

Einführung in die Biologische Verfahrenstechnik und Chemische Verfahrenstechnik

**Studiengang Bioverfahrenstechnik
Wintersemester 2024/2025**

Chemie und Chemische Verfahrenstechnik

Teil 2

Frankfurt University of Applied Sciences

Prof. Dr. H. Holthues

Chemische Reaktionstechnik (Chemical reaction engineering)

Notwendig sind:

grundlegende Kenntnisse über die in den Anlagen zur Anwendung kommenden chemischen **Reaktionen**

Wichtig sind hier insbesondere Kenntnisse:

- ✓ über das Aufstellen und Anwenden Chemischer Reaktionsgleichungen
- ✓ der Stöchiometrie
- ✓ der Chemischen Thermodynamik
- ✓ der Chemischen Reaktionskinetik
- ✓ von Reaktionsmechanismen

Stöchiometrische Reaktionsgleichung

- gibt nur Auskunft darüber, wieviel Produkt theoretisch aus wieviel Edukt entstehen kann bzw. wieviel Edukt theoretisch für bestimmte Produktmenge nötig ist
- keine Auskunft darüber, ob die chemische Reaktion freiwillig abläuft und in welchem Umfang sie abläuft sowie ob Wärme frei wird oder aufzuwenden ist

→ Chemische Thermodynamik und Massenwirkungsgesetz

- Keine Auskunft über die Geschwindigkeit der Reaktion

→ Reaktionskinetik

- keine Aussage darüber, wie die einzelnen mechanistischen Schritte der chemischen Reaktion aussehen

→ Reaktionsmechanismen

2.3 Chemische Thermodynamik, Thermochemie

- Thermochemie befasst sich mit den Energiebeträgen, die in Form von Wärme bei chemischen Prozessen aufgenommen oder abgegeben werden
- Kenntnis der Thermodynamik einer chemischen Reaktion ist wichtig, um Kosten zu sparen bzw. fehlgeleitete Reaktionen (Explosionen, Verpuffungen, Verbrennungen usw.) zu verhindern
- In der Praxis werden die meisten Reaktionen in offenen Gefäßen bzw. unter Atmosphärendruck, d. h. bei konstantem Druck, durchgeführt

System und Umgebung

- um Energieänderungen bei chemischen Reaktionen zu diskutieren, muss man zwischen dem System und seiner Umgebung zu unterscheiden:

System = begrenzter Ausschnitt des Raumes, z.B. der Inhalt eines Reagenzglases bzw. einer Destillationsanlage oder eines Reaktors

verbleibender Rest ist die **Umgebung**

Isoliertes, geschlossenes und offenes System



Reaktionsenthalpie ΔH_R

Definition:

Die bei einer chemischen Reaktion unter konstantem Druck abgegebene oder aufgenommene (=zwischen System und Umgebung ausgetauschte) Wärmemenge heißt

Reaktionsenthalpie ΔH_R (*griech.*: thalpos = Wärme)

H ist das Zeichen für die Enthalpie

- H steht für Heat, Δ bedeutet, dass es sich um die Differenz $H_{\text{(Endzustand)}} - H_{\text{(Ausgangszustand)}}$ des Reaktionssystems handelt, Index R steht für Reaktion
- **ΔH_R** hängt von der Menge der reagierenden Stoffe ab und wird i. a. auf den molaren Formelumsatz bezogen
(Einheit= kJ pro Mol Formelumsatz (kJ/mol))

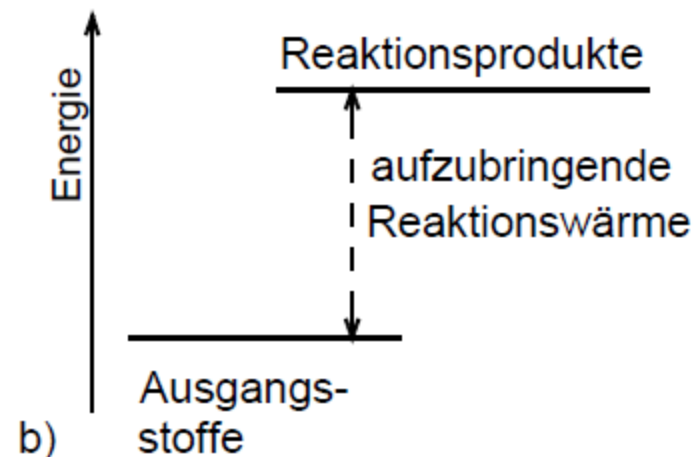
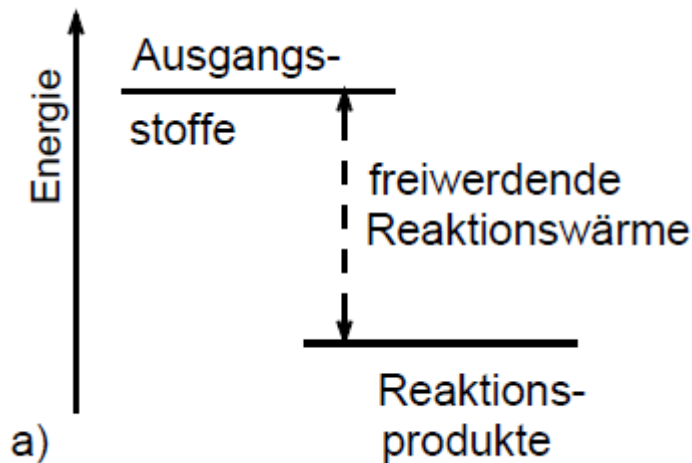
Exotherme und endotherme Reaktionen

- a) Reaktionen bei konstantem Druck, bei denen vom System Wärme an die Umgebung freigesetzt wird, heißen

exotherm $\Delta H_R < 0$

- b) Reaktionen bei konstantem Druck, bei denen vom System Wärme aus der Umgebung aufgenommen wird, heißen

endotherm: $\Delta H_R > 0$



Standardverbrennungsenthalpie $\Delta_c H^0$

Standardbedingungen: 1 bar, meist 25 °C (298 K)

Definition: Wärmemenge, die bei konstantem Druck bei der Verbrennung von 1 mol eine Substanz unter Standardbedingungen frei wird. Alle Edukte und Produkte liegen in der unter Standardbedingungen stabilsten Form vor.

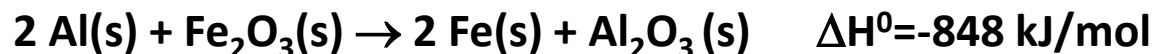
„c“: Combustion.

Bedeutung der Reaktionsenthalpie in der chemischen Reaktionstechnik

- Kenntnis der Reaktionsenthalpie ist für den Ablauf chemischer Reaktionen, insbesondere bei technischen Prozessen, besonders wichtig, Grund: erforderliche Ab- und Zuführung von Wärme muss berechnet werden
- Oft werden in der Technik chemische Reaktionen nur mit dem Ziel der Wärmegewinnung durchgeführt, z.B. Verbrennung fossiler Brennstoffe oder Holz zur Energiegewinnung.

Thermochemische Reaktionsgleichung

- massenbilanzierten Reaktionsgleichung mit Angabe des zugehörigen ΔH -Wertes, in der Regel unter Standardbedingungen (1 bar Druck, und i. d. R. 0 °C, symbolisiert durch „⁰“). Einheit ist **kJ/mol**.
- angegeben werden sollte außerdem der Aggregatzustand aller Reaktionspartner: (s): fest, (l) flüssig, (g) gasförmig
- **Beispiel:** Thermit-Reaktion (beim Aluminothermischen Schweißen):



- Reaktionsenthalpien können entweder durch sog. **kalorimetrische Messungen** bestimmt werden, oder sie können aus sog. **Standardbildungsenthalpien ΔH_f^0** , die **Tabellenwerken*** zu entnehmen sind, berechnet werden.

* z. B.: <https://webbook.nist.gov/chemistry/>

Richtung chemischer Reaktionen: Chemisches Gleichgewicht und Massenwirkungsgesetz



$$K = \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b}$$

K = Gleichgewichtskonstante

[] = *in Lösung*: Konzentration im Gleichgewicht (in mol l⁻¹),
für Gase: Partialdrücke im Gleichgewicht (in bar)

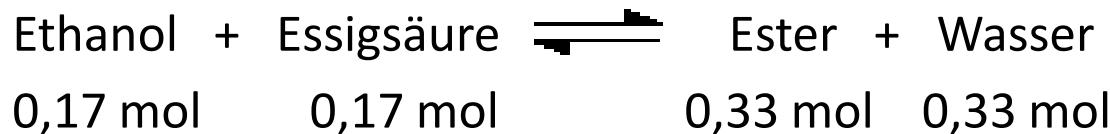
K ≈ 1 : Edukt-Konzentration = Produkt-Konzentration

K << 1: hauptsächlich Edukte im Gleichgewicht

K >> 1: hauptsächlich Produkte im Gleichgewicht

Rechenbeispiel zum Chemischen Gleichgewicht

Man gibt 0,5 mol Essigsäure und 0,5 mol Ethanol in ein Reaktionsgefäß. Es setzt eine sog. Veresterung ein, bei der die beiden Edukte unter Wasserabspaltung einen Ester bilden. Nach einer bestimmten Zeit hat sich bei Zimmertemperatur folgendes Gleichgewicht eingestellt:



Die Gleichgewichtskonstante berechnet sich dann so:

$$K = \frac{[\text{Ester}] \cdot [\text{Wasser}]}{[\text{Ethanol}] \cdot [\text{Essigsäure}]} = \frac{[0,33 \text{ mol/L}] \cdot [0,33 \text{ mol/L}]}{[0,17 \text{ mol/L}] \cdot [0,17 \text{ mol/L}]} = 3,77$$

Beispiele für Größenordnungen von K

- $K \gg 1$: (Zähler groß, Nenner klein) Gleichgewicht liegt nahezu vollständig auf der Seite der Produkte; Edukte reagieren fast vollständig zu den Produkten
(Hinweis: abgesehen von kinetischen Hemmungen)
- $K \ll 1$: Zähler klein, Nenner groß Reaktion läuft praktisch nicht ab, es liegen praktisch nur die Edukte vor
- $K \approx 1$: (Zähler und Nenner etwa gleich) Reaktion läuft ab, Edukte und Produkte liegen in der Reaktionsmischung vor.

Verschiebung des Gleichgewichtes bei Änderung der Reaktionsbedingungen:

Das Prinzip des Kleinsten Zwangs

(Prinzip von Le Chatelier, 1884)

Übt man auf ein chemisches System im Gleichgewicht einen Zwang aus, so reagiert das System so, dass es dem Zwang ausweicht

"Zwänge" sind Änderungen von: Stoffkonzentration, Druck oder Temperatur

Übung

Wie kann das Gleichgewicht der Ammoniaksynthese nach rechts verschoben werden, d.h., wie kann eine höhere Konzentration an Produkt erhalten werden?

Stellen Sie dazu zunächst das Massenwirkungsgesetz auf.



Massenwirkungsgesetz Ammoniaksynthese

$$K = \frac{[NH_3]^2}{[N_2] \cdot [H_2]^3}$$

Massenwirkungsgesetz

Massenwirkungsgesetz Ammoniaksynthese

$$K = \frac{[NH_3]^2}{[N_2] \cdot [H_2]^3}$$

Massenwirkungsgesetz

[Edukt] $\nearrow$
[Produkt] $\searrow$

P $\nearrow$
T $\searrow$

2.4 Chemische Reaktionskinetik

- Befasst sich mit dem zeitlichen Verlauf chemischer Reaktionen
- wenn eine schnelle Reaktion vorliegt, setzt sich pro Zeiteinheit mehr Stoff um, beispielsweise zu einem gewünschten Endprodukt, als bei einer langsamen Reaktion
- Wichtiger reaktionstechnischer Begriff ist die **spezifische Produktleistung**: gibt an, welche Menge oder Masse eines bestimmten Produkts pro Zeiteinheit in einem Reaktionsraum, also pro Reaktorvolumen, gewonnen werden kann (z.B. Tonnen pro Jahr = Jato je m³ Reaktor)

Reaktionsgeschwindigkeit I

Reaktionsgeschwindigkeit = zeitliche Änderung der Konzentration eines Stoffes, der durch die betreffende Reaktion verbraucht (Edukte) oder erzeugt wird (Produkte)

Durchschnittsgeschwindigkeit:

$$\bar{v} = -\frac{\Delta c(\text{Edukte})}{\Delta t} = \frac{\Delta c(\text{Produkte})}{\Delta t}$$

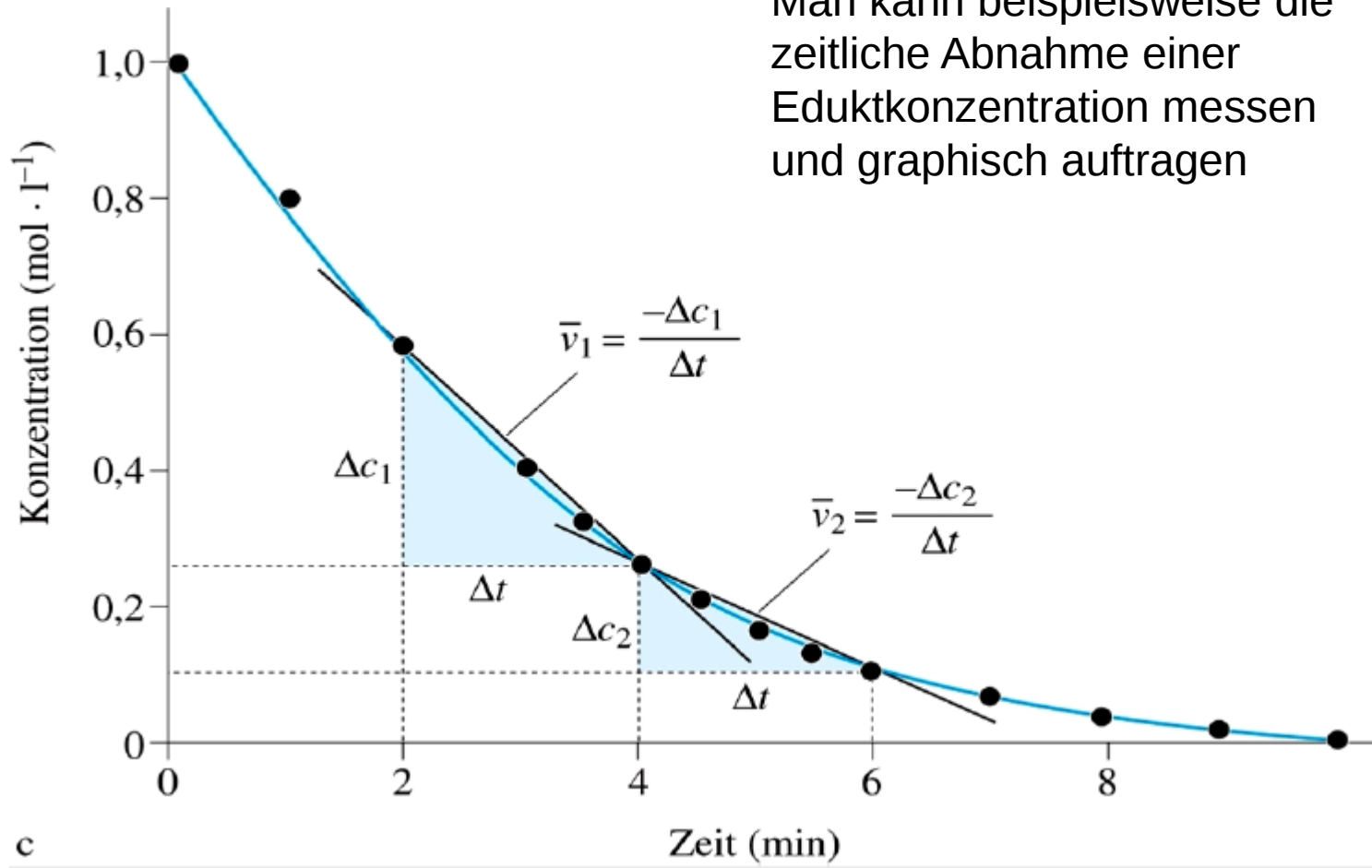
Momentangeschwindigkeit:

$$v = -\frac{dc(\text{Edukte})}{dt} = \frac{dc(\text{Produkte})}{dt}$$

c = Konzentration in mol pro Liter

Reaktionsgeschwindigkeit II

Man kann beispielsweise die zeitliche Abnahme einer Eduktkonzentration messen und graphisch auftragen



Reaktionsgeschwindigkeit III

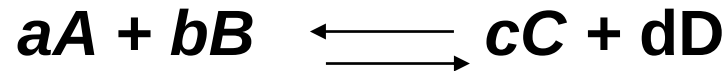
Die **Geschwindigkeit v** einer chemischen Reaktion hängt von den **Konzentrationen**, dem **Druck** und der **Temperatur** ab.

Je **höher** die **Anfangskonzentrationen bzw. bei Gasen die Drücke** sind, desto **schneller** läuft eine Reaktion ab:

$$v = k \cdot [A]^n \cdot [B]^m \quad \text{mit } k = \text{Geschwindigkeitskonstante}$$

Exponenten n , m : **Reaktionsordnung** bzgl. A bzw. B

Die Reaktionsgeschwindigkeit IV



Reaktionsgeschwindigkeit v kann entweder als Verbrauchsgeschwindigkeit der Edukte oder als Produktionsgeschwindigkeit der Produkte ausgedrückt werden:

$$v = \frac{1}{c} \frac{d[C]}{dt} = \frac{1}{d} \frac{d[D]}{dt} = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{d[B]}{dt}$$

Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit I

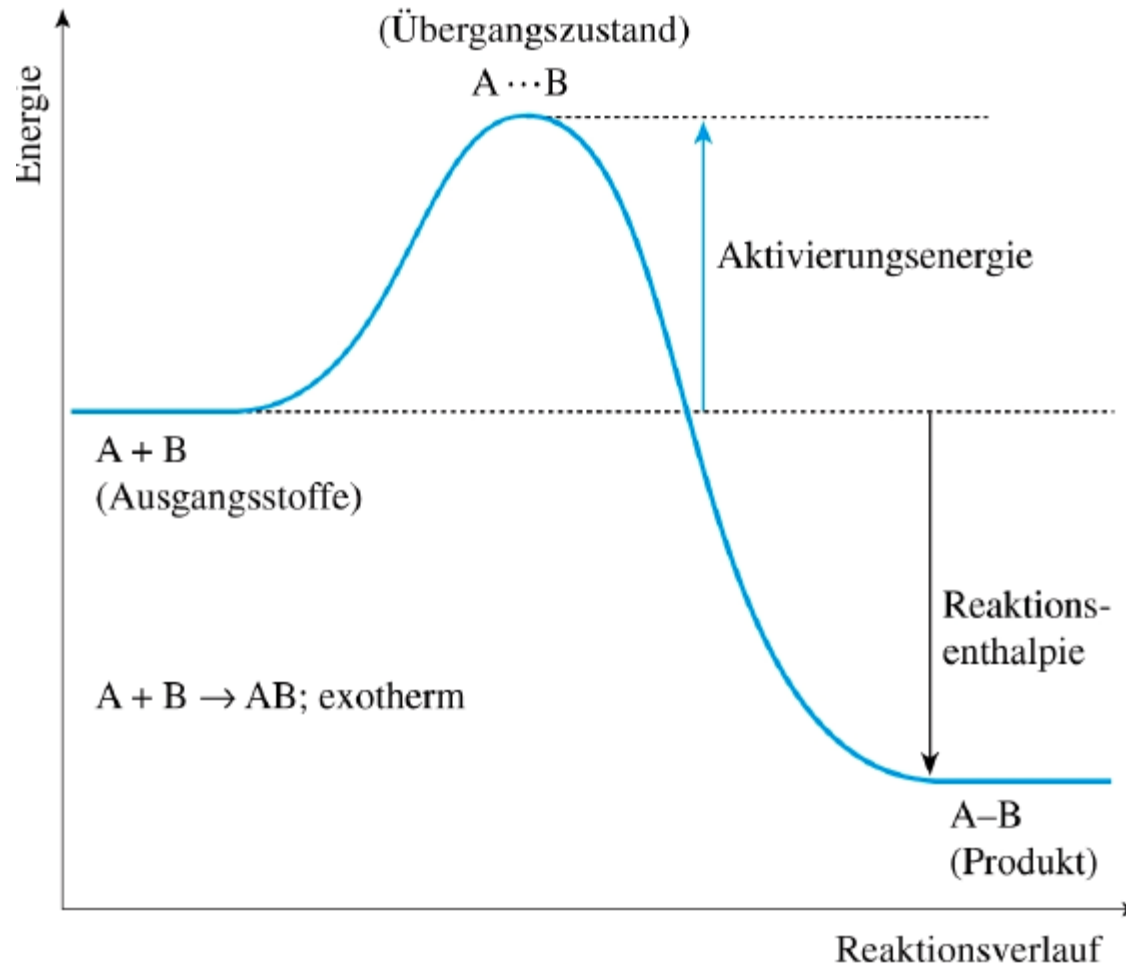
- je **höher** die Temperatur, desto **schneller** verläuft eine Reaktion.
 $v=f(T)$. Frage: Ausnahmen?
- Faustregel: **RGT-Regel**: Temperaturerhöhung um 10 °C
→ Verdopplung der Reaktionsgeschwindigkeit
- Geschwindigkeitskonstante $k=f(T)$, quantitativ ausgedrückt mit der **Arrhenius-Gleichung**:

$$k = A \cdot \exp\left\{-\frac{E_a}{RT}\right\}$$

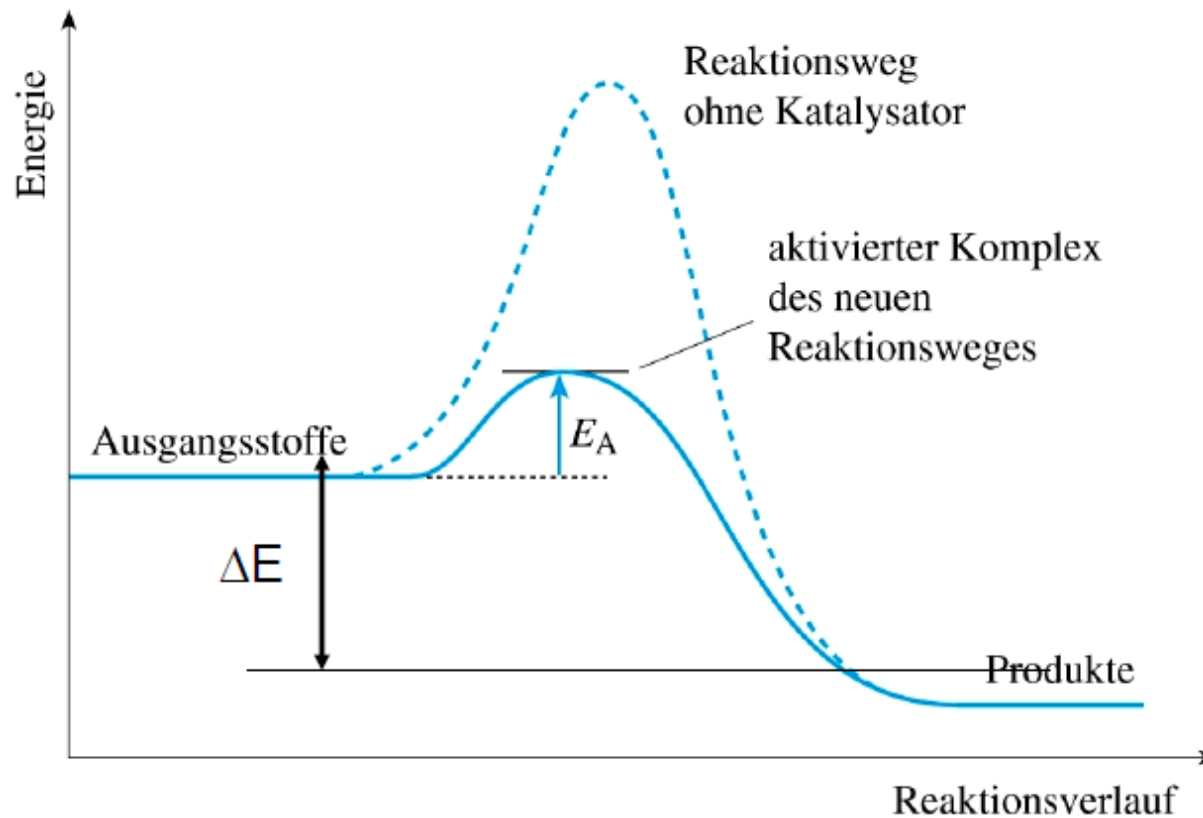
A: Frequenzfaktor

E_a : Aktivierungsenergie

Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit II



Katalyse



Diskutieren Sie die Unterschiede!

Homogene und heterogene Katalyse

Homogene Katalyse

Katalysator liegt in der gleichen Phase vor wie die Reaktanden (meist in flüssiger oder gasförmiger Phase)

Nachteil: schwierige Abtrennung des Katalysators von Produkten
z.B. **Enzyme**

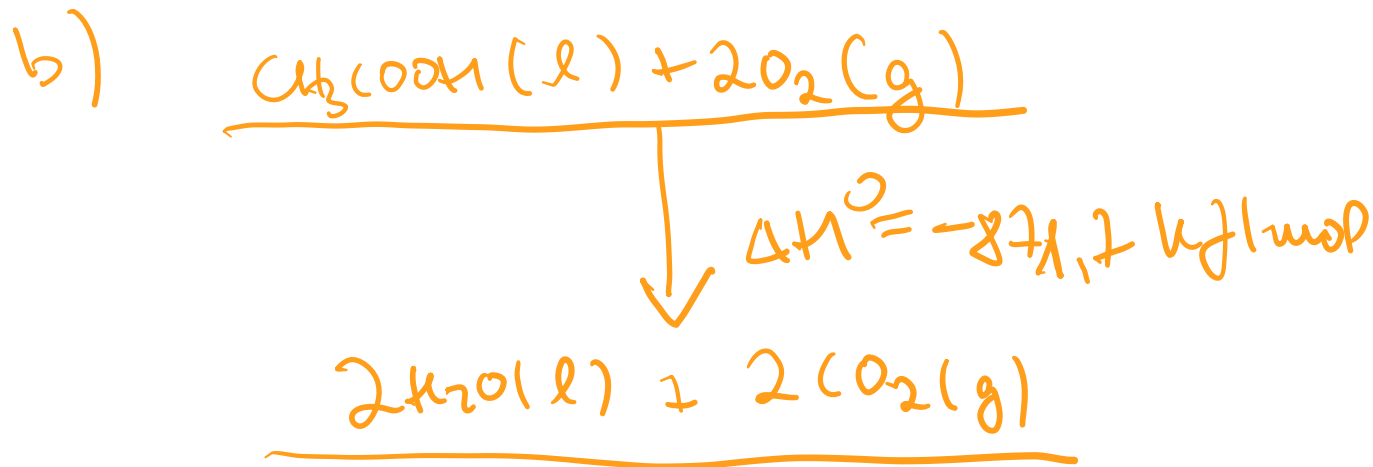
Heterogene Katalyse

Reaktanden und Katalysator liegen in verschiedenen Phasen vor (meist ist Katalysator ein Feststoff, Reaktanden sind während der Umsetzung chemisch an den Katalysator gebunden)

industriell sehr wichtig; z.B. Abgaskatalysator, Öltraffinerie

Übungsaufgaben Chemische Thermodynamik und Reaktionskinetik

- 1) Bei der vollständigen Verbrennung von Essigsäure $\text{CH}_3\text{COOH (l)}$ zu Wasser und Kohlendioxid bei konstantem Druck entstehen 871,7 kJ Wärme pro Mol Essigsäure.
 - a) Geben Sie die ausgeglichene thermochemische Reaktionsgleichung der Reaktion an.
 - b) Versuchen Sie, ein Enthalpiediagramm der Reaktion zu skizzieren.
 - c) Welche Energie wird bei der Verbrennung von 50 g Essigsäure frei?



c) $M(\text{Essigsäure}) = 60 \text{ g/mol}; n \text{ Essigsäure} = 0,83 \text{ mol}; \Delta H = 0,83 \text{ mol} \cdot (-871,7 \text{ kJ/mol}) = -723,5 \text{ kJ}$

2)a) Was bedeutet der Begriff „Reaktionsgeschwindigkeit“?

In welcher Einheit wird diese gewöhnlich angegeben, wenn eine Reaktion in Lösung betrachtet wird?

b) Was ist der Unterschied zwischen durchschnittlicher Geschwindigkeit und Momentangeschwindigkeit?

c) Nennen Sie drei Faktoren, welche die Geschwindigkeit einer chemischen Reaktion beeinflussen können!

d) Geben Sie ein Beispiel aus Ihrem Alltag zum Einfluss der Temperatur auf die Geschwindigkeit von Reaktionen an.