



Chemische Verfahrenstechnik

Berechnung, Auslegung und Betrieb
chemischer Reaktoren

von

Prof. Dr.-Ing. habil. Klaus Hertwig und
Prof. Dr.-Ing. Lothar Martens

Oldenbourg Verlag München Wien

Prof. Dr.-Ing. habil. Klaus Hertwig ist Professor für Chemische Verfahrenstechnik an der Fachhochschule Anhalt in Köthen. Neben den Lehraufgaben befasst er sich dort mit Forschungsarbeiten zur Verfahrenstechnik elektrochemischer Prozesse und dabei vor allem mit der Brennstoffzellentechnik. Prof. Hertwig ist der Fachwelt durch die Mitarbeit an mehreren Buchpublikationen (Verfahrenstechnische Berechnungsmethoden, Lehrbücher Reaktionstechnik) sowie durch mehr als achtzig Beiträge in wissenschaftlichen Zeitschriften und eine große Anzahl wissenschaftlicher Vorträge bekannt.

Prof. Dr.-Ing. Lothar Martens ist Professor für Chemische Verfahrenstechnik an der Fachhochschule Anhalt und nimmt dort zudem Lehraufgaben auf dem Gebiet der Thermodynamik wahr. Schwerpunkt seiner Forschungsarbeiten und Veröffentlichungen sind die Modellierung und Simulation elektrochemischer Prozesse und Apparate. Zwölf Beiträge in wissenschaftlichen Zeitschriften und über sechzig Fachvorträge sowie seine umfangreichen Forschungsarbeiten für große deutsche Chemieunternehmen machten Lothar Martens in der Fachwelt bekannt.

Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek

Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über <http://dnb.d-nb.de> abrufbar.

© 2007 Oldenbourg Wissenschaftsverlag GmbH
Rosenheimer Straße 145, D-81671 München
Telefon: (089) 45051-0
oldenbourg.de

Das Werk einschließlich aller Abbildungen ist urheberrechtlich geschützt. Jede Verwertung außerhalb der Grenzen des Urheberrechtsgesetzes ist ohne Zustimmung des Verlages unzulässig und strafbar. Das gilt insbesondere für Vervielfältigungen, Übersetzungen, Mikroverfilmungen und die Einspeicherung und Bearbeitung in elektronischen Systemen.

Lektorat: Kathrin Mönch
Herstellung: Anna Grosser
Coverentwurf: Kochan & Partner, München
Gedruckt auf säure- und chlorfreiem Papier
Druck: Grafik + Druck, München
Bindung: Thomas Buchbinderei GmbH, Augsburg

ISBN 978-3-486-57798-3

Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis	V
Vorwort	IX
Symbolverzeichnis	XI
Indizes unten.....	XVI
Indizes oben.....	XVIII
1 Einleitung	1
1.1 Chemische Verfahrenstechnik – Wissenschaftsdisziplin und Lehrgebiet.....	1
1.2 Aufgaben und Methoden der Chemischen Verfahrenstechnik	2
2 Grundzüge der Prozess- und Verfahrensgestaltung	7
2.1 Diskontinuierliche und kontinuierliche Prozessführung	7
2.2 Das chemische Verfahren und der Reaktor als zentrale Prozesseinheit.....	9
2.3 Stoffliche und energetische Kopplung von Prozessstufen	13
3 Natur- und ingenieurwissenschaftliche Grundlagen der chemischen Verfahrenstechnik	17
3.1 Stöchiometrie chemischer Reaktionen	17
3.1.1 Grundgrößen der stöchiometrischen Bilanzierung	18
3.1.2 Stöchiometrische Bilanzen einfacher Reaktionen	21
3.1.3 Stöchiometrische Bilanzen komplexer Reaktionen.....	23
3.2 Thermodynamik chemischer Reaktionen	30
3.2.1 Bildungsenthalpie und Reaktionsenthalpie	30
3.2.2 Reaktionsentropie und freie Reaktionsenthalpie.....	31
3.2.3 Chemisches Gleichgewicht	32
3.3 Kinetik homogener chemischer Reaktionen.....	38
3.3.1 Reaktionsgeschwindigkeit und deren Einflussfaktoren	38
3.3.2 Kinetik einfacher Reaktionen	40
3.3.3 Kinetik komplexer Reaktionen.....	43

4	Klassifizierung chemischer Reaktoren	51
4.1	Reaktorgrundtypen nach strömungstechnischen Gesichtspunkten	51
4.2	Wärmetechnische Betriebsformen von Reaktoren.....	56
4.3	Phasenverhältnisse in chemischen Reaktoren.....	58
4.4	Chemische Aktivierungsprinzipien in industriellen Reaktoren	59
4.5	Mikrostruktureaktoren	62
5	Stoff- und Wärmebilanzen für homogene Reaktionssysteme	65
5.1	Grundlegende Transportprozesse und Erhaltungssätze	66
5.2	Allgemeine Stoffbilanz	74
5.3	Allgemeine Wärmebilanz.....	76
6	Strömungstechnisch ideale Reaktoren für homogene Reaktionen	79
6.1	Vollständig durchmischte Reaktoren	79
6.1.1	Rührkessel als Chemie- und Bioreaktoren.....	79
6.1.2	Vor- und Nachteile der Rührkesseltypen	84
6.1.3	Berechnung von Rührkesseln für homogene Reaktionen.....	88
6.2	Reaktoren mit idealer Pfropfenströmung (Idealer Rohrreaktor, Strömungsrohr)...	140
6.2.1	Strömungsverhältnisse und technische Gestaltung	140
6.2.2	Vor- und Nachteile des Rohrreaktors.....	142
6.2.3	Berechnung von idealen Rohrreaktoren für homogene Reaktionen	143
6.3	Vergleich der Leistungsparameter der Reaktorgrundtypen	158
6.3.1	Vergleichende Betrachtungen bei einfachen Reaktionen	159
6.3.2	Vergleichende Betrachtungen bei komplexen Reaktionen	164
6.4	Thermische Stabilität und instationäres Reaktorverhalten.....	170
6.4.1	Technische Beispiele.....	170
6.4.2	Stabilitätsuntersuchungen an einem kontinuierlichen Rührkessel.....	174
7	Reaktorschaltungen	185
7.1	Industrielle Anwendungsbeispiele	185
7.2	Gestaltung und allgemeine stoffliche Bilanzierung von Reaktorkaskaden	186
7.3	Rührkesselkaskade	190
7.3.1	Vor- und Nachteile von Rührkesselkaskaden	191
7.3.2	Berechnung von Rührkesselkaskaden.....	191
7.4	Reaktoren mit Kreislauf	205
7.4.1	Anwendung von Reaktorkreisläufen.....	205
7.4.2	Berechnung von Reaktorkreisläufen	208

8	Strömungstechnisch nichtideale Reaktoren	217
8.1	Beispiele für nichtideales Strömungsverhalten	218
8.2	Berechnung von Rohrreaktoren mit partieller axialer Rückvermischung.....	222
8.2.1	Eindimensionales Dispersionsmodell.....	222
8.2.2	Kaskadenmodell	230
8.3	Verweilzeituntersuchungen zur Charakterisierung des Vermischungsverhaltens ..	233
8.3.1	Definitionen.....	234
8.3.2	Messung von Verweilzeitverteilungen.....	236
8.3.3	Berechnung und Auswertung von Verweilzeitverteilungen	239
8.4	Kopplung von Verweilzeitverhalten und Reaktion in realen Reaktoren.....	258
8.4.1	Mikrovermischung und Makrovermischung in Reaktoren	258
8.4.2	Berechnung von Reaktionssystemen mit Segregation	259
9	Reaktoren für Fluid-Feststoff-Reaktionen	267
9.1	Industrielle Verfahren und Reaktoren	267
9.2	Prozessgrundlagen heterogen-gaskatalytischer Reaktionen.....	276
9.2.1	Katalytische Wirkung und Vorgänge am Katalysatorkorn und in der Katalysatorschicht	276
9.2.2	Äußerer Stoff- und Wärmeübergang.....	280
9.2.3	Porendiffusion und Wärmeleitung im Katalysatorkorn	283
9.2.4	Adsorption und Desorption an Katalysatoroberflächen.....	287
9.2.5	Reaktionskinetik an festen Katalysatoren	289
9.3	Auslegung und Betrieb von Festbettreaktoren	301
9.3.1	Berechnung von Festbettreaktoren.....	301
9.3.2	Festbettkatalytische Mehrstufenreaktoren.....	323
9.3.3	Spezielle verfahrenstechnische Probleme und Betriebsverhalten von Festbettreaktoren	335
9.4	Wirbelschichtreaktoren für gaskatalytische Reaktionen	343
9.4.1	Strömungstechnische Charakteristik der Wirbelschicht	344
9.4.2	Vor- und Nachteile von Wirbelschichtreaktoren.....	351
9.4.3	Berechnung von Wirbelschichtreaktoren	352
10	Reaktoren für Fluid-Fluid-Reaktionen	355
10.1	Industrielle Verfahren und Reaktoren	355
10.2	Stofftransport und chemische Reaktion	360
10.2.1	Stofftransport Gas-Flüssigphase.....	361
10.2.2	Reaktionskinetik	363
10.3	Prozesstechnik und Reaktorauswahl	368
10.4	Berechnung von Blasensäulenreaktoren	371
10.5	Berechnung von Rührkesseln für Gas-Flüssig-Prozesse.....	384

10.5.1	Kontinuierlich betriebener Gas-Flüssig-Rührkessel im stationären Zustand	384
10.5.2	Halbkontinuierlich betriebener Gas-Flüssig-Rührkessel mit kontinuierlicher Gasdosierung	389
11	Polymerisationsreaktoren	397
11.1	Industrielle Verfahren und Reaktoren	397
11.2	Prozessgrundlagen der Polymerisation	403
11.2.1	Strukturen von Makromolekülen	404
11.2.2	Stöchiometrie und Kinetik der Polymerisation	405
11.2.3	Berechnung ausgewählter Strukturparameter	407
11.3	Prozesstechnik und Reaktorauswahl	408
11.4	Berechnung von Polymerisationsreaktoren	412
11.4.1	Diskontinuierlicher Rührkessel	412
11.4.2	Kontinuierlicher Rührkessel	422
12	Elektrochemische Reaktoren	429
12.1	Industrielle Verfahren und Reaktoren	429
12.2	Grundlagen der Berechnung elektrochemischer Reaktoren	440
12.2.1	Grundlagen der stofflichen Bilanzierung	440
12.2.2	Elektrochemische Thermodynamik und Kinetik	441
12.2.3	Stoff- und Ladungstransport in Elektrolytlösungen	444
12.3	Berechnung und Bewertung elektrochemischer Reaktoren	453
12.3.1	Stoffliche Bilanzierung der Reaktorgrundtypen	453
12.3.2	Energetische Bilanzierung	457
13	Photochemische Reaktoren	465
13.1	Industrielle Verfahren und Reaktoren	465
13.2	Grundlagen photochemischer Reaktionsprozesse	469
13.2.1	Geschwindigkeit photochemischer Reaktionen	469
13.2.2	Zusammenhang zwischen Quantenstrom und Strahlerleistung	471
13.3	Berechnung photochemischer Reaktoren	472
	Literaturverzeichnis	479
	Stichwortverzeichnis	485

Vorwort

Dieses Lehrbuch zur Chemischen Verfahrenstechnik befasst sich mit der Modellierung, der Gestaltung und dem Betrieb chemischer Reaktoren. Die Wahl des Titels soll deutlich machen, dass bei der Lösung praktischer Aufgabenstellungen der Gestaltung von Reaktionsprozessen und Reaktoren von den Arbeitsmethoden der Verfahrenstechnik ausgegangen wird.

Mit dem vorliegenden Buch soll der Leser in die Lage versetzt werden, die in chemischen Reaktoren ablaufenden Prozesse theoretisch zu durchdringen, im mathematischen Modell zu erfassen und durch dessen Anwendung technische Aufgabenstellungen zu lösen. Diese können in der Auslegung neuer Reaktoren oder in der Verbesserung und möglichst optimalen Gestaltung vorhandener Prozesse und Ausrüstungen liegen. Günstige Voraussetzungen für das Verständnis und die Nutzung des Buches sind Grundkenntnisse in den natur- und ingenieurwissenschaftlichen Fächern, wie sie in den ersten Semestern des Studiums der Verfahrenstechnik, des Chemieingenieurwesens, der Chemie oder verwandten Gebieten an Universitäten, Technischen Hochschulen und Fachhochschulen gelehrt werden. Für das Studium der Lehrgebiete Chemische Verfahrenstechnik oder Reaktionstechnik ist das Lehrbuch die ideale Unterstützung.

Auf der Grundlage unserer über mehrere Jahrzehnte an verschiedenen Hochschulen gesammelten Lehrerfahrungen haben wir das Buch so gestaltet, dass sich die Studierenden die für das Fachgebiet wichtigen Arbeitsmethoden systematisch aneignen und bis zur Lösung technischer Aufgabenstellungen führen können. Durch eine große Anzahl typischer Anwendungsbeispiele soll dieses Anliegen unterstützt werden.

Die hier erarbeitete zusammenfassende Darstellung des Gebietes kann auch dem in der Praxis tätigen Ingenieur oder Chemiker Hilfe und Unterstützung bieten. Insbesondere bei der modellgestützten Entwicklung und Optimierung von Verfahren und Ausrüstungen sind die Fortschritte der vergangenen Jahrzehnte deutlich erkennbar. Für diese Aufgaben stehen heute zahlreiche Software-Lösungen zur Verfügung, deren Nutzung eine umfangreiche Methoden- und Prozesskenntnis voraussetzt. Das vorliegende Buch soll auch dafür notwendiges Wissen vermitteln.

Rahmen und Schwerpunkte der inhaltlichen Gestaltung richten sich am Berufsbild eines Hochschulabsolventen aus, der mit möglichst kurzer Einarbeitungszeit zur Lösung praktischer Aufgaben befähigt sein soll. Bei der Darstellung der stärker technologisch orientierten Kapitel wird einerseits von der technischen Bedeutung ausgegangen, wie dies etwa ein quantitativer Vergleich der Ausführungen zur heterogenen Katalyse und zu photochemischen

Prozessen zeigt. Auf der anderen Seite sollen aber gerade an Beispielen zu den weniger verbreiteten Wirkprinzipien neben deren Spezifik die Möglichkeiten der Anwendung des einheitlichen Methodenreservoirs der Verfahrenstechnik demonstriert werden.

Für alle im Buch dargestellten mathematischen Modelle und Berechnungsalgorithmen werden entweder analytische Lösungen demonstriert oder verwendete bzw. geeignete numerische Verfahren genannt. Speziell für Systeme von algebraischen und Differentialgleichungen sind viele numerische Verfahren verfügbar, so dass darauf nicht näher eingegangen wird.

Durch eine Reihe von Kollegen, Mitarbeitern und Studierenden sind wir bei der Erarbeitung des Buches wirksam unterstützt worden. Viele fruchtbare Diskussionen verdanken wir Herrn Prof. Dr.-Ing. Roland Adler, Leiter des Lehrstuhles Reaktionstechnik an der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, der uns auch bei Auswahl und Gestaltung von Berechnungsbeispielen unterstützt hat. Herrn Prof. Dr.-Ing. Reinhard Sperling und seinen Mitarbeitern von der Hochschule Anhalt (FH) sind wir für anregende Gespräche und die Bereitstellung von Bildmaterial zur Rührtechnik sehr dankbar. Unseren ehemaligen Studierenden, Frau Dipl.-Ing. (FH) Claudia Kuhn und den Herren Dipl.-Ing. (FH) Matthias Gutwasser und Stefan Kleemann, danken wir für ihre Mitarbeit bei der Gestaltung vieler Abbildungen.

Dem Oldenbourg Wissenschaftsverlag, der auch die Anregung zu diesem Buch gab, sind wir für die freundliche und konstruktive Zusammenarbeit sehr dankbar.

Köthen

Klaus Hertwig und Lothar Martens

Symbolverzeichnis

A	m^2	Fläche
A		Ausbeute
A_D	m^2	Wärmedurchgangsfläche
A_q	m^2	durchströmte Querschnittsfläche
Ar		<i>Archimedes-Zahl</i>
a	$m^2 m^{-3}$	spezifische Phasengrenzfläche
a	m	Elektrodenbreite
a		Katalysatoraktivität
a_i		Aktivität des Stoffes i
Bo		<i>Bodenstein-Zahl</i> für die effektive axiale Diffusion
Bo'		<i>Bodenstein-Zahl</i> für die effektive axiale Wärmeleitung
b	m	Elektrodenabstand
C_p	$J kmol^{-1} K^{-1}$	molare Wärmekapazität (bei konstantem Druck)
C_T		dimensionslose Tracerkonzentration
c	$kmol m^{-3}$	Molkonzentration, Konzentration
c_L	ms^{-1}	Lichtgeschwindigkeit im Vakuum
c_p	$J kg^{-1} K^{-1}$	spezifische Wärmekapazität (bei konstantem Druck)
c'	$kg m^{-3}$	Massenkonzentration
D	$m^2 s^{-1}$	Diffusions- bzw. Dispersions- oder Vermischungskoeffizient
Da		<i>Damköhler-Zahl</i> [Gl. (3.107)]
d	m	Durchmesser
div		Operator zur Bezeichnung der Divergenz eines Vektorfeldes
d_e	m	äquivalenter Durchmesser
E	$J mol^{-1}$	Aktivierungsenergie
E	V	elektrisches Potential
$E(t)$	s	Verweilzeitspektrum, differentielle Verweilzeitverteilung
$E(\Theta)$		dimensionslose differentielle Verweilzeitverteilung
F	$As mol^{-1}$	<i>Faraday-Konstante</i> ($F = 96485 As mol^{-1}$)
$F(t)$		Verweilzeitsummenfunktion, integrale Verweilzeitverteilung

f		Sättigungsgrad [Gl. (10.17)]
f		Radikalausbeutefaktor
G	$\text{g km}^{-2} \text{s}^{-1}$	flächenbezogener Massenstrom
G	J mol^{-1}	molare freie Enthalpie
ΔG_R	J mol^{-1}	molare freie Reaktionsenthalpie
g		Massenbruch
g	ms^{-2}	Erdbeschleunigung ($g = 9,807 \text{ ms}^{-2}$)
H	Pa	<i>Henry</i> -Koeffizient [Gl. (10.1)]
H	J mol^{-1}	molare Enthalpie
Ha		<i>Hatta</i> -Zahl
ΔH_R	J mol^{-1}	molare Reaktionsenthalpie
h	m	Höhe
h	J s	<i>Planck</i> 'sches Wirkungsquantum ($h = 6,626 \cdot 10^{-34} \text{ Js}$)
I	A	elektrische Stromstärke
I	kmol m^{-3}	Initiatorkonzentration
I	molquant m^{-2}	Intensität der Lichtstrahlung
I_{abs}	$\text{molquant m}^{-2} \text{s}^{-1}$	absorbierte Lichtintensität
i	A m^{-2}	elektrische Stromdichte
i_0	A m^{-2}	Austauschstromdichte
i_{Grenz}	A m^{-2}	Diffusionsgrenzstromdichte
j		Kettenlänge von Polymermolekülen
j		flächenbezogene Stromgröße (Maßeinheit ist abhängig von der Art des Stromes)
K		Gleichgewichtskonstante
K_a, K_c, K_p, K_x		Gleichgewichtskonstante (formuliert mit den jeweiligen Größen im Index)
K	€ kg^{-1}	spezifische Kosten
K_i		allgemeine stoffliche Komponente
k		reaktionskinetische Konstante (Maßeinheit ist abhängig von der Reaktionsordnung)
k_∞		Häufigkeitsfaktor (Maßeinheit ist abhängig von der Reaktionsordnung)
k_D	$\text{W m}^{-2} \text{K}^{-1}$	Wärmedurchgangskoeffizient
L	m	Länge
L		Gesamtzahl aktiver Zentren
l		Anzahl freier aktiver Zentren
M	kg kmol^{-1}	Molmasse
M	kmol m^{-3}	Monomerkonzentration (ohne Index)

M		Anzahl der stöchiometrisch unabhängigen Reaktionen
M_j	kmol m^{-3}	Konzentration des toten (inaktiven) Polymeren mit der Kettenlänge j
M_T	kmol m^{-3}	Gesamtkonzentration toter Polymerer
M'		Anzahl der ablaufenden Reaktionen
m	kg	Masse
\dot{m}	kg s^{-1}	Massenstrom
N		Anzahl der Schlüsselkomponenten
\dot{N}	$\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$	flächenbezogener Molstrom
N_{Ch}	$\text{h}^{-1}, \text{a}^{-1}$	Anzahl der Chargen
N_L	mol^{-1}	Avogadrosche Konstante ($N_L = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$)
$N_{Rü}$	s^{-1}	Rührerdrehzahl
N'		Anzahl der Komponenten
Ne		Newton-Zahl
Nu		Nusselt-Zahl
n		Reaktionsordnung
n	mol	Molzahl, Stoffmenge
\dot{n}	mols^{-1}	Molstrom, Stoffmengenstrom
n_Z		Zellenzahl
P	W	Leistung
P_j	kmol m^{-3}	Konzentration des aktiven Polymeren mit der Kettenlänge j
P_T	kmol m^{-3}	Gesamtkonzentration aktiver Polymerer
\bar{P}_n		mittlerer Polymerisationsgrad (Zahlenmittel)
Pe		Pecllet-Zahl
Pr		Prandtl-Zahl
PV		Produktverhältnis
p	Pa	Druck
Q	J	Wärmemenge
Q		Kessel-, Zellenzahl
\dot{Q}	W	Wärmestrom
\dot{Q}	molquant s^{-1}	Quantenstrom des Lichtes
\dot{Q}_{u_S}	$\text{mol m}^{-3} \text{s}^{-1}$	Quellterm in der Stoffbilanz
\dot{Q}_{u_W}	$\text{J m}^{-3} \text{s}^{-1}$	Quellterm in der Wärmebilanz
R	m	Rohrradius
R	$\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$	allgemeine Gaskonstante ($R = 8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$)
R_i	$\text{mol m}^{-3} \text{s}^{-1}$	Stoffänderungsgeschwindigkeit (Stoffmengenänderungsgeschwindigkeit) der Komponente i

Re		<i>Reynolds-Zahl</i>
RK	$\text{mol m}^{-3} \text{s}^{-1}$	Reaktorkapazität, Raum-Zeit-Ausbeute
RK_m	$\text{kg m}^{-3} \text{s}^{-1}$	Reaktorkapazität (Masse)
r	$\text{mol m}^{-3} \text{s}^{-1}$	Reaktionsgeschwindigkeit
r		dimensionslose radiale Koordinate
r_{Kat}	$\text{mol kg}_{Kat}^{-1} \text{s}^{-1}$	Reaktionsgeschwindigkeit (bezogen auf die Katalysatormasse)
r_a	s^{-1}	Katalysatordesaktivierungsgeschwindigkeit
r^+	$\text{mol m}^{-3} \text{s}^{-1}$	Reaktionsgeschwindigkeit (photochemisch)
r'	m	radiale Koordinate
S		Selektivität
S	$\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$	molare Enthalpie
S_V	$\text{m}^2 \text{m}^{-3}$	spezifische Oberfläche [Gl. (9.148)]
ΔS_R	$\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$	molare Reaktionsenthalpie
Sc		<i>Schmidt-Zahl</i>
Sh		<i>Sherwood-Zahl</i>
T	$^{\circ}\text{C}, \text{K}$	Temperatur
T^*	$^{\circ}\text{C}, \text{K}$	adiabate Höchst- oder Tiefsttemperatur
t	s, h	Zeit
\bar{t}	s, h	mittlere Verweilzeit
U		Umsatz
U	m	Umfang
U	V	elektrische Spannung
U_Z	V	Zellspannung
U_{Z0}	V	Gleichgewichtszellspannung
U_{Ω}	V	<i>Ohm'scher</i> Spannungsabfall
u	$\text{mol m}^2 \text{A}^{-1} \text{V}^{-1} \text{s}^{-2}$	Ionenbeweglichkeit
V	m^3	Volumen
\dot{V}	$\text{m}^3 \text{s}^{-1}$	Volumenstrom, Durchsatz
\dot{V}^+	$\text{m}^3 \text{s}^{-1}$	Kreislaufvolumenstrom
v_{Mol}	$\text{m}^3 \text{kmol}^{-1}$	Molvolumen von Gasen
W_{ab}	K s^{-1}	Abkürzung nach Gl. (6.341)
W_R	K s^{-1}	Abkürzung nach Gl. (6.342)
w	m s^{-1}	Strömungsgeschwindigkeit
w_A	m s^{-1}	Austragsgeschwindigkeit
w_i	kWh kg^{-1}	spezifischer elektrischer Energiebedarf
X	mol	Fortschrittsgrad (diskontinuierlich)

\dot{X}	mol s^{-1}	Fortschritungsgrad (kontinuierlich)
x		Molenbruch, Stoffmengenanteil
x	m	allgemeine Ortskoordinate
y_j		Molmassenverteilung
y'	m	radiale Koordinate eines Katalysatorkornes
Z_m		massenbezogener Seitenstromfaktor [Gl. (7.11)]
z		elektrochemische Wertigkeit
z		dimensionslose axiale Koordinate
z'	m	axiale Koordinate
α	$\text{W m}^{-2} \text{K}^{-1}$	Wärmeübergangskoeffizient
α		Koeffizient des Phasengleichgewichtes zwischen Gas- und Flüssigphase
α		Durchtrittsfaktor bei elektrochemischen Reaktionen
β	ms^{-1}	Stoffübergangskoeffizient
Γ		allgemeine Bilanzgröße
γ		Reaktionsordnung
Δ		Differenz
δ	m	Wandstärke, Grenzschichtdicke
ε		Leerraumanteil, relativer Gasphasenanteil
η		Überspannung an Elektroden
η_Ω		Widerstandspolarisation
η_d		Diffusionsüberspannung
η^p		Porennutzungsgrad
Θ		Bedeckungsgrad [Gl. (9.16)]
Θ		relative oder reduzierte Aufenthaltsdauer [Gl. (8.34)]
κ	$\text{A V}^{-1} \text{m}^{-1}$	spezifische elektrische Leitfähigkeit
λ	$\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$	Wärmeleitkoeffizient, Wärmeleitfähigkeit
λ	m	charakteristische Distanz in der flüssigseitigen Grenzschicht (Gas-Flüssig-Reaktionen)
λ	nm	Wellenlänge des Lichtes
μ	Pa s	dynamische Viskosität
μ	m^{-1}	Lichtschwächungskoeffizient
ν	$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$	kinematische Viskosität
ν		stöchiometrischer Koeffizient
ν_e		Anzahl der ausgetauschten Elektronen
ξ	kmol m^{-3}	Fortschritungsgrad [s. Gl. (3.16)]
ξ	m	allgemeine Ortskoordinate
Φ_p	s^{-1}	Photonenfluss

ρ	kg m^{-3}	Dichte
ρ_{Kat}	kg m^{-3}	Schüttdichte des Katalysators
ρ_{spez}	V m A^{-1}	spezifischer elektrischer Widerstand
σ	N m^{-1}	Oberflächenspannung
σ		chemischer Beschleunigungsfaktor [Gl. (10.20)]
σ	s	Standardabweichung
σ^2	s	Varianz
σ_{Θ}^2		dimensionslose Varianz
Φ	V	elektrisches Potential
φ		Winkelkoordinate
φ		Volumenbruch, Volumenanteil
φ		elektrochemische Stromausbeute
φ	mol molquant^{-1}	photochemische Quantenausbeute
φ^p		Sphärizität [Gl. (9.155)]
φ^+		Kreislaufverhältnis
Ψ		Rückflussrate

Indizes unten

<i>A</i>	Anode
<i>a</i>	aktiver Anteil
<i>ab</i>	abgeführte Größe
<i>abs</i>	absorbiert
<i>B</i>	Bipolarplatte
<i>Br</i>	Brutto
<i>Ch</i>	Charge
<i>D</i>	Wärmedurchgang
<i>D</i>	Diffusion
<i>DRK</i>	Diskontinuierlicher Rührkessel
<i>E</i>	Elektroenergie
<i>eff</i>	effektiv
<i>erf</i>	erforderlich
<i>ges</i>	gesamt
<i>HK</i>	halbkontinuierlich
<i>h</i>	homogene Reaktion
<i>I</i>	Inertstoff
<i>I</i>	Investition
<i>i</i>	Komponente, Stoff

<i>j</i>	Reaktion
<i>j</i>	Kettenlänge (bei Polymerisationsreaktionen)
<i>K</i>	Kathode
<i>K</i>	Wärmeträger; Kühlmittel
<i>K</i>	Konvektion
<i>Kat</i>	Katalysator
<i>k</i>	Bezugskomponente
<i>k</i>	Anteil des Kurzschlusses oder der Kanalbildung
<i>kon</i>	konvektiv
<i>L</i>	Lockerungspunkt
<i>L</i>	Leitung (bei Stoff: Diffusion)
<i>M</i>	Monomeres
<i>M</i>	Mikrovermischung
<i>M</i>	Membran
<i>MK</i>	Mantelkühlung
<i>m</i>	Monomerübertragung
max	maximal
min	minimal, Mindestwert
<i>od</i>	optisch dicht
<i>opt</i>	optimal
<i>P</i>	poröse Schicht einer Elektrode
<i>p</i>	Wachstumsreaktion
<i>R</i>	Reaktor, Reaktion
<i>r</i>	radial
<i>S</i>	Stoff
<i>S</i>	Segregation, Makrovermischung
<i>S</i>	Katalysatorschicht
<i>SK</i>	Schlangenkühlung
<i>Str</i>	Strahlung
<i>st</i>	Startreaktion
<i>T</i>	Totalkonzentration
<i>T</i>	Tracer
<i>t</i>	Abbruchreaktion (Kombinationsabbruch)
<i>t</i>	toter Anteil (Totzone)
<i>tD</i>	Disproportionierungsabbruch
<i>tM</i>	Abbruchreaktion durch Monomeres
<i>tp</i>	Polymerübertragung
<i>Ü</i>	Übergang
<i>W</i>	Wärme
<i>w</i>	Wand

Z	Zwischeneinspeisung
Z	Elektrolysezelle
Zu	Zulauf
z	axial, Längsrichtung
λ	auf die Wellenlänge bezogen
Ω	verursacht durch <i>Ohm</i> 'sche Widerstände
0	Anfang
0	Einstrahlungsstelle bei Photoreaktoren

Indizes oben

A, Aus	Austritt
A	Anode
E	Elektrode
F	Flüssigphase
G	Gasphase
K	Kathode
(K)	Zahl des Teilreaktors (Kessel, Katalysatorschicht)
P	Partikel
R	Rückstrom
S	Oberfläche
θ	Standardzustand
0	Eintritt
$*$	Gleichgewicht

1 Einleitung

1.1 Chemische Verfahrenstechnik – Wissenschaftsdisziplin und Lehrgebiet

Im Verlauf des letzten Jahrhunderts hat sich die Verfahrenstechnik zu einer Ingenieurdisziplin entwickelt, die eine vergleichbare fachliche Breite besitzt wie etwa der Maschinenbau, die Elektrotechnik oder das Bauwesen. Dabei setzte sich die Anwendung verfahrenstechnischer Arbeitsmethoden in vielen Industriebereichen durch und hat technologisch orientierte Anwendungsbereiche erschlossen und sich teilweise aus diesen heraus weiterentwickelt. Dazu gehören beispielsweise das Chemieingenieurwesen, die Energieverfahrenstechnik, die Umwelttechnik, die Lebensmitteltechnik oder die Biotechnologie.

In all diesen Technologien befasst sich die Verfahrenstechnik mit der technischen Durchführung von Prozessen, in denen Stoffe hinsichtlich Struktur, Eigenschaften oder Zusammensetzung geändert werden. Dabei laufen in den einzelnen Industriebereichen in sehr großer Anzahl stoffwandelnde Vorgänge in unterschiedlichsten Maßstäben und in einer nahezu unüberschaubaren stofflichen Vielfalt ab. Die Verfahrenstechnik erlaubt insofern eine Systematisierung, als sie weitgehend unabhängig von der technischen Größenordnung und oft auch vom behandelten Stoff für eine überschaubare Anzahl von Grundprozessen einheitliche Methoden der Berechnung, Auslegung und Gestaltung zur Verfügung stellt. Daraus hat sich das Prinzip der Grundoperationen (*unit operations*) entwickelt, das vornehmlich die auf mechanischen Wirkprinzipien (*Mechanische Verfahrenstechnik*) oder auf Stoff- und Wärmetransportvorgängen (*Thermische Verfahrenstechnik*) beruhenden Prozesse mit jeweils einheitlichen Berechnungsgrundlagen zusammenfasst.

Besteht das Ziel des technischen Prozesses ausschließlich oder zusätzlich zu Struktur- und Eigenschaftsänderungen eingesetzter Materialien in der Erzeugung neuer Stoffe durch chemische Reaktionen, dann sind deren Stöchiometrie und Kinetik – häufig gekoppelt mit Impuls-, Wärme- und Stofftransportvorgängen – in die theoretische Durchdringung und Berechnung des entsprechenden Apparates, des Reaktors, einzubeziehen (*Chemische Verfahrenstechnik*).

Mechanische, Thermische und Chemische Verfahrenstechnik werden als Teildisziplinen der Verfahrenstechnik vielfach unter dem Begriff der Prozessverfahrenstechnik zusammenge-

fasst. In Ergänzung dazu behandelt die Systemtechnik (Systemverfahrenstechnik) mit eigenem Methodenrepertoire die Gestaltung und Optimierung verfahrenstechnischer Systeme.

Im Gegensatz zu den Grundoperationen, deren Auslegung und Gestaltung zu den Kernaufgaben des Verfahreningenieurs gehört, zeigt sich bei der Lösung technischer Fragestellungen im Zusammenhang mit den chemischen Prozessstufen eines Verfahrens eine weniger deutliche Aufgabenteilung zwischen Verfahrenstechnikern und Chemikern. Als ein zentrales Lehrgebiet und Anwendungsfeld der Technischen Chemie findet man häufig die Chemische Reaktionstechnik, die nicht nur begrifflich der Chemischen Verfahrenstechnik sehr nahe kommt, sondern auch hinsichtlich der Ziele und Methoden weitgehend ähnlich ist. Insofern ist dieses Lehrbuch sowohl für die Ingenieur- als auch für die Chemikerausbildung geeignet. Die Betonung der technischen und wirtschaftlichen Randbedingungen und Realisierungsmöglichkeiten, die Berücksichtigung von Systemaspekten sowie sicherheits-, apparate- und umwelttechnischer Gegebenheiten sind als Teilaspekte der Chemischen Verfahrenstechnik für jeden Bearbeiter von Bedeutung, der sich mit der Auslegung und dem Betrieb von Reaktoren befasst.

1.2 Aufgaben und Methoden der Chemischen Verfahrenstechnik

Gegenstand der Chemischen Verfahrenstechnik ist der chemische Reaktor und dessen Einbindung in das Verfahren. Auf der Grundlage eines experimentell oder theoretisch erforschten Chemismus sollen die technischen Bedingungen geklärt werden, unter denen die folgenden Zielsetzungen kostengünstig erreicht werden können:

- Herstellung gewünschter Zwischen- oder Endprodukte
- Gezielte Umsetzung von Schadstoffen unter umwelttechnischen Gesichtspunkten
- Durchführung chemischer Reaktionen mit dem Ziel hoher Wirkungsgrade von Energieumwandlungen.

Aus den genannten Zielsetzungen ergeben sich folgende Hauptaufgaben in der **Verfahrensentwicklung**, wobei in der Regel die herzustellenden Produktmengen (Jahreskapazität der Anlage) vorgegeben sind:

- Auswahl eines geeigneten Reaktortyps und Klärung der Einbindung in das Verfahren
- Festlegung der Hauptabmessungen des Reaktors
- Festlegung optimaler Betriebsbedingungen einschließlich des An- und Abfahrverhaltens
- Klärung der Werkstoffanforderungen sowie sicherheits- und umwelttechnischer Fragen
- Auswahl und gegebenenfalls Konstruktion von Ausrüstungen (Apparat, Misch-, Heiz- oder Kühleinrichtungen, Ein- und Ausbringung von Katalysatoren usw.) sowie der Messtechnik.

Bei der **Verbesserung und Optimierung vorhandener Anlagen** können folgende Hauptaufgaben zu lösen sein:

- Erhöhung der Produktionskapazität des Reaktors
- Erhöhung der Ausbeute gewünschter Produkte
- Senkung der Austrittsmengen unerwünschter Produkte
- Erhöhung der Standzeit (Nutzungsdauer) von Katalysatoren und Ausrüstungen
- Verbesserung der Energierückgewinnung
- Vermeidung kritischer Betriebszustände, z.B. ungünstige Temperatur- und Druckbereiche
- Verminderung oder Vermeidung von Umweltbelastungen, z.B. durch Einsatz neuer Reaktionsmedien und Rohstoffe höherer Reinheit, durch Verwendung neuer oder verbesserter Katalysatoren und durch auf die Reststoffvermeidung gerichtete Optimierungsstrategien.

Um die genannten Aufgaben zu lösen, bietet die Chemische Verfahrenstechnik in Zusammenarbeit mit Chemikern, Informatikern, Automatisierungsfachleuten, Apparatechnikern und Betriebswirten ein umfangreiches und differenziertes Spektrum von Arbeitsmethoden, das sich innerhalb der letzten Jahrzehnte außerordentlich stark entwickelt hat. Klassische Methoden der Reaktorgestaltung und der Optimierung der technischen Reaktionsführung, die vielfach allein vom Experiment ausgingen, wurden durch rechnergestützte Verfahren der mathematischen Modellierung und Simulation ergänzt bzw. ersetzt. Folgende Vorgehensweisen kennzeichnen die **Arbeitsmethoden der Chemischen Verfahrenstechnik**:

- Die *Maßstabsübertragung auf der Grundlage experimenteller Untersuchungen* geht in der Regel von Versuchsergebnissen im Labormaßstab aus. Über kleintechnische Versuchsanlagen, Pilotanlagen (mitunter schon mit Produktionskapazitäten von mehreren hundert bis zu einigen tausend Jahrestonnen) bis hin zu großtechnischen Anlagen werden schrittweise vergrößerte Anlagen gebaut und getestet. Diese Methode stellt eine Möglichkeit der Verfahrensentwicklung dar, die einerseits eine relativ hohe Übertragungssicherheit hinsichtlich geeigneter Apparatedimensionen und Prozessbedingungen bietet, andererseits aber mit einem hohen Zeit- und Kostenaufwand verbunden ist. Durch Nutzung der Methoden der Versuchsplanung können der Aufwand begrenzt und die Aussagefähigkeit der Ergebnisse vergrößert werden. Gegebenenfalls lassen sich auch vor- und nachbereitende Prozessstufen in den verschiedenen Maßstäben in die Untersuchungen einbeziehen.
- Durch Nutzung der Methoden der mathematischen Modellierung und Simulation lassen sich technische Reaktoren im Zuge der *Verfahrensentwicklung* mit ausreichender Genauigkeit hinsichtlich ihrer erforderlichen Abmessungen und der Prozessbedingungen vorausberechnen, wenn einige Voraussetzungen erfüllbar sind. Dazu gehören die Verfügbarkeit geeigneter mathematischer Modelle und entsprechender meist numerischer Lösungsverfahren. Die Fortschritte der letzten Jahrzehnte auf diesem Gebiet sind unübersehbar und haben zu relativ gut handhabbaren Berechnungsunterlagen mit entsprechend leistungsfähiger Software geführt. Ein damit verbundenes Problem besteht in der Verfügbarkeit der oftmals großen Anzahl der Modellparameter, deren Ermittlung vielfach separate Experimente erfordert. Dies betrifft in besonderem Maße die Kinetik der ablaufenden Reaktionen, deren Parameter im Allgemeinen nicht vorausberechnet werden können. Wenn keine nutzbaren Literaturangaben vorliegen, dann macht sich eine experimentelle

Bestimmung erforderlich. Dieses Problem darf nicht unterschätzt werden, weil das reaktionskinetische Teilmodell für den Reaktor innerhalb des Variationsbereiches der technischen Prozessbedingungen (im Falle katalytischer Reaktionen auch genau für den verwendeten Katalysator) mit ausreichender Genauigkeit gültig sein muss. Gleiches gilt für die Desaktivierungskinetik von Katalysatoren, die eigentlich erst innerhalb von technischen Betriebszyklen experimentell erfasst werden kann. Nicht ganz so problematisch stellt sich die Situation bei der Ermittlung der Stoffwerte, der thermodynamischen Gleichgewichtsdaten sowie der Wärme- und Stofftransportparameter dar. Für viele Teilprozesse liegen Berechnungsalgorithmen vor, die allerdings zum großen Teil ebenfalls experimentell ermittelt wurden und in jedem Anwendungsfall hinsichtlich des Gültigkeitsbereiches und der Genauigkeit zu überprüfen sind.

- Mitunter werden vereinfachte Methoden der Reaktorberechnung für die Lösung von Aufgaben der Reaktorauslegung und der Optimierung der Prozessbedingungen angewendet, weil nicht ausreichend Ressourcen oder Methodenkenntnis zur Verfügung stehen. Wenn man beispielsweise aus orientierenden Versuchen (oder auch aus Angaben von Katalysatorherstellern) eine erforderliche Verweilzeit für das Erreichen eines bestimmten Umsatzes oder Produktspektrums kennt, kann für adäquate Reaktionsbedingungen ein technischer Reaktor grob dimensioniert werden.
- Die Methoden der mathematischen Modellierung und Simulation bieten auch bei vorhandenen Anlagen verschiedene Möglichkeiten der Prozess- und Systemoptimierung, der Vermeidung gefährlicher Betriebszustände und der Verbesserung der Prozesskenntnis. So kann man durch gezielte experimentelle Untersuchungen an der Anlage oft ein vorab formuliertes mathematisches Modell technischen Betriebszuständen durch geeignete Parametervariation anpassen und damit die Gültigkeit des Modells erhöhen. Ein so angepasstes Modell eignet sich beispielsweise zur Ermittlung kostenoptimaler Prozessparameter, zur Vorausberechnung kritischer Prozessbedingungen, zur Optimierung der Reaktorsteuerung oder auch zur Schulung des Personals, dem auf diese Weise das simulierte Reaktorverhalten erläutert werden kann.
- Experimentelle Untersuchungen an vorhandenen Anlagen können auch ohne die Nutzung physikalisch-chemisch begründeter Modelle zur Verbesserung der Effektivität von einzelnen Prozessstufen und gegebenenfalls auch kompletter Verfahren führen, wenn eine gezielte Variation wesentlicher Einflussgrößen während des laufenden Betriebes möglich ist. Im Idealfall können durch Anwendung der Methoden der statistischen Versuchsplanung optimale oder zumindest verbesserte Betriebszustände gefunden werden.
- Die Nutzung von Betreibererfahrungen und von Prozesskenntnissen an ähnlichen Anlagen kann (im Vergleich zum aktuellen Bearbeitungsgegenstand) sowohl bei der Grobauslegung von Prozessstufen als auch beim Auffinden günstiger Betriebszustände hilfreich sein. Wegen der großen Variabilität chemischer Reaktionen und deren Kinetik und der oftmals starken Verkopplung vor allem mit Wärme- und Stofftransportprozessen sind die Unsicherheiten bei der auf diesem Wege erfolgten Grobauslegung allerdings wesentlich größer als bei mechanischen und thermischen Prozessstufen.

Aus der Darlegung der Aufgaben und Methoden der Chemischen Verfahrenstechnik wird ersichtlich, dass bei der Lösung praktischer Problemstellungen oftmals das Fachwissen mehrerer Disziplinen erforderlich ist. Die stofflichen und reaktionskinetischen Grundlagen wer-

den durch die Chemie, die Thermodynamik und die Physikalische Chemie geliefert. Die Physik liefert grundlegende Informationen zu den Erhaltungssätzen von Masse, Energie und Impuls, auf denen verfahrenstechnische Modelle aufbauen. Zur Lösung solcher Modelle sind neben oft nichtlinearen algebraischen Gleichungssystemen vielfach Differentialgleichungssysteme zu lösen, wobei gegebenenfalls die Hilfe des Mathematikers und häufig auch des Informatikers notwendig wird. Dies gilt auch für die Lösung komplizierter Optimierungsaufgaben, wie sie beispielsweise bei der Ermittlung kostenoptimaler Varianten der technischen Reaktionsführung auftreten können. Vielfältige Beiträge sind auch durch angrenzende Ingenieurdisziplinen wie die Mess- und Regelungstechnik, die Apparate- und Anlagentechnik und die Sicherheitstechnik zu leisten.

2 Grundzüge der Prozess- und Verfahrensgestaltung

2.1 Diskontinuierliche und kontinuierliche Prozessführung

Die diskontinuierliche oder kontinuierliche Betriebsweise ist ein grundsätzliches Unterscheidungsmerkmal bei der technischen Gestaltung eines Prozesses oder auch eines gesamten Verfahrens. Der Prozess (Verfahrensstufe, Grundverfahren) wird meist nur für eine Betriebsweise ausgelegt, obwohl viele Apparate (z. B. Rührreaktoren) mit wenigen Umbauten beide Varianten zulassen würden. In einem Verfahren können sowohl kontinuierliche als auch diskontinuierliche Prozesse kombiniert werden.

Die **diskontinuierliche Prozessführung**, auch chargenweiser, absatzweiser sowie Batch- oder Satzbetrieb genannt, ist dadurch gekennzeichnet, dass zu Beginn des Vorganges die zu behandelnden Stoffmengen in den Apparat eingefüllt und dort einer oder mehreren verfahrenstechnischen Operationen unterzogen werden. Dabei laufen verschiedene Prozesse (z. B. Aufheizen, Mischen, chemische Reaktionen, Abkühlen) oft nacheinander ab. Sie können sich aber auch zeitlich überschneiden oder während des gesamten diskontinuierlichen Vorganges zusammen ablaufen (z. B. chemische Reaktion mit ständiger Kühlung). Nach Erreichen eines gewünschten Bearbeitungszustandes, z. B. eines Umsatzes bei chemischen Reaktionen, wird der Prozess abgebrochen und das Produkt entnommen. Die erzeugte Stoffmenge wird vielfach als Charge bezeichnet. Die Vorteile der diskontinuierlichen Prozessführung liegen darin, dass ein Wechsel zu anderen Produkten oder Produkteigenschaften relativ einfach möglich ist und bei entsprechenden Ausrüstungen für die Prozesssteuerung gewünschte Betriebsbedingungen exakt eingehalten werden können. Ist man in der Lage, den Prozess mit Hilfe mathematischer Modelle mit ausreichender Genauigkeit vorzuberechnen, dann lassen sich sogar Gefahr bringende Zustände rechtzeitig erkennen und vermeiden. Eingriffsmöglichkeiten unter sicherheitstechnischen Aspekten (z. B. schnelle Abkühlung) oder zur Aufrechterhaltung gewünschter Umsätze oder Selektivitäten (z. B. Zugabe von Katalysatoren) sind i. Allg. gegeben. Der diskontinuierliche Betrieb ist vielfach dort vorzuziehen, wo Prozesse mit sehr langsamen Geschwindigkeiten ablaufen und deshalb lange Verweilzeiten erforderlich sind. Auch bei relativ kleinen Produktmengen oder der Herstellung mehrerer Stoffe in einem Apparat bzw. in einer Anlage (Mehrproduktanlagen) wird man diese Betriebsweise bevorzugen.

Nachteile der diskontinuierlichen Prozessführung liegen darin, dass zu den notwendigen Zeiten für die einzelnen Prozesse Zeiten zum Füllen und Entleeren und gegebenenfalls auch für die Zwischenreinigung der Apparate erforderlich sind. Für die Lagerung der Anfangs- und Endprodukte sind oft große Zwischenbehälter notwendig. Dies macht sich als Kostenfaktor insbesondere dort bemerkbar, wo innerhalb eines kontinuierlichen Verfahrens *eine* Prozessstufe diskontinuierlich gestaltet wird. Der Zwischenbehälter muss dann so groß ausgelegt sein, dass nachfolgende kontinuierliche Stufen ununterbrochen mit den jeweiligen Einsatzstoffen versorgt werden können. Das häufige Füllen und Entleeren der Behälter sowie periodische Druck- und Temperaturänderungen führen mitunter zu beträchtlichen Apparatebelastungen. Auch Ver- und Entsorgungseinrichtungen werden diskontinuierlich in Anspruch genommen, was beispielsweise bei der Einhaltung von Abluft- oder Abwassergrenzwerten zumindest zu temporären Problemen führen kann. Wenn bei diskontinuierlicher Prozessführung eine möglichst konstante Produktqualität der Chargen gefordert wird, muss man weitgehend reproduzierbare Bedingungen einhalten, die einerseits von der Güte der Steuerung und Regelung und andererseits von der Qualität der Einsatzstoffe abhängen.

Die **kontinuierliche Prozessführung** (Fließbetrieb) ist durch einen stetigen Zu- und Ablauf der Ein- und Austrittsströme gekennzeichnet. Im jeweiligen Apparat läuft in der Regel ein Hauptprozess ab, der aber vielfach von weiteren Operationen begleitet wird (z. B. chemische Reaktion mit Wärme- und Stoffübertragungsvorgängen). In den meisten Fällen strebt man beim kontinuierlichen Betrieb stationäre, d.h. zeitlich unveränderliche Bedingungen an. Nach einer unvermeidlichen Anfahrphase will man dabei möglichst alle Stoff- und Energieströme und damit alle Zustandsgrößen und Produktzusammensetzungen über längere Zeiträume konstant halten. Dies setzt eine gute Regelungstechnik sowie eine hohe Zuverlässigkeit und Verfügbarkeit aller Bestandteile einer Anlage voraus. Förderaggregate (Pumpen, Verdichter, Feststoffförderer) müssen ebenso zuverlässig und stationär arbeiten wie Apparate (Rührmaschinen, Rohrreaktoren) und Messeinrichtungen. Sind diese Forderungen erfüllbar, dann liegen auch hinsichtlich der Sicherheit des Betriebes günstige Bedingungen vor, weil ein nicht oder wenig schwankendes Betriebsregime vorliegt. Darüber hinaus sind in den Apparaten kleinere Stoffmengen vorhanden, weil große Speichervolumina nicht erforderlich sind.

Kontinuierlich betriebene Anlagen werden meist für große Produktmengen ohne oder mit relativ seltenem Produktwechsel eingesetzt. Trotzdem müssen oft diskontinuierlich arbeitende Anlagenelemente integriert werden, weil entsprechende kontinuierliche Apparate nicht verfügbar sind oder nur quasikontinuierlich mit entsprechenden Regenerationsstufen in das Verfahren eingebunden werden können. Dies trifft oft auf Filtrationen (absatzweise Entfernung des Filterkuchens), Adsorptionsapparate (Adsorptions-Desorptions-Zyklen), Ionenaustauscher (Austausch-Regenerations-Zyklen) oder auch auf Reaktionsprozesse mit Katalysatordeaktivierung zu, bei denen turnusmäßig eine Katalysatorregenerierung notwendig ist.

Bei chemischen und biotechnologischen Verfahren findet man oft auch die **halbkontinuierliche Prozessführung** (Teilfließbetrieb). In solche Fällen werden im Reaktor ein oder mehrere Reaktionspartner diskontinuierlich vorgelegt und mindestens ein weiterer Stoff kontinuierlich dosiert. Bei Gas-Flüssig-Reaktionen handelt es sich bei der diskontinuierlich vorgelegten Komponente in der Regel um die Flüssigphase, in die ein Gas (z. B. Sauerstoff oder Luft bei Oxidationsreaktionen) oder auch ein weiterer flüssiger Reaktionspartner zugegeben

wird. Diese Betriebsweise besitzt die Vor- und Nachteile der diskontinuierlichen Prozessführung. Günstig wirkt sich vielfach aus, dass man mit der ständigen Dosierung eines Reaktionspartners auch die Möglichkeit erhält, die Reaktion z. B. hinsichtlich der Reaktionsgeschwindigkeit und damit auch der freiwerdenden Wärmemengen zu beherrschen. Darüber hinaus können Reaktionen unter Beteiligung gasförmiger Reaktionspartner ohnehin nicht diskontinuierlich durchgeführt werden; hier ist nur die halbkontinuierliche oder kontinuierliche Prozessführung möglich.

2.2 Das chemische Verfahren und der Reaktor als zentrale Prozesseinheit

Chemische Reaktionen laufen bei definierten Temperatur- und Konzentrationsbedingungen ab. Die Reaktionspartner (Edukte) werden dem Reaktor in einer Menge und Beschaffenheit zugeführt, die unter Berücksichtigung weiterer Einflussmöglichkeiten (Vermischung, Heizung, Kühlung, Katalysatorzugabe) die gewünschte Umsetzung ermöglichen. Mögliche und günstige Eintrittsbedingungen für die Reaktionsstufe sind meist aus deren Charakteristik zu ermitteln und werden durch vorbereitende Verfahrensstufen erreicht.

Die *Stoffvorbereitung* (s. Abb. 2.1) erfolgt meist durch mechanische und thermische Grundoperationen. Werden Feststoffe als Reaktionspartner eingesetzt, dann müssen sie in der Regel in einer vorgegebenen Teilchengröße (auch Partikel- oder Korngröße genannt) und mitunter auch in einer bestimmten Teilchenform am Reaktoreintritt vorliegen. Hierzu dienen Zerkleinerungsprozesse in entsprechenden Maschinen wie Mühlen oder Brecher. Setzt man Feststoffe in gelöster Form als Reaktionspartner ein, werden diese z. B. in Rührmaschinen gelöst. Gleichzeitig oder nachfolgend kann die Lösung gereinigt werden, indem unerwünschte Bestandteile entfernt werden. Dies nutzt man beispielsweise bei der Alkalichloridelektrolyse, die der Herstellung von Chlor, Wasserstoff und Natronlauge aus Steinsalz dient (s. Abb. 2.2). Das Salz wird in Lösestationen oder auch direkt unter Tage in der Lagerstätte in Wasser gelöst. Die konzentrierte Kochsalzlösung muss vor der Reaktionsstufe (Elektrolyse) einer mehrstufigen Feinreinigung durch Fällungs- und Ionenaustauschprozesse unterzogen werden.

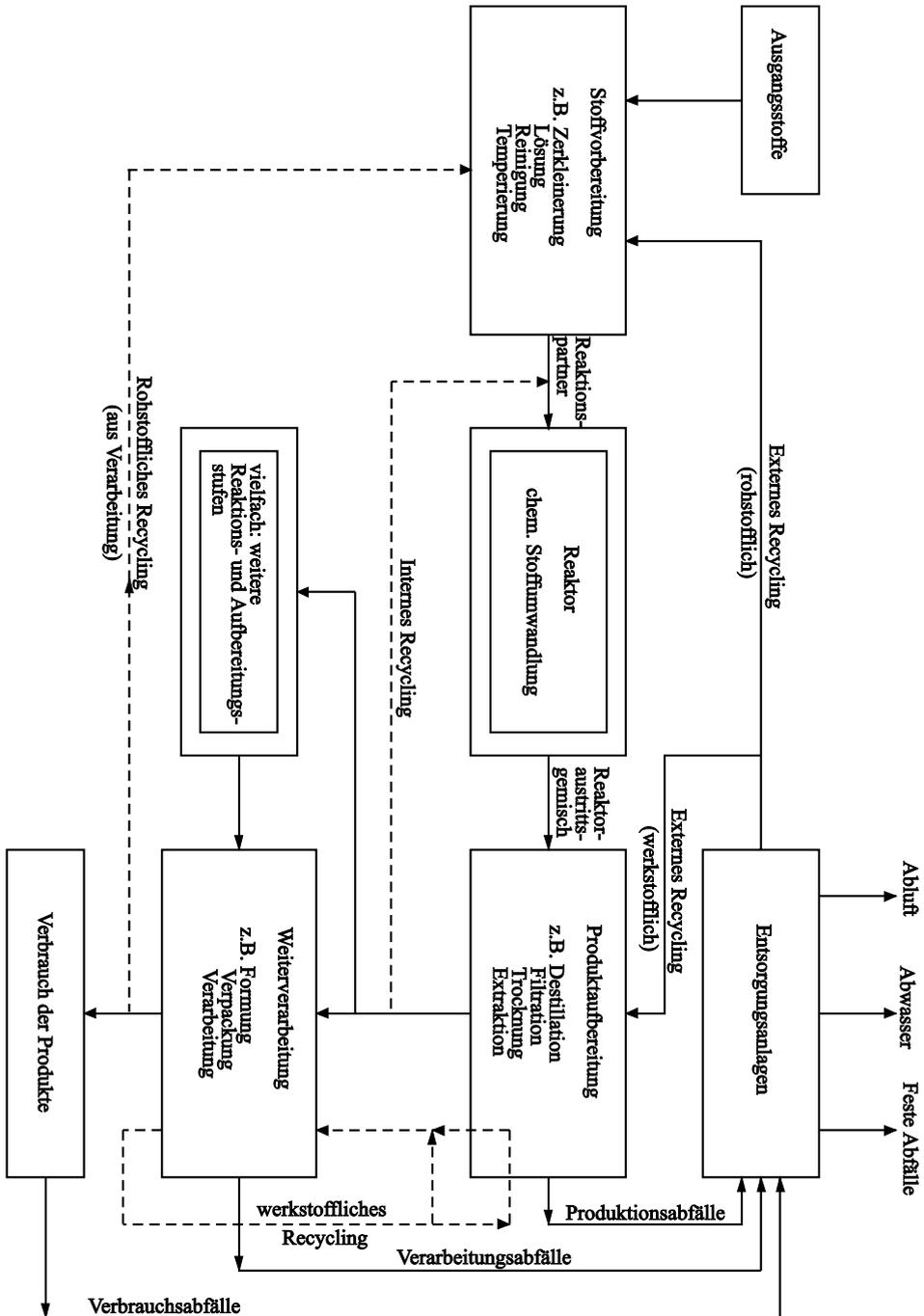


Abb. 2.1: Prinzipieller Aufbau eines chemischen Verfahrens

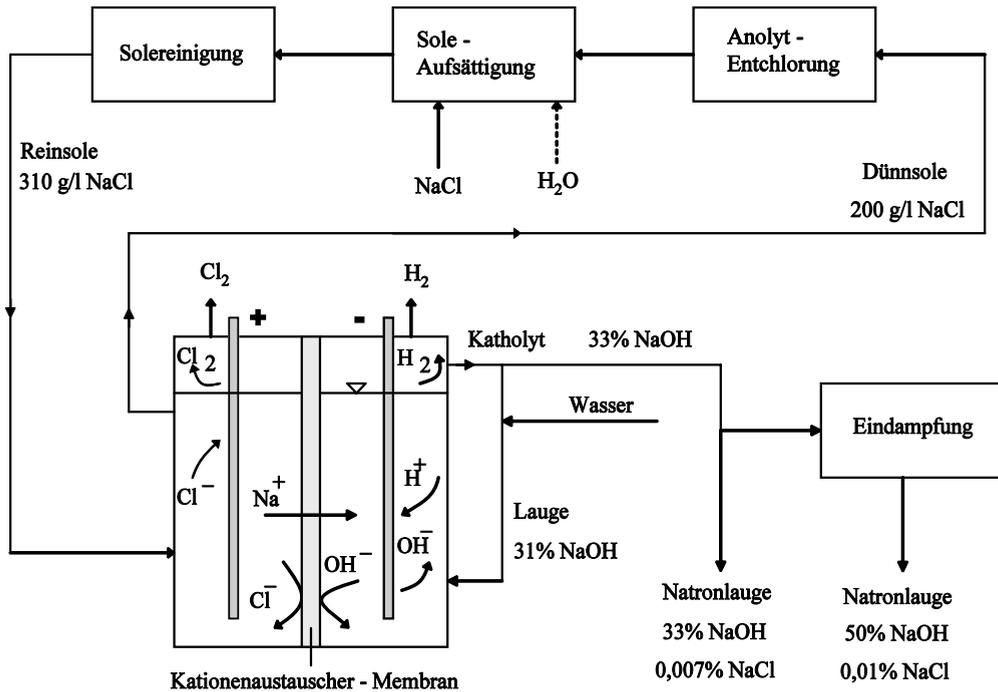


Abb. 2.2: Alkalichlorid-Elektrolyse nach dem Membranverfahren

Auch gasförmige Reaktionspartner müssen durch vielfältige Reinigungsprozesse auf den Reaktionsschritt vorbereitet werden. Während die Entfernung flüssiger oder fester Verschmutzungen meist durch mechanische Verfahren erfolgt, können unerwünschte Gaskomponenten auch durch chemische Reaktionen vor der eigentlichen Reaktionsstufe entfernt werden. Dies trifft z. B. auf Schwefelverbindungen zu, die bei vielen Prozessen als Katalysatorgift wirken.

Zur Stoffvorbereitung gehören auch die Schaffung der für den Reaktionsprozess günstigen Druckverhältnisse in entsprechenden Verdichterstationen und der für den Reaktoreintritt geforderten Temperaturen, z. B. durch Vorheizung der Reaktionspartner.

Der *Reaktionsstufe* selbst kann eine zentrale Stellung innerhalb des Verfahrens zugewiesen werden, weil hier nicht nur eine Veränderung der Eigenschaften von Stoffen oder der Zusammensetzung einzelner Phasen eines Stoffgemisches erfolgt, sondern durch chemische Reaktionen Stoffe umgesetzt werden und gegebenenfalls weitgehend aus dem Reaktionsgemisch verschwinden, während andere Stoffe als Reaktionsprodukte völlig neu entstehen. Die maximale Menge sowohl der umgesetzten als auch der erzeugten Stoffe kann nur durch die Arbeitsweise der Reaktionsstufe (Größe und Bauart der Reaktoren, Reaktionsbedingungen) beeinflusst werden, auch wenn vielfältige stoffliche und energetische Verkopplungen mit vor- und nachbereitenden Stufen bestehen können. Bei der Alkalichloridelektrolyse nach Abb. 2.2 stellt eine membrangeteilte Elektrolysezelle die chemische Reaktionsstufe dar, in

der an der Anode Chlor und an der Kathode Wasserstoff gebildet werden. Beide Gase werden vielfältigen weiteren Reaktionsstufen zugeführt. Die im Kathodenraum entstehende Natronlauge ist das einzige flüssige Reaktionsprodukt.

Das aus dem Reaktor austretende Gemisch aus Reaktionsprodukten und eventuell nicht umgesetzten Reaktionspartnern wird im allgemeinen Fall (s. Abb. 2.1) der vielfach mehrstufigen *Produktaufbereitung* zugeführt. Dies sind in erster Linie Prozessschritte zur Änderung der thermodynamischen Zustandsgrößen (z. B. Druckentlastung, Kühlung) sowie mechanische und thermische Trennverfahren, die einerseits die Reaktionsprodukte für die Weiterverarbeitung vorbereiten und andererseits nicht umgesetzte Reaktionspartner abtrennen und damit ein *internes Recycling* (Rückführung in die Reaktionsstufe) ermöglichen. Im Beispiel der Alkalichloridelektrolyse besteht der wesentliche Aufbereitungsschritt des Reaktionsproduktes Natronlauge in einer Eindampfung, um eine für die Verkaufsfähigkeit gewünschte Konzentration von 50 % zu erreichen. Vielfach folgen dem Aufbereitungsschritt weitere Reaktions- und Aufbereitungsstufen (mitunter auch in anderen Produktionsstätten), bis das gewünschte Produkt der Weiterverarbeitung zugeführt werden kann. Mit der Auslieferung der aufbereiteten Reaktionsprodukte zur *Weiterverarbeitung* ist das chemische Verfahren im engeren Sinne abgeschlossen.

Neben dem bereits erwähnten internen Recycling, das vor allem wegen nicht vollständiger Umsätze von Reaktionspartnern erforderlich ist, existieren weitere Recyclingschritte, die unter dem Gesichtspunkt der Nachhaltigkeit des Rohstoffeinsatzes stark an Bedeutung gewinnen. Beim *rohstofflichen Recycling* werden Verarbeitungsabfälle innerhalb des Unternehmens oder im Verarbeitungsbetrieb meist durch chemische Prozessstufen in wieder verwendbare Ausgangsstoffe, bzw. Reaktionspartner umgesetzt. So können bei der Herstellung von Polymerfolien oder -formteilen entsprechende Kunststoffabfälle chemisch in die Monomerbestandteile umgesetzt und nach eventuell notwendigen Reinigungsstufen wieder der Reaktionsstufe zugeführt werden. Beim *werkstofflichen Recycling* werden solche Abfälle chemisch unverändert aufbereitet und erneut der Weiterverarbeitung zugeführt. Im Falle von thermoplastischen Kunststoffabfällen würde man das Material einschmelzen, gegebenenfalls reinigen und granulieren.

Abfälle aus der Produktion, der Verarbeitung oder dem Verbrauch werden meist über Sammelssysteme den Entsorgungsanlagen zugeführt. Hier werden sie durch chemische, biologische oder thermische Prozessstufen entweder zu nicht verwendbaren Abwässern, Abgasen oder festen Abfällen – vielfach unter Energiegewinnung – umgewandelt oder es können recyclingfähige Stoffe gewonnen werden. Dieses *externe Recycling* kann sowohl rohstofflich (Einspeisung in die Stoffvorbereitungs- oder die Reaktionsstufe) als auch werkstofflich (Einspeisung in die Aufarbeitung oder Verarbeitung) erfolgen.

2.3 Stoffliche und energetische Kopplung von Prozessstufen

Die Art der Kopplung von Prozessstufen eines Verfahrens wird maßgeblich davon bestimmt, ob nur kontinuierliche Stufen vorliegen oder einzelne Prozesse diskontinuierlich ablaufen. Ein einfach überschaubarer Standardfall besteht darin, dass *alle Prozessstufen kontinuierlich* betrieben werden. In diesem Fall kann man die Anlage nach einer Anfahrzeit in einen stationären (zeitlich weitgehend unveränderten) Zustand bringen und sie über längere Zeiträume auch im gewünschten Zustand betreiben. Voraussetzung sind eine stabile Rohstoffversorgung und Produktentnahme, eine störungsfreie Funktion aller Förderaggregate und Apparate und eine entsprechende Regelungstechnik. Stofflich liegt eine Hintereinanderschaltung von Prozesseinheiten vor, wobei auch Kreisläufe, Zwischeneinspeisungen oder Auskreisungen möglich sind (s. Abb. 2.3).

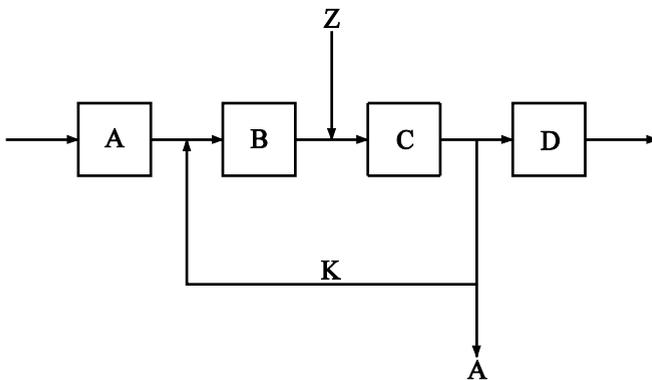


Abb. 2.3: Stoffströme bei Hintereinanderschaltung von Prozesseinheiten
A, B, C, D Prozessstufen; K Kreislauf; Z Zwischeneinspeisung; A Auskreisung

Viele der Prozessstufen und alle dazwischen befindlichen Fördereinrichtungen für gasförmige, flüssige oder feste Stoffe müssen mit Energie versorgt werden. Dies betrifft Heizungen und Kühlungen, die Stromversorgung von Elektrolysen, Antriebe von Pumpen, Gebläsen, Feststoffförderern, Rührwerken, Zentrifugen, Zerkleinerungsmaschinen und viele andere. Meist erfolgt eine separate, von anderen Prozessstufen unabhängige Energiezu- oder -abführung.

Eine *energetische Kopplung* findet man allerdings häufig bei der Abwärmenutzung, die innerhalb des Verfahrens aber auch extern, z. B. für Heizzwecke erfolgen kann. Eine typische Abwärmenutzung innerhalb des Verfahrens besteht darin, dass die Enthalpie heißer Reaktionsprodukte oder Kühlmedien zur Vorwärmung von Reaktoreintrittsgemischen verwendet wird (s. Abb. 2.4)

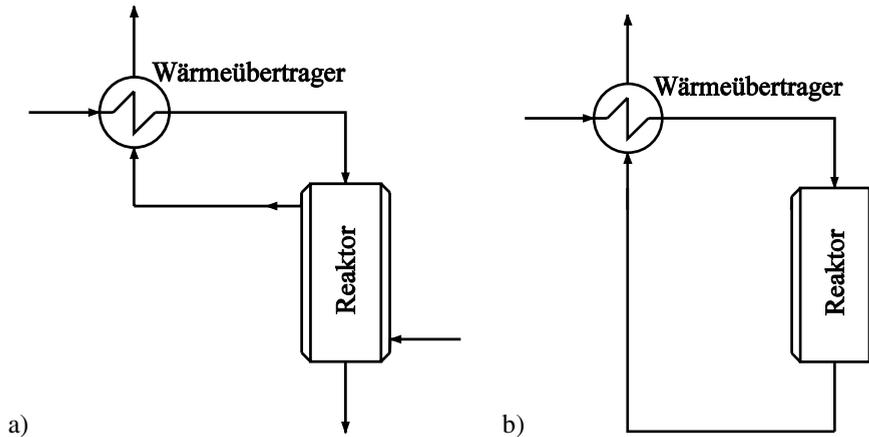


Abb. 2.4: Abwärmenutzung eines Kühlmediums (a) und eines Reaktionsproduktes (b) zur Eduktvorwärmung

Eine vorteilhafte Kopplung der Energie- und Stoffströme ergibt sich bei solchen Anwendungen oft daraus, dass bei einer Durchsatzerhöhung im Reaktor auch ein höherer Wärmefall vorliegt und damit die vergrößerte Eduktmenge aufgeheizt werden kann. Ist die Aufheizung der Reaktionspartner nicht erwünscht, kann die Abwärme des Reaktors auch in anderen Prozessstufen genutzt werden.

Neue Gesichtspunkte der Verfahrensgestaltung treten auf, wenn bei einer Hintereinanderschaltung kontinuierlicher Prozessstufen eine oder auch mehrere Stufen zusätzlich in einer Parallelschaltung vorliegen (s. Abb. 2.5). Dies kann in solchen Fällen erforderlich werden, in denen ein verfügbarer Apparat des entsprechenden Prozesses nicht die gewünschte Produktionskapazität besitzt und deshalb zwei oder mehrere Apparate parallel betrieben werden. Auch beim Auftreten von Desaktivierungs-, Alterungs- oder Verschleißvorgängen, die ein häufiges Regenerieren bzw. Reparieren der einzelnen Apparate oder Apparateteile erfordern, sieht man parallel zu betreibende Ersatzeinheiten vor, wodurch Ausfallzeiten der gesamten Anlage verhindert werden können. Durch Hinzuschalten oder Abschalten eines oder mehrerer Apparate kann man schließlich auch auf erforderliche Durchsatzänderungen reagieren.

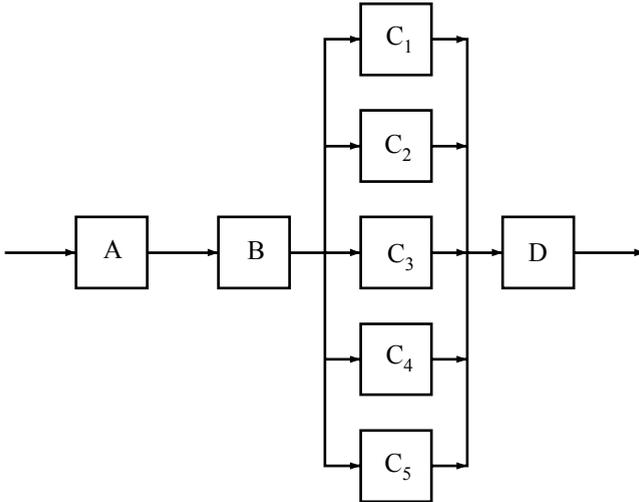


Abb. 2.5: Parallelschaltung einer Prozessstufe innerhalb eines kontinuierlichen Verfahrens

Treten innerhalb eines insgesamt kontinuierlichen Verfahrens *eine oder mehrere diskontinuierliche Prozesseinheiten* auf, dann muss man entsprechende Speichervolumina vorsehen (s. Abb. 2.6).

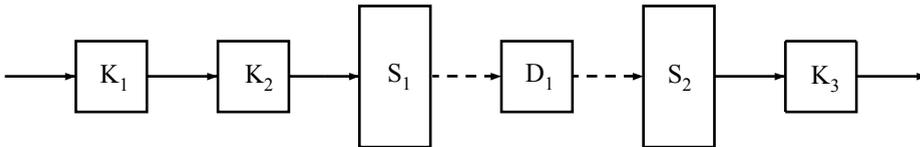


Abb. 2.6: Verschaltung von kontinuierlichen und diskontinuierlichen Prozesseinheiten mit Speichern
(\longrightarrow kontinuierlicher Stoffstrom; $- - \rightarrow$ diskontinuierliche Füllung bzw. Entleerung von Apparaten)

Der Speicher S1 ist so auszulegen, dass er einerseits den kontinuierlichen Zustrom aus den davor liegenden kontinuierlichen Prozesseinheiten (K2 in S1) zu jedem Zeitpunkt aufnehmen kann und andererseits die diskontinuierliche Füllung der jeweiligen Charge (S1 in D1) ermöglicht. Im entgegen gesetzten Sinn muss der Speicher S2 nach Beendigung des Chargenzyklus in D1 jeweils dessen gesamtes Volumen aufnehmen können und den kontinuierlichen Volumenstrom von S2 nach K3 ermöglichen.

3 Natur- und ingenieurwissenschaftliche Grundlagen der chemischen Verfahrenstechnik

Bei der Darlegung der Arbeitsmethoden der chemischen Verfahrenstechnik wurde bereits auf die zentrale Rolle der mathematischen Modellierung chemischer Prozesse bei der Lösung verfahrenstechnischer Aufgabenstellungen hingewiesen. Die Formulierung entsprechender Berechnungsalgorithmen erfordert das Verständnis der naturwissenschaftlichen Grundlagen, die in erster Linie die Stöchiometrie, die Thermodynamik und die Kinetik chemischer Reaktionen betreffen. Hier werden aus diesen vielfach ausführlich beschriebenen Wissensgebieten lediglich die Ausschnitte dargelegt, die für die Berechnung chemischer Reaktoren notwendig sind. Dies gilt auch für die Prozesse der Stoff-, Wärme- und Impulsübertragung, die in vielen Fällen der technischen Realisierung mit chemischen Reaktionen gekoppelt sind. Spezielle mit der Berechnung von Reaktoren zusammenhängende Methoden der Beschreibung von Transportprozessen werden in den Kapiteln zu den einzelnen Reaktortypen behandelt.

3.1 Stöchiometrie chemischer Reaktionen

Die Berücksichtigung der Stöchiometrie chemischer Reaktionen, also die Kennzeichnung der an der jeweiligen Reaktion beteiligten Reaktionspartner und -produkte und die zugehörigen Mengenverhältnisse ihrer Umsetzung bzw. Bildung ist eine wesentliche Voraussetzung für die stoffliche Bilanzierung in der chemischen Verfahrenstechnik. Im Gegensatz zu mechanischen oder thermischen Verfahrensstufen ändern sich beim chemischen Prozess nicht nur die Struktur und Eigenschaften von Stoffgemischen, sondern auch die Stoffart und damit die stoffliche Zusammensetzung. Zu deren Erfassung ist die stöchiometrische Bilanzierung unabdingbar.

3.1.1 Grundgrößen der stöchiometrischen Bilanzierung

Eine chemische Reaktion zwischen einer Anzahl von N' Komponenten (K_i) lässt sich mathematisch wie folgt ausdrücken:

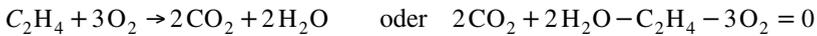
$$\sum_{i=1}^{N'} \nu_i K_i = 0. \quad (3.1)$$

Vereinbarungsgemäß gilt für die stöchiometrischen Koeffizienten (auch Umsatzzahlen) ν_i

$\nu_i < 0$ verschwindende Komponente, d. h. Reaktionspartner

$\nu_i > 0$ entstehende Komponente, d. h. (Zwischen-) oder Reaktionsprodukt.

So ergeben sich beispielsweise für die vollständige Oxidation von Ethylen gemäß



folgende stöchiometrische Koeffizienten:

$$\nu_{\text{C}_2\text{H}_4} = -1; \quad \nu_{\text{O}_2} = -3; \quad \nu_{\text{CO}_2} = +2; \quad \nu_{\text{H}_2\text{O}} = +2.$$

Zur quantitativen Beschreibung von Stoffmengen einer Komponente oder eines Stoffgemisches werden die **Grundgrößen**

- Molzahl (Stoffmenge in mol) n_i bzw. Molanteil oder Molenbruch x_i
- Masse m_i bzw. Masseanteil oder Massenbruch g_i
- Volumen V_i bzw. Volumenanteil oder Volumenbruch φ_i
- Partialdruck p_i bei idealen Gasen

verwendet. Der Index i gilt dabei für die jeweils betrachtete Komponente.

Folgende Beziehungen gelten zwischen den einzelnen Größen, wobei N' die Gesamtzahl der im Gemisch vorhandenen Komponenten bedeutet:

$$n = \sum_{i=1}^{N'} n_i \quad x_i = \frac{n_i}{n} \quad \sum_{i=1}^{N'} x_i = 1 \quad (3.2)$$

$$m = \sum_{i=1}^{N'} m_i \quad g_i = \frac{m_i}{m} \quad \sum_{i=1}^{N'} g_i = 1 \quad (3.3)$$

$$V = \sum_{i=1}^{N'} V_i \quad \varphi_i = \frac{V_i}{V} \quad \sum_{i=1}^{N'} \varphi_i = 1. \quad (3.4)$$

Bezieht man die Molzahl oder die Masse einer Komponente auf das Volumen der gesamten Reaktionsmischung (V_R), führt dies zur Molkonzentration (in der chemischen Verfahrenstechnik vielfach auch allgemein als Konzentration bezeichnet):

$$c_i = \frac{n_i}{V_R} \quad (3.5)$$

bzw. zur Massenkonzentration

$$c_i' = \frac{m_i}{V_R} . \quad (3.6)$$

Bei idealen Gasen werden Zusammensetzungen von Stoffgemischen oft mit Hilfe der Partialdrücke gekennzeichnet, wobei das allgemeine Gasgesetz folgenden Zusammenhang bietet:

$$p_i = x_i p = n_i \frac{RT}{V} = c_i RT . \quad (3.7)$$

Im kontinuierlichen Betrieb sind die Stoffmengen durch Stoffströme (Durchsätze) gekennzeichnet. Hier gelten analoge Beziehungen, nun aber bezogen auf die Mengendurchsätze:

$$\dot{n} = \sum_{i=1}^{N'} \dot{n}_i \quad x_i = \frac{\dot{n}_i}{\dot{n}} \quad (3.8)$$

$$\dot{m} = \sum_{i=1}^{N'} \dot{m}_i \quad g_i = \frac{\dot{m}_i}{\dot{m}} \quad (3.9)$$

$$c_i = \frac{\dot{n}_i}{V} = \frac{\dot{n}_i}{w A} \quad (3.10)$$

mit w = Strömungsgeschwindigkeit

A = durchströmte Querschnittsfläche.

Zur Charakterisierung des Ergebnisses einer chemischen Stoffumwandlung verwendet man in der Praxis häufig die Größen Umsatz, Ausbeute, Selektivität oder Fortschreitungsgrad, die wie folgt definiert sind:

Umsatz:

Der Umsatz ist die auf die eingesetzte Molzahl bezogene Molzahländerung eines Reaktionspartners.

$$U_i = \frac{n_{i0} - n_i}{n_{i0}} \quad \text{bzw.} \quad U_i = \frac{\dot{n}_i^0 - \dot{n}_i}{\dot{n}_i^0} \quad (\text{bei kontinuierlichen Reaktoren}) \quad (3.11)$$

Ausbeute:

Die Ausbeute ist das Verhältnis der gebildeten Mole eines Ziel-, Zwischen- oder Reaktionsproduktes (Index i) zu der eingesetzten Molzahl eines als Bezugskomponente gewählten Reaktionspartners (Index k).

$$A_i = \frac{n_i - n_{i0}}{n_{k0}} \quad \text{bzw.} \quad A_i = \frac{\dot{n}_i - \dot{n}_i^0}{\dot{n}_k^0} \quad (\text{bei kontinuierlichen Reaktoren})$$

(3.12)

Selektivität:

Die Selektivität ist das Verhältnis der gebildeten Mole eines Zwischen- oder Reaktionsproduktes zu den umgesetzten Molen eines Reaktionspartners. Sie ist stets größer als die Ausbeute, da der Umsatz kleiner als eins ist.

$$S_i = \frac{A_i}{U_i} = \frac{n_i - n_{i0}}{n_{k0} - n_k} \quad \text{bzw.} \quad S_i = \frac{\dot{n}_i - \dot{n}_i^0}{\dot{n}_k^0 - \dot{n}_k} \quad (\text{bei kontinuierlichen Reaktoren})$$

(3.13)

Fortschreitungsgrad:

Eine übliche Größe zur Quantifizierung von Stoffmengenänderungen der einzelnen Komponenten stellt auch der so genannte Fortschreitungsgrad (Stoffmengenänderungsgrad) dar. Diese Größe ist als die Molzahländerung der betrachteten Komponente bezogen auf deren stöchiometrischen Koeffizienten definiert. Er ist für alle Komponenten einer Reaktion gleich groß.

$$X = \frac{n_i - n_{i0}}{\nu_i} \quad \text{für diskontinuierliche Reaktoren} \quad (\text{Maßeinheit: mol, kmol})$$

(3.14)

bzw.

$$\dot{X} = \frac{\dot{n}_i - \dot{n}_i^0}{\nu_i} \quad \text{für kontinuierliche Reaktoren} \quad (\text{Maßeinheit: mol/s, kmol/s})$$

(3.15)

Beim Ablauf volumenbeständiger Reaktionen stellt vielfach die Konzentration (Molkonzentration ($c_i = n_i/V_R$)) die charakterisierende Größe für die Umsetzung der jeweils betrachteten Komponente i dar. Man definiert deshalb den Fortschreitungsgrad unter Verwendung der Konzentration c_i :

$$\xi = \frac{c_i - c_{i0}}{\nu_i} \quad (\text{Maßeinheit: kmol/m}^3), \quad (3.16)$$

der sich aus dem Fortschritungsgrad unter Verwendung der Molzahlen bzw. Moldurchsätze ergibt:

$$\xi = \frac{X}{V_R} \quad (\text{für diskontinuierliche Reaktoren}) \quad (3.17)$$

bzw.

$$\xi = \frac{\dot{X}}{V} \quad (\text{für kontinuierliche Reaktoren}) \quad (3.18)$$

Der Fortschritungsgrad ist bei komplexen Reaktionen für jede stöchiometrisch unabhängige Reaktion (Index j) zu formulieren:

$$\xi_j = \frac{(c_i - c_{i0})_j}{\nu_{ij}} \quad (3.19)$$

3.1.2 Stöchiometrische Bilanzen einfacher Reaktionen

Molbilanzen (auch Molzahl- oder Stoffmengenbilanzen genannt) ergeben sich aus der Stöchiometrie der Reaktion und werden deshalb auch als stöchiometrische Bilanzen bezeichnet.

Zur stöchiometrischen Bilanzierung einer einfachen Reaktion kann als Reaktionsvariable der Umsatz einer Bezugskomponente k oder der Fortschritungsgrad der Reaktion verwendet werden:

Molzahlbilanz mit Umsatz:

$$\Delta n_i = n_i - n_{i0} = \frac{\nu_i}{|\nu_k|} n_{k0} U_k \quad (3.20)$$

Molzahlbilanz mit Fortschritungsgrad:

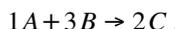
$$\Delta n_i = n_i - n_{i0} = \nu_i X \quad (3.21)$$

Bei kontinuierlichen Prozessen sind an Stelle der Molzahlen die Molströme einzusetzen, wie dies bei der Definition der Grundgrößen dargelegt wurde.

Berechnungsbeispiel 3-1: Berechnung der Molenbrüche (Molanteile) aller Komponenten am Reaktorausgang bei gemessenem Umsatz einer Bezugskomponente und gegebenen Eintrittsströmen für eine einfache Reaktion.

Aufgabenstellung

Eine einfache Reaktion läuft nach der folgenden stöchiometrischen Gleichung ab:



Am Austritt eines kontinuierlich betriebenen Reaktors wurde der Umsatz der Komponente B gemessen. Gesucht sind die Molanteile aller Reaktionsteilnehmer am Reaktoraustritt.

Gegebene Größen

Index 1 → Komponente A

Index 2 → Komponente B, Bezugskomponente (d. h. $k = 2$)

Index 3 → Komponente C

Umsatz des Stoffes B, der hier als Bezugskomponente gewählt wird:

$$U_B = U_2 = 0,95$$

Stoffmengenströme (Molströme) am Reaktoreintritt

$$\dot{n}_1^0 = 0,5 \text{ kmol/s}$$

$$\dot{n}_2^0 = 1,5 \text{ kmol/s}$$

$$\dot{n}_3^0 = 0$$

Lösung

Umsatz der Bezugskomponente:

$$U_2 = \frac{\dot{n}_2^0 - \dot{n}_2}{\dot{n}_2^0} \quad (3.22)$$

Molstrombilanzen gemäß Gl. (3.20):

$$\dot{n}_1 = \dot{n}_1^0 + \frac{\nu_1}{|\nu_2|} \dot{n}_2^0 U_2 = \dot{n}_1^0 + \frac{(-1)}{|-3|} \dot{n}_2^0 U_2 = \dot{n}_1^0 - \frac{1}{3} \dot{n}_2^0 U_2 \quad (3.23)$$

$$\dot{n}_2 = \dot{n}_2^0 + \frac{\nu_2}{|\nu_2|} \dot{n}_2^0 U_2 = \dot{n}_2^0 + \frac{(-3)}{|-3|} \dot{n}_2^0 U_2 = \dot{n}_2^0 - \dot{n}_2^0 U_2 \quad (3.24)$$

$$\dot{n}_3 = \dot{n}_3^0 + \frac{\nu_3}{|\nu_2|} \dot{n}_2^0 U_2 = \dot{n}_3^0 + \frac{(+2)}{|-3|} \dot{n}_2^0 U_2 = \dot{n}_3^0 + \frac{2}{3} \dot{n}_2^0 U_2 \quad (3.25)$$

Gesamtmolzahl:

$$\dot{n} = \dot{n}_1 + \dot{n}_2 + \dot{n}_3 = \dot{n}_1^0 + \dot{n}_2^0 + \dot{n}_3^0 - \frac{1}{3}\dot{n}_2^0 U_2 - \dot{n}_2^0 U_2 + \frac{2}{3}\dot{n}_2^0 U_2 = \dot{n}^0 - \frac{2}{3}\dot{n}_2^0 U_2 \quad (3.26)$$

Es wird folgende Abkürzung verwendet:

$$\dot{n}_1^0 + \dot{n}_2^0 + \dot{n}_3^0 = \dot{n}^0 = 2 \text{ kmol/s} . \quad (3.27)$$

Gesuchte Molanteile:

$$x_1 = \frac{\dot{n}_1}{\dot{n}} = \frac{\dot{n}_1^0 - \frac{1}{3}\dot{n}_2^0 U_2}{\dot{n}^0 - \frac{2}{3}\dot{n}_2^0 U_2} \quad (3.28)$$

$$x_2 = \frac{\dot{n}_2}{\dot{n}} = \frac{\dot{n}_2^0 - \dot{n}_2^0 U_2}{\dot{n}^0 - \frac{2}{3}\dot{n}_2^0 U_2} \quad (3.29)$$

$$x_3 = \frac{\dot{n}_3}{\dot{n}} = \frac{\dot{n}_3^0 + \frac{2}{3}\dot{n}_2^0 U_2}{\dot{n}^0 - \frac{2}{3}\dot{n}_2^0 U_2} \quad (3.30)$$

Mit den gegebenen Daten ergeben sich folgende Molanteile am Austritt des Reaktors:

$$x_1 = 0,0238$$

$$x_2 = 0,0714$$

$$x_3 = 0,9048.$$

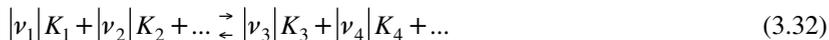
3.1.3 Stöchiometrische Bilanzen komplexer Reaktionen

Ein komplexer Reaktionsablauf zwischen N' Komponenten in M' Reaktionen kann bei Kenntnis des Reaktionsschemas, also des Ablaufes aller Reaktionen, wie folgt mathematisch beschrieben werden:

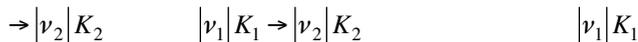
$$\sum_{i=1}^{N'} \nu_{ij} K_i = 0 \quad \text{für } j = 1, \dots, M' . \quad (3.31)$$

Diese allgemeine Darstellung umfasst alle komplexen Reaktionen, die meist auf folgende Grundtypen zurückgeführt werden können:

Gleichgewichtsreaktion:



Parallelreaktion:

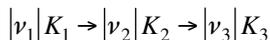


oder



(Weitere Komponenten und Reaktionen können vorliegen.)

Folgereaktion:



oder



Die *konkurrierende Folgereaktion* stellt bereits eine Kombination von Parallel- und Folgereaktion dar:



Auch bei Parallel- und Folgereaktionen können Teilreaktionen als Gleichgewichtsreaktionen ablaufen.

Die gesamte Molzahländerung eines Stoffes Δn_i ergibt sich aus den anteiligen Ergebnissen von mehreren Reaktionen, an denen die Komponente i beteiligt ist. Die Anteile δn_{ij} in der j -ten Reaktion verhalten sich zueinander wie die stöchiometrischen Koeffizienten ν_{ij} :

$$\delta n_{1j} : \delta n_{2j} : \dots : \delta n_{N_j} = \nu_{1j} : \nu_{2j} : \dots : \nu_{N_j} \quad (3.36)$$

Durch Verwendung des im Abschnitt 3.1.1 bereits definierten Fortschrittsgrades X – jetzt indiziert als X_j für jede Reaktion – kann man diese Verhältnisse in Gleichungen überführen:

$$\delta n_{ij} = X_j \nu_{ij} \quad (3.37)$$

$$\text{oder } X_j = \frac{\delta n_{ij}}{\nu_{ij}} \quad \text{bzw.} \quad \dot{X}_j = \frac{\delta \dot{n}_{ij}}{\nu_{ij}}. \quad (3.38)$$

Die Größe X_j bezeichnet man als Reaktionslaufzahl oder Fortschrittsgrad; sie wurde bereits im Abschnitt 3.1.1 als Grundgröße der stöchiometrischen Bilanzierung eingeführt.

Der Zusammenhang zwischen den Fortschrittsgraden der einzelnen Reaktionen und der gesamten Molzahländerung ergibt sich zu

$$\Delta n_i = \sum_{j=1}^{M'} \delta n_{ij} = \sum_{j=1}^{M'} \nu_{ij} X_j \quad \text{mit } i=1, \dots, N' \quad (3.39)$$

bzw. in Matrixschreibweise

$$\underline{\Delta n} = \underline{N} \underline{X} \quad \text{mit} \quad \underline{N} = (\nu_{ij}). \quad (3.40)$$

Die Matrix \underline{N} wird als *Stöchiometrische Matrix* bezeichnet. Im Allgemeinen sind nicht alle der ablaufenden Reaktionen voneinander unabhängig, sondern es existiert eine Anzahl von M Schlüsselreaktionen (stöchiometrisch unabhängig) und $(M' - M)$ stöchiometrisch abhängigen Reaktionen (Nichtschlüsselreaktionen). Die Anzahl der Schlüsselreaktionen M ist stets gleich der Anzahl der Schlüsselkomponenten N , mit deren Hilfe die Stoffmengenänderungen aller N' Komponenten berechnet werden können. Der Weg der Berechnung der Stoffmengenänderungen der Nichtschlüsselkomponenten mit Hilfe der aus Messungen oder Berechnungen bekannten Stoffmengenänderungen der Schlüsselkomponenten wird im Folgenden dargestellt. Das Ziel und der Nutzen dieser Vorgehensweise bestehen darin, dass man aus einer kleineren Anzahl von Informationen auf die Umsetzung aller beteiligten Komponenten schließen kann.

Es gilt:

$$\text{rg}(\underline{N}) = N = M. \quad (3.41)$$

Nur von diesen M Schlüsselreaktionen, den stöchiometrisch unabhängigen Reaktionen, werden die Fortschrittsgrade benötigt, um die Stoffmengenänderungen (Molzahländerungen) der Nichtschlüsselkomponenten zu berechnen.

Die Lösung des Gleichungssystems $\underline{\Delta n} = \underline{N} \underline{X}$ erhält man zu:

$$\underline{X}_1 = \underline{N}_{11}^{-1} \underline{\Delta n}_1 - \underline{N}_{11}^{-1} \underline{N}_{12} \underline{X}_2. \quad (3.42)$$

Symbolerklärung:

- \underline{X}_1 Spaltenvektor der Fortschrittsgrade der M Schlüsselreaktionen
- \underline{X}_2 Spaltenvektor der $(M' - M)$ Fortschrittsgrade der Nichtschlüsselreaktionen

- $\underline{\Delta n}_1$ Spaltenvektor der N Molzahländerungen der Schlüsselkomponenten
- \underline{N}_{11} Reguläre Untermatrix der stöchiometrischen Matrix \underline{N} vom Format $N \times N$
- \underline{N}_{12} Untermatrix vom Format $N \times (N' - N)$, die sich durch die Festlegung von \underline{N}_{11} ergibt.

Das Gleichungssystem besitzt für \underline{X}_1 keine eindeutige Lösung. Man kann sich eine spezielle Lösung so auswählen, dass die Elemente des Spaltenvektors \underline{X}_2 (d. h. die Fortschrittsgrade der Nichtschlüsselkomponenten) null gesetzt werden. Es gilt:

$$\underline{X}_1 = \underline{N}_{11}^{-1} \underline{\Delta n}_1 \quad \text{mit} \quad (3.43)$$

$$\underline{X}_2 = 0.$$

Für die Molzahländerung der Nichtschlüsselkomponenten erhält man analog

$$\underline{\Delta n}_2 = \underline{N}_{21} \underline{X}_1 \quad (3.44)$$

bzw. die gesuchte Beziehung unter Elimination des Spaltenvektors \underline{X}_1 zu

$$\underline{\Delta n}_2 = \underline{N}_{21} \underline{N}_{11}^{-1} \underline{\Delta n}_1 = \underline{M} \underline{\Delta n}_1. \quad (3.45)$$

In dieser Gleichung ist \underline{N}_{21} die Untermatrix der stöchiometrischen Matrix \underline{N} vom Format $(N' - N) \times N$, die sich durch die Festlegung von \underline{N}_{11} ergibt. Weiterhin wird die Abkürzung

$$\underline{M} = \underline{N}_{21} \underline{N}_{11}^{-1} \quad (3.46)$$

verwendet.

Zur Auswahl der Untermatrizen muss zunächst der Rang N der stöchiometrischen Matrix \underline{N} bestimmt werden.

Es gilt:

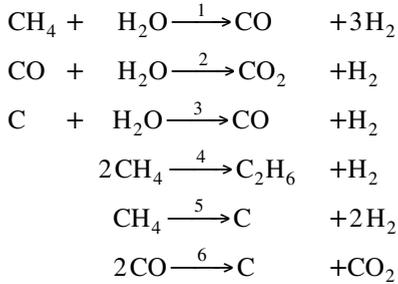
$$\underline{N} = \begin{pmatrix} \underline{N}_{11} & \underline{N}_{12} \\ \underline{N}_{21} & \underline{N}_{22} \end{pmatrix}. \quad (3.47)$$

Die Matrix der stöchiometrischen Koeffizienten \underline{N}_{11} hat das Format $N \times N$ und muss regulär sein ($\underline{N}_{11} \neq 0$). Es liegt dann auch die Untermatrix \underline{N}_{21} vom Format $(N' - N) \times N$ fest.

Berechnungsbeispiel 3-2: Ermittlung der Molzahländerungen (Stoffmengenänderungen) für ein komplexes Reaktionssystem am Beispiel der Erzeugung von Synthesegas aus Methan und Wasserstoff.

Aufgabenstellung

Ein vorgegebenes Reaktionsschema besteht aus folgenden sechs Reaktionen



Die Molzahländerungen zwischen Reaktorein- und -austritt wurden für die Komponenten Wasserstoff, Kohlenmonoxid, Kohlendioxid und Ethan gemessen.

Gesucht sind die Molzahländerungen der Komponenten Methan, Wasser, Kohlenstoff.

Lösung

1.Schritt:

Charakterisierung des Reaktionssystems ($M' = 6$ Reaktionen, $N' = 7$ Komponenten).

Komponente	Summenformel	Nr.
Wasserstoff	H ₂	1
Kohlenmonoxid	CO	2
Kohlendioxid	CO ₂	3
Ethan	C ₂ H ₆	4
Methan	CH ₄	5
Wasser	H ₂ O	6
Kohlenstoff	C	7

2.Schritt:Aufstellen der stöchiometrischen Matrix N .→ Spalten : Reaktionen (j)↓ Zeilen : Komponenten (i)

Komponente / Reaktion	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)
1 (H ₂)	3	1	1	1	2	0
2 (CO)	1	-1	1	0	0	-2
3 (CO ₂)	0	1	0	0	0	1
4 (C ₂ H ₆)	0	0	0	1	0	0
5 (CH ₄)	-1	0	0	-2	-1	0
6 (H ₂ O)	-1	-1	-1	0	0	0
7 (C)	0	0	-1	0	1	1

3.Schritt:

Ermittlung der Anzahl und Auswahl der Schlüsselkomponenten

Die Bestimmung des Ranges der Matrix der stöchiometrischen Koeffizienten ergibt nach den Gesetzmäßigkeiten der Matrizenrechnung und Gl. (3.41)

$$rg(\underline{N}) = N = 4 . \quad (3.48)$$

Auswahl der Schlüsselkomponenten

Die Komponenten 1 bis 4, für die Messergebnisse (Molzahländerungen) vorliegen, werden als Schlüsselkomponenten ausgewählt. Damit liegen die Nichtschlüsselkomponenten 5, 6 und 7 fest.

4. Schritt:

Berechnung der Molzahländerungen der Nichtschlüsselkomponenten nach Gl. (3.45):

$$\underline{\Delta n}_2 = \underline{N}_{21} \underline{N}_{11}^{-1} \underline{\Delta n}_1$$

Zunächst erfolgt die Bildung von \underline{N}_{11} aus den ersten vier Zeilen und den Spalten 5, 3, 2 und 4. Kriterium: $\underline{N}_{11} \neq 0$, d.h. regulär, Format $N \times N \rightarrow 4 \times 4$

$$\underline{N}_{11} = \begin{pmatrix} 2 & 1 & 1 & 1 \\ 0 & 1 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (3.49)$$

Die Untermatrix \underline{N}_{21} ergibt sich aus den restlichen Zeilen 5 bis 7 und ebenfalls aus den Spalten 5, 3, 2 und 4 entsprechend der Bildung von \underline{N}_{11} . Sie besitzt das Format $(N' - N) \times N$, also $(7 - 4) \times 4$:

$$\underline{N}_{21} = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 & -2 \\ 0 & -1 & -1 & 0 \\ 1 & -1 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (3.50)$$

Die Kehrmatrix \underline{N}_{11}^{-1} ergibt sich zu

$$\underline{N}_{11}^{-1} = \begin{pmatrix} \frac{1}{2} & -\frac{1}{2} & -1 & -\frac{1}{2} \\ 0 & 1 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (3.51)$$

Für die Molzahländerungen der Nichtschlüsselkomponenten erhält man

$$\begin{pmatrix} \Delta n_5 \\ \Delta n_6 \\ \Delta n_7 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 & -2 \\ 0 & -1 & -1 & 0 \\ 1 & -1 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \frac{1}{2} & -\frac{1}{2} & -1 & -\frac{1}{2} \\ 0 & 1 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \Delta n_1 \\ \Delta n_2 \\ \Delta n_3 \\ \Delta n_4 \end{pmatrix} \\ = \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & \frac{1}{2} & 1 & -\frac{3}{2} \\ 0 & -1 & -2 & 0 \\ \frac{1}{2} & -\frac{3}{2} & -2 & -\frac{1}{2} \end{pmatrix} \quad (3.52)$$

Für die gesuchten Molzahländerungen ergeben sich damit folgende Gleichungen:

$$\Delta n_5 = -\frac{1}{2} \Delta n_1 + \frac{1}{2} \Delta n_2 + \Delta n_3 - \frac{3}{2} \Delta n_4 \quad (3.53)$$

$$\Delta n_6 = -\Delta n_2 - 2\Delta n_3 \quad (3.54)$$

$$\Delta n_7 = +\frac{1}{2} \Delta n_1 - \frac{3}{2} \Delta n_2 - 2\Delta n_3 - \frac{1}{2} \Delta n_4 \quad (3.55)$$

3.2 Thermodynamik chemischer Reaktionen

Thermodynamische Gesetzmäßigkeiten sind für den Ablauf chemischer Reaktionen von großer Bedeutung, weil stoffliche Umsetzungen in fast allen technischen Fällen mit der Umwandlung von Energieformen verbunden sind. Vielfach stellt die Wärmetönung die wichtigste energetische Größe dar, weil die Umwandlung von chemischer in thermische Energie gegenüber anderen energetischen Prozessen dominiert. Dies wird über die Reaktionsenthalpie quantifiziert, deren Berechnung mit Hilfe der Bildungsenthalpien der an der Reaktion beteiligten Komponenten möglich ist.

Ebenso wichtig ist die Berechnung chemischer Gleichgewichte, weil freiwillig ablaufende Reaktionen solchen Zuständen entgegen streben. Sie kennzeichnen damit einen maximal möglichen Umsatz, der bei den jeweiligen Reaktionsbedingungen erreicht werden kann. Thermodynamische Gesetzmäßigkeiten ermöglichen einerseits die Vorausberechnung von Gleichgewichtszusammensetzungen für vorgegebene Reaktionsbedingungen und gestatten andererseits die Berechnung von Mindestarbeitsbeträgen, die aufgewendet werden müssen, um eine Reaktion in umgekehrter Richtung zu erzwingen.

In den folgenden Kapiteln werden für diese beiden Problemkreise die entsprechenden Berechnungsmöglichkeiten dargestellt, wobei die Kenntnis der thermodynamischen Grundlagen vorausgesetzt wird.

3.2.1 Bildungsenthalpie und Reaktionsenthalpie

Die bei chemischen Reaktionen auftretende Wärmetönung entspricht der Differenz zwischen den Bindungsenergien der Reaktionspartner und denen der Reaktionsprodukte. Anstelle des Begriffes „Wärmetönung“ wird heute meist mit der Reaktionsenthalpie gearbeitet, die unter der Voraussetzung eines konstanten Druckes dem negativen Wert der Wärmetönung entspricht. Die Reaktionsenthalpie einer exothermen Reaktion, bei der das System Wärme abgibt, ist negativ, die einer endothermen Reaktion ist positiv.

Die Berechnung von Reaktionsenthalpien (ΔH_R) erfolgt mit Hilfe der Bildungsenthalpien der an der Reaktion beteiligten Komponenten (H_i). Letztere stellt die Enthalpieänderung dar, die bei der Bildung des Stoffes i aus den chemischen Elementen bei konstanter Temperatur und konstantem Druck auftritt. Allen Elementen wird folglich die Bildungsenthalpie null zugeordnet. Durch die Einführung eines einheitlichen thermodynamischen Bezugspunktes mit

$$T^\theta = 298,15 \text{ K}$$

$$p^\theta = 0,1013 \text{ MPa}$$

erhält man die Standardbildungsenthalpie H_i^θ , die als Stoffwert aus Datensammlungen entnommen oder mit Hilfe von Näherungsgleichungen ermittelt werden kann (z. B. [3-1] und [3-2]). Während die Druckabhängigkeit dieser Größe im Allgemeinen gering ist, kann die Temperaturabhängigkeit durch folgende Beziehung beschrieben werden:

$$H_i(T) = H_i^\theta + \int_{T^\theta}^T C_{p,i}(T) dT \quad \text{in kJ/kmol.} \quad (3.56)$$

Für die Temperaturabhängigkeit der spezifischen Wärmekapazität $C_{p,i}(T)$ findet man vielfach empirisch ermittelte Gleichungen (z. B. in [3-3] und [3-4]) in der Form von Regressionspolynomen:

$$C_{p,i}(T) = a + bT + cT^2 + dT^3 \dots \quad \text{in kJ/(kmol} \cdot \text{K)} \quad (3.57)$$

bzw.

$$c_{p,i}(T) = a' + b'T + c'T^2 + d'T^3 \dots \quad \text{in kJ/(kg} \cdot \text{K)}, \quad (3.58)$$

wobei diese Größen folgendermaßen zusammenhängen:

$$C_{p,i}(T) = M_i c_{p,i} \quad (3.59)$$

Die molare Reaktionsenthalpie wird nach dem *Hess*'schen Satz berechnet:

$$\Delta H_R = \sum_{i=1}^N \nu_i H_i. \quad (3.60)$$

In der Regel ist die Temperaturabhängigkeit nach folgender Beziehung zu berücksichtigen:

$$\Delta H_R = \sum_{i=1}^N \nu_i H_i^\theta + \int_{T^\theta}^T \sum_{i=1}^N \nu_i C_{p,i}(T) dT. \quad (3.61)$$

Die stöchiometrischen Koeffizienten sind gemäß der in Abschnitt 3.1 gegebenen Definition für Reaktionspartner negativ und für Reaktionsprodukte positiv anzusetzen.

3.2.2 Reaktionsentropie und freie Reaktionsenthalpie

Für Aussagen über die Richtung des Ablaufes einer chemischen Reaktion und für die Vorausberechnung chemischer Gleichgewichte sind neben der Reaktionsenthalpie auch die Reaktionsentropie und die freie Reaktionsenthalpie von Bedeutung. Da auch diese Größen für viele Anwendungsfälle über thermodynamische Daten der an der Reaktion beteiligten Stoffe zugänglich sind, sollen entsprechende Berechnungsmöglichkeiten dargelegt werden.

Die Standardbildungsentropie einer Komponente S_i^θ stellt einen Stoffwert dar und ist auf denselben Standardzustand normiert wie die Standardbildungsenthalpie. Während die Druckabhängigkeit meist vernachlässigt werden kann, ist die Temperaturabhängigkeit nach folgender Gleichung zu berechnen:

$$S_i(T) = S_i^\theta + \int_{T^\theta}^T \frac{c_{p,i}(T)}{T} dT. \quad (3.62)$$

Analog zur Berechnung der Reaktionsenthalpie ergibt sich die Reaktionsentropie nach der Beziehung:

$$\Delta S_R = \sum_{i=1}^N \nu_i S_i^\theta + \int_{T^\theta}^T \sum_{i=1}^N \nu_i \frac{c_{pi}(T)}{T} dT . \quad (3.63)$$

Nach der *Gibbs-Helmholtz*'schen Gleichung kann bei Kenntnis der Reaktionsenthalpie und der Reaktionsentropie die freie Reaktionsenthalpie berechnet werden:

$$\Delta G_R = \Delta H_R - T \Delta S_R . \quad (3.64)$$

Die freie Reaktionsenthalpie erlaubt Aussagen zum wahrscheinlichen Ablauf einer chemischen Reaktion. So verläuft eine Reaktion in der mit der stöchiometrischen Gleichung formulierten Richtung, wenn die freie Reaktionsenthalpie als negativer Wert berechnet wird. Ergibt sich ein positiver Wert, dann verläuft die Reaktion in der Gegenrichtung.

Die freie Reaktionsenthalpie ist auch für solche Anwendungsfälle von Bedeutung, bei denen neben der Umwandlung von chemischer in thermische Energie auch andere Energieformen (z. B. elektrische Arbeit) eine Rolle spielen. Sie ergibt dann den Anteil an aufzuwendender oder erzielbarer Reaktionsnutzarbeit wieder, aus dem sich bei Elektrolysen oder Brennstoffzellen unmittelbar die Gleichgewichtszellspannung berechnen lässt:

$$U_Z = \frac{\Delta G_R}{\nu_e F} . \quad (3.65)$$

Hier bedeuten:

ν_e = Anzahl der bei der elektrochemischen Reaktion ausgetauschten Elektronen

F = Faraday-Konstante ($F = 96485 \text{ As/mol}$).

3.2.3 Chemisches Gleichgewicht

Im Gegensatz zu einseitig verlaufenden Reaktionen, bei denen eine vollständige Umsetzung der Reaktionspartner möglich ist, treten bei Gleichgewichtsreaktionen jeweils eine Hin- und eine Rückreaktion auf. Im Zustand des chemischen Gleichgewichtes verlaufen diese beiden Reaktionen gleich schnell, so dass äußerlich keine Konzentrationsänderungen von Reaktionspartnern und -produkten festzustellen sind. Die Lage des Gleichgewichtes, also die in diesem Zustand vorliegenden Konzentrationen (oder analogen Größen wie Aktivitäten, Molbrüche oder Partialdrücke), ist für die Praxis von großem Interesse, weil damit minimal (bei Reaktionspartnern) oder maximal (bei Reaktionsprodukten) erreichbare Werte gekennzeichnet werden. Deren Berechnung soll in den folgenden Kapiteln für einfache Anwendungsfälle dargelegt werden.

Massenwirkungsgesetz

Eine chemische Reaktion gemäß Gl. (3.1) lässt sich als allgemeine Gleichgewichtsreaktion folgendermaßen darstellen:

$$|\nu_1|K_1 + |\nu_2|K_2 + \dots + |\nu_{m-1}|K_{m-1} \rightleftharpoons |\nu_m|K_m + \dots + |\nu_{n-1}|K_{n-1} + |\nu_n|K_n. \quad (3.66)$$

Der Zustand des chemischen Gleichgewichtes eines solchen Reaktionssystems, das aus der Hin- und Rückreaktion besteht, lässt sich durch das Massenwirkungsgesetz (MWG) beschreiben. Bei Verwendung der Aktivitäten gilt folgender Zusammenhang:

$$K_a(p, T) = \prod_i a_i^{\nu_i}. \quad (3.67)$$

Das MWG bringt den Zusammenhang zwischen den Aktivitäten der Reaktionspartner und der Reaktionsprodukte im chemischen Gleichgewicht zum Ausdruck. Anstelle der Aktivitäten werden vielfach andere besser messbare oder berechenbare Größen (z. B. p_i^* , c_i^* , x_i^*) verwendet. Bei Kenntnis dieser Größen (z. B. durch experimentelle Bestimmung) kann die Gleichgewichtskonstante mit Hilfe des MWG berechnet werden. Für viele technische Aufgaben besteht umgekehrt das Ziel, mit Hilfe der Gleichgewichtskonstanten die Zusammensetzung des Reaktionsgemisches im Gleichgewicht zu berechnen. Die Gleichgewichtskonstante K hängt nur von der Temperatur und vom Druck, nicht aber von der stofflichen Zusammensetzung ab. Die Formulierung dieser Größe mit Hilfe der Aktivitäten ist für reale Stoffe notwendig. Für ideale Gase (bei niedrigen Drücken) und Flüssigkeiten gilt:

$$a_i = x_i. \quad (3.68)$$

Unter Verwendung des im Allgemeinen gut messbaren Molanteils x_i^* ergibt sich dann folgende Schreibweise des MWG:

$$K_x = \prod_i x_i^{\nu_i}, \quad (3.69)$$

wobei für niedrige Drücke näherungsweise

$$K_x \approx K_a \quad (3.70)$$

gilt.

Die Umrechnung auf Molkonzentrationen c_i^* (Flüssigphasenkonzentrationen) und Partialdrücke p_i^* (Gasphasenreaktionen) kann mit folgenden Gleichungen durchgeführt werden:

$$x_i^* = \frac{p_i^*}{p} = c_i^* \frac{v_M}{n}. \quad (3.71)$$

Die mit diesen Größen formulierten Gleichgewichtskonstanten haben folgende Form:

$$K_p = \prod_i p_i^{\nu_i} \quad (3.72)$$

$$K_c = \prod_i c_i^{\nu_i}. \quad (3.73)$$