B → C mit den Geschwindigkeitskonstanten k_1 ('von A nach B') und k_2 ('von B nach C')

Als reaktionskinetische Ansätze kann man formulieren:

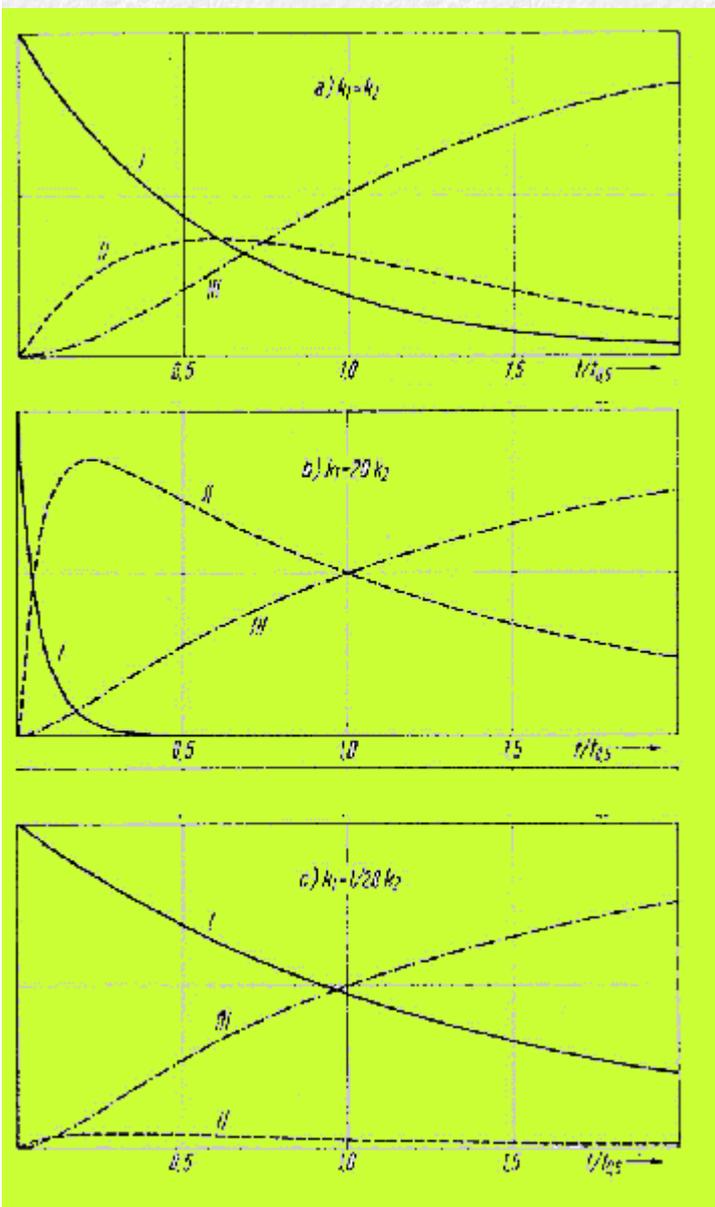
$$dc_A/dt = -k_1 c_A$$

$$dc_B/dt = k_1 c_A - k_2 c_B$$

$$dc_C/dt = k_2 c_B$$

aus der folgenden Abbildung für die Konzentrationsverläufe von A, B und C sieht man, daß das Verhältnis k_1/k_2 dieselben deutlich erkennbar beeinflusst.

in der Abbildung sind: I = Komponente A, II = Komp. B, III = Komp. C. Das Bild a.) gilt für $k_1 = k_2$, das Bild b.) für $k_1 = 20 k_2$ und Bild c.) für $k_1 = 1/28 k_2$.



man sieht zusammenfassend: die Konzentration des Zwischenprodukts B hat ein Maximum wenn $k_1 > k_2$ ist oder zumindest $k_1 = k_2$ ist. Man sieht auch, daß man nur sehr wenig B erhält, wenn $k_2 \gg k_1$ ist. In diesem Fall werden wir mit den

reaktionstechnischen Mitteln der Konzentrationsführung wenig Erfolg haben. Wir werden etwas in der 'Chemie' des Prozesses ändern müssen, z.B. einen katalytischen Prozeß ausarbeiten, der die Bildung von B begünstigt, oder es gelingt vielleicht, k_1/k_2 mit der Wahl der Reaktionstemperatur günstig zu beeinflussen.

Gleichgewichtsreaktionen

Man könnte die einfachste Gleichgewichtsreaktion $A \leftrightarrow B$ salopp als Spezialfall der Folgereaktion $A \rightarrow B \rightarrow A$ betrachten. Die Ergebnisse einer kinetischen Betrachtung werden also nicht dramatisch anders sein.

wir betrachten also: $A \leftrightarrow B$ mit k_1 (Hinreaktion) und k_2 (Rückreaktion):

wenn wir mit $c_{B,0} = 0$ starten, wird B produziert bis der Maximale Umsatz $U_{A,max}$ erreicht ist. Dieser ist festgelegt durch die thermodynamische Gleichgewichtskonstante $K = k_2/k_1$. Um den maximalen Umsatz zu berechnen, schreibt man:

$$r_A = -dc_A/dt = k_1 c_A - k_2 c_B$$

und substituiert die Konzentrationen mit U_A :

$$c_A = c_{A,0}(1-U_A)$$

$$c_B = c_{B,0}U_A$$

aus der Geschwindigkeitsgleichung wird dann:

$$dU_A/dt = k_1(1-U_A) - k_2U_A$$

im Gleichgewicht gilt:

$$\text{für } U_{A,max}: dU_A/dt = 0$$

daraus folgt:

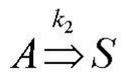
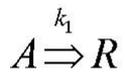
$$U_{A,max} = k_1/(k_1+k_2)$$

dies ist der Maximale Umsatz zu B für diese Reaktion (also letztlich die Stelle B_{max} in der obigen Folgereaktion!!).

Was nützt uns das für eine spätere Konzentrationsführung ? wir werden unsere Reaktion nur bis zu der Reaktionsdauer laufen lassen können, die äquivalent zum maximalen Umsatz ist.

Parallelreaktionen

ein sehr einfacher Fall einer Parallelreaktion ist: $A \rightarrow B$ parallel zu $A \rightarrow C$, eine irreversible Parallelreaktion. Die beiden Reaktionen sind *konkurrierend*. Aus reaktionskinetischer Sicht entspricht das Produktbildungsverhältnis dem Verhältnis der Reaktionsgeschwindigkeiten der beiden konkurrierenden Zweige und damit der Geschwindigkeitskonstanten und der Reaktionsordnungen derselben. Es läßt sich formal herleiten:



$$r_R = k_1 c_A^n \quad ; \quad r_S = k_2 c_A^n$$

$$r_A = k_1 c_A^n + k_2 c_A^n$$

$$\frac{r_R}{r_S} = \frac{k_1}{k_2} c_A^{n-m}$$

kinet. Gleichungen einer einfachen Parallelreaktion

Für gleiche Reaktionsordnung beider Zweige, z.B. 1. Ordnung, also mit $n=m$ kann man herleiten:

Größe	Formel
relative Produktkonzentration an B $c_B/c_{A,0}$	$c_B/c_{A,0} = (k_1/(k_1+k_2)) * U_A$
relative Produktkonzentration an C $c_C/c_{A,0}$	$c_C/c_{A,0} = (k_2/(k_1+k_2)) * U_A$
Selektivität zu B S_B	$S_B = k_1/(k_1+k_2)$
Selektivität zu C S_C	$S_C = k_2/(k_1+k_2)$
Produktverhältnis B zu C c_B/c_C	$c_B/c_C = k_1/k_2$

Der Fall unterschiedlicher Ordnungen muß diskret mit den vorliegenden Daten

diskutiert werden. Für eine Konzentrationsführung spielt dabei immer die aktuelle Konzentration an A eine große Rolle. Für die Konkurrenz niedriger (z.B. erster) Ordnung mit höherer (z.B. zweiter) Ordnung gelten ähnliche Gesichtspunkte wie beim obigen Vergleich nicht konkurrierender Reaktionen ($y=X^2$ und $Y=X^1$)

Die aufgeführten Beispiele sollten für die spätere Besprechung der umsatzorientierten Optimierung oder der Konzentrationsführung hilfreich sein. Einige wenige weitere Ergänzungen folgen bald. Inzwischen geht's aber schon mal weiter:

7.) Vermischung der Reaktionsmasse

Schaun wir einmal mit einem 'Mikroskop-Auge' hinein in einen Reaktor bis 'hinab' zu einem (gedachten) *Reaktionsort* (z.B. ein Würfel mit der Kantenlänge von ein paar Molekülgrößen) an dem gerade Moleküle zur Reaktion zusammentreffen. Nachdem Edukt-Moleküle zu Produkt-Molekülen 'zusammengefunden' haben, sind in diesem Moment keine neuen Eduktmoleküle da. Diese müssen erst durch Stofftransport nachgeliefert werden. Wenn 'übliche' (nicht ultraschnelle) chemische Reaktionen in gut durchmischter fluider Phase (Gas oder Flüssigkeit, eventuell noch zusätzlich um-gerührt/-gewälzt) in Reaktoren von Laborgröße ablaufen, dann ist in der Regel der stoffliche Nachtransport von Reaktanden zum Reaktionsort viel schneller als die Reaktion (zur Erinnerung: Brown'sche Molekularbewegung). Ja, - eine sogenannte 'homogene' Reaktion zeichnet sich ja gerade dadurch aus, daß keine räumlichen Stoffverarmungen auftreten. Aber !! Die Physikalische Chemie hat durchaus 'homogene' Reaktionen 'anzubieten' bei denen räumliche Verarmungen aufgezeigt werden können. So kommen z.B. 'Oszillierende' Chemische Reaktionen dadurch zustande, daß sogar in homogener Phase örtlich (aber selbstverständlich auch zeitlich) unterschiedliche Konzentrationen auftreten, die man dann manchmal auch durch Farbeffekte erkennen kann. Bekannte Beispiele sind die Belousov-Zhabotinskii-Reaktion (siehe z.B. : Angew. Chem. 90,1-16 (1978)) und die Briggs-Rauscher-Reaktion (siehe z.B. : J. Chem. Educ. 50, 496 (1973)). Wie so etwas zustande kommt, ist etwas schwierig zu erklären: das Reaktionsnetzwerk führt zu einem System verkoppelter reaktionskinetischer Differentialgleichungen (dynamische Rückkopplungsmechanismen), das (im Konzentrationsverlauf) 'schwingungsfähig' ist., - also eigentlich sogar eine 'rein formalmathematische' Sache, wie sie in der Physik in der Mechanik z.B. bei Pendeln, in der Akustik und in der Wechselstromtechnik in ähnlicher Weise zu beobachten ist. Wenn ich nun aber - allen ernstes - so ein Becherglas, in dem eine solche oszillierende Reaktion abläuft mit einem ultra-high-speed-Rührer umrühre, kann ich es schaffen, den Effekt zumindest örtlich gesehen zu 'beseitigen' (nicht unbedingt auch zeitlich!!). Stellen wir uns dann andererseits einen Reaktionsapparat von nahezu Kirchturmhöhe vor. Wenn wir in diesem Apparat eine Reaktion 'ungerührt/unumgewälzt' homogen durchführen, werden wir allein schon durch 'Thermosyphoneffekte' und ähnliches eine nicht mehr so richtig homogen durchmischte Reaktionsmasse im gesamten Reaktorvolumen vorfinden.

Stofftransportvorgänge hat einen großen Einfluß auf die 'Homogenität' derselben. Da die Reaktionsgeschwindigkeit durch die Komponentenkonzentrationen beeinflusst wird, sind Konzentrationsunterschiede (Konzentrationsgradienten) im Reaktionsraum von Einfluß auf die 'global' zu beobachtende 'Bruttoreaktionsgeschwindigkeit'. Die Frage der Vermischung der Reaktionsmasse ist also von großer Bedeutung.

Von apparativer Seite gesehen ist die im deutschen Sprachgebrauch von mehreren 'Schulen' im Bereich der Technische Chemie benutzte Bezeichnung **'Makrovermischung'** sehr wichtig. Hierunter soll die im 'Makroskopischen Bereich' - salopp gesagt im Bereich, der mit dem bloßen Auge beobachtet werden kann - herrschende Vermischung gemeint sein. Für diese Vermischung können wir zwei Grenzfälle postulieren:

- die 'vollständige Vermischung' (oder **'vollständige Rückvermischung'**), bei der mit dem Auge keine Inhomogenitäten beobachtet werden können.
- die 'vollständige Nicht-Vermischung' (oder **'vollständige Nicht-Rückvermischung'**), - wo das Auge (natürlich nur unter bestimmten Voraussetzungen, also: theoretisch) streng abgegrenzte Bereiche 'sieht'.

Zwischen diesen beiden Grenzfällen liegt nun in der Praxis ein bestimmter 'Grad an Rückvermischung'. Nehmen wir nun zum Beispiel einmal den Idealreaktor AIK. Von diesem wissen wir schon, und wir müssen es jetzt ja nur noch nach der soeben getroffenen 'Nomenklatur' ausformulieren: er ist (räumlich) 'vollständig rückvermischt'. Dasselbe gilt auch für den KIK (klar?). Wie sieht es nun aber für den idealen Rohrreaktor aus? Da können wir vorsichtigerweise vielleicht lieber von der Definition ausgehen: jedes der 'Fluidelemente' = Scheibchen steht nicht im Stoffaustausch mit seinen Nachbarn. Das ist nach unserer 'Nomenklatur': 'vollständig Nicht-Rückvermischt'

AIK und KIK sind räumlich vollständig rückvermischt, das IR ist vollständig nicht-rückvermischt. Die Idealreaktoren repräsentieren die Grenzfälle der Rückvermischung.

Nochmals, - ist Ihnen klar, warum der Grad der Rückvermischung wichtig für das Reaktionsergebnis ist ? Nein ? Dann stellen Sie sich einen Reaktionspott vor, bei dem 'in der einen Ecke' kaum noch Edukte zu finden sind, in der 'anderen Ecke' es 'davon geradezu wimmelt'. In der eduktarmen Zone wird in der Regel die Reaktionsgeschwindigkeit sehr niedrig sein, - da tut sich 'fast nichts mehr'. Im Gegensatz dazu die andere Ecke !!!

Kann man nun durch Experimente oder Berechnungen etwas über die Rückvermischung in Reaktionsapparaten erfahren ? Wir haben doch bei der Beschreibung der Begriffe Makrovermischung und Rückvermischung von der

'Beobachtung mit dem Auge' gesprochen. Wäre es nicht denkbar, daß wir durch Färbeversuche Infos erhalten könnten (denken Sie doch beispielsweise an die Unterwasserhöhlenforschung). Man spricht dann von Farb-Tracern. Na ja, und wenn Farbtracer funktionieren, könnte es auch mit anderen Tracern, wie radioaktiven Stoffen u.v.a. gehen!! Und hier sind wir genau an der Überleitung zum **'Verweilzeitverhalten'** von Reaktoren.

Das Verweilzeitverhalten eines Reaktors charakterisiert sein Makromisch - Verhalten

Diese Charakterisierung des Makromischverhaltens wird im anglosächsischen sehr treffend mit 'contacting pattern' (also Kontaktierungsmuster) bezeichnet: the Residence Time behaviour of a reactor characterizes it's contacting pattern.

Aber da wir oben vom Begriff Makrovermischung gesprochen haben, werden wir auch noch über den Begriff *'Mikrovermischung'* sprechen müssen. Was wollen wir unter diesem Begriff verstehen ? Na ja, um konsequent zu bleiben, sollten wir damit alles im 'mikroskopischen' bis 'submikroskopischen' Bereich meinen. Und das tun wir auch !! Wir wollen unter einem **'vollständig mikrovermischt Fluid'** einfach ein 'molekulardisperses' System verstehen, z.B. eine Zuckerlösung oder Kochsalzlösung. Was wäre dann aber ein vollständig **'nicht-mikrovermischt Fluid'**? Lassen Sie uns hierunter ein Fluid aus mikroskopisch kleinen Elementen, wie z.B. Kügelchen verstehen, die keinen stofflichen Austausch mit ihren Nachbarn haben. Man könnte hier als Modell auch einen 'Schwarm' mikroskopisch kleiner AIKs annehmen. Man nennt diesen 'Getrenntsein-Zustand' auch **'vollständige Segregation'**. Nun, das ist ja ein 'ganz nettes' Modell, aber gibt es so etwas auch (wenigstens andeutungsweise) in der Realität? -- Denken Sie doch einmal an Milchtröpfchen-Emulsionen !! Emulsionen sind ein gutes Praxisbeispiel für segregierte Fluide. Klar, ist der Zustand einer vollständigen Segregation wieder eine 'Idealsache', aber man kann bei partiellem Stoffaustausch (Koaleszenz und Tröpfchenneubildung) ja dann von einem 'individuellen' Segregationsgrad sprechen.

Vollständige Mikrovermischung (volldisperses oder molekulardisperses System) und vollständige Segregation (z.B. ideale Emulsion) sind mikroskopische Eigenschaften eines Fluids.

Im Normalfall hat der Reaktor keinen Einfluß auf den Zustand der Mikrovermischung. Theoretisch wäre natürlich ein Fluid, das durch einen idealen Rohrreaktor fließt, ein segregiertes Fluid (dies eben 'automatisch' wegen der differentiell kleinen Scheibchen!!). Aber das IR gibt es nicht. Außerdem fallen hier der **'Makrovermischungsbegriff vollständig nicht-rückvermischt'** und der **'Mikrovermischungsbegriff vollständig segregiert'** sozusagen zusammen. Praktisch gesehen ist der Rohrreaktor aber einfach in einem hohen Maß 'nicht-

rückvermischt' und diese seine Eigenschaft hat aber nichts mit den Fluideigenschaften im Mikrovermischungsbereich zu tun, das Fluid kann molekulardispers oder segregiert sein. Das sind aber mehr oder weniger Formalismen.

Daß die Makrovermischung im Reaktor eine relevante Sache ist, kann man einsehen, - aber hat die Mikrovermischung auch praktische Bedeutung? Meine Antwort: sie hat sehr viel weniger Bedeutung, aber bei Reaktionen mit Emulsionen, Dispersionen und ähnlichen Fluiden kann der Zustand der Mikrovermischung schon einmal reaktionstechnische Bedeutung erlangen (Hauptgebiet Makromolekulare Chemie - z.B. Emulsionspolymerisationen !!). Kann man den Mikrovermischungszustand (vollständige) 'Segregation' irgendwie visualisieren, wenn man ihn doch mit dem bloßen Auge gar nicht sieht ?

Im Falle vieler segregierter Fluide kann man mit Hilfe des Tyndall-Streu-Effekts aufzeigen, daß 'nicht-molekulardispers' Systeme vorliegen, also Segregation sozusagen 'sichtbar machen'.

Schließlich muß hier noch einiges zur Nomenklatur im Anglosächsischen und auch an verschiedenen 'Europäischen Schulen' gesagt werden, damit keine Verwirrung entsteht !

Häufig - vor allem im Anglosächsischen - wird der Segregationszustand als 'Makrovermisches Fluid' oder besser 'Makrofluid' bezeichnet. Gegen letztere Benennung ist eigentlich nichts einzuwenden. Es wäre dann eben Mikrofluid = *molekulardispers* und Makrofluid = *segregiert*. Die 'Anwender' dieser Nomenklatur haben dann aber keine treffenden Benennungen mehr für den Vermischungszustand, den wir als 'mit dem Auge sichtbaren Makrovermischungszustand' bezeichnen. Die Anglosachsen helfen sich dann mit dem (meiner Meinung nach auch sehr treffenden) Begriff 'contacting pattern' aus, der aber nicht so 'universell' ist, - und sie sprechen dann eben im weiteren von back-mixed und not-backmixed. Irgendwie geht das auch, ich persönlich finde aber eben die Kategorisierung in 'Makrovermischung' und 'Mikrovermischung' mit den jeweiligen 'Unterschubladen' *vollständig* und *vollständig-nicht* als logisch und systematisch. Für Sie als Leser ist halt wichtig, jeweils zu ergründen, was der betreffende Autor meint, denn letztlich ist alles Definitionssache, denn die Phänomene sind natürlich nicht verschieden (weil die Naturwissenschaftler ja leider nicht 'die Bestie Natur bezwingen' können !)

[pdf-Datei](#) des vorliegenden Teils 2 (ca. 560 k), Feb. 2009

[weiter zu Teil 3](#)

[weiter zu Teil 4](#)

[zurück zu Teil 1](#)

[zur Homepage des Autors](#)

Bitte teilen Sie mir mit, wenn ein Interesse am vorliegenden Stoff besteht ! Ganz

toll wäre auch, wenn ich auf Fehler aufmerksam gemacht würde.
