

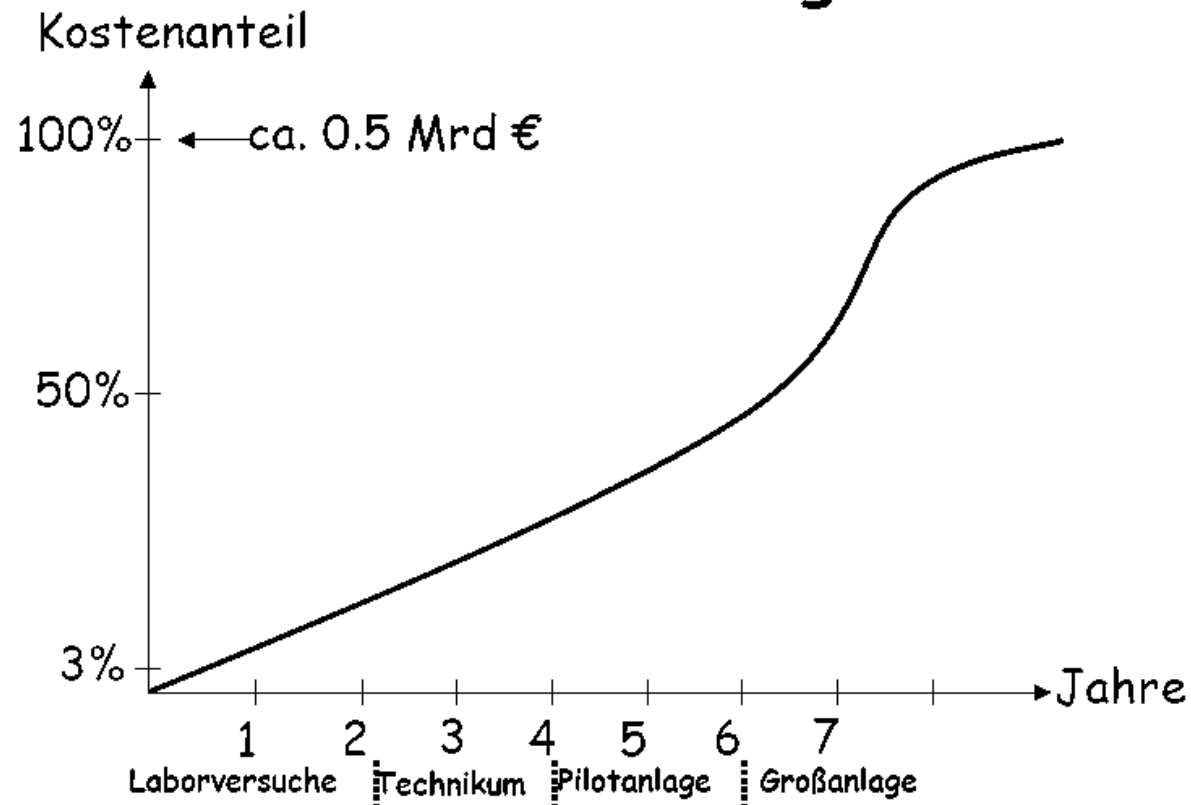
VL Technischen Chemie

„Überführung chemischer Prozesse aus dem Labor- in den Produktionsmaßstab“

Ziel:

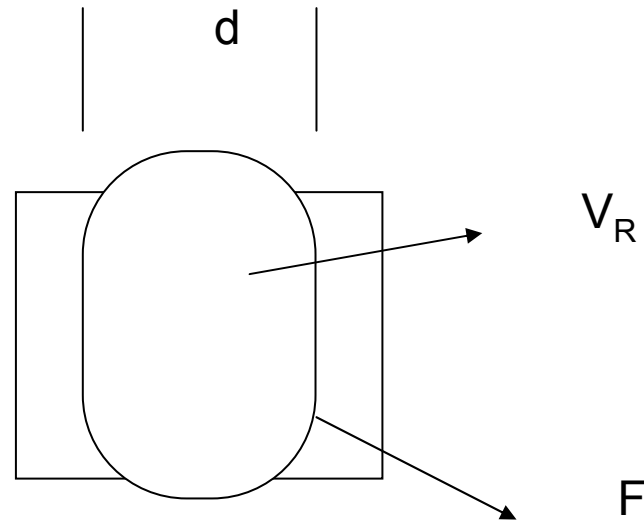
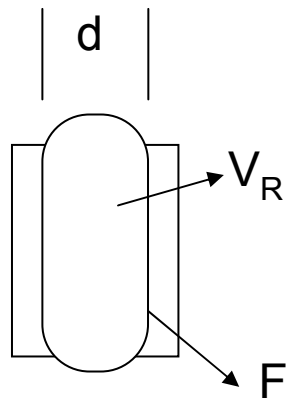
Wirtschaftliche Produktion verkäuflicher Chemikalien im technischen Maßstab unter Beachtung von Qualität und Sicherheit

Kostenentwicklung in Abhängigkeit von der Entwicklungszeit



Probleme bei der Maßstabsvergrößerung

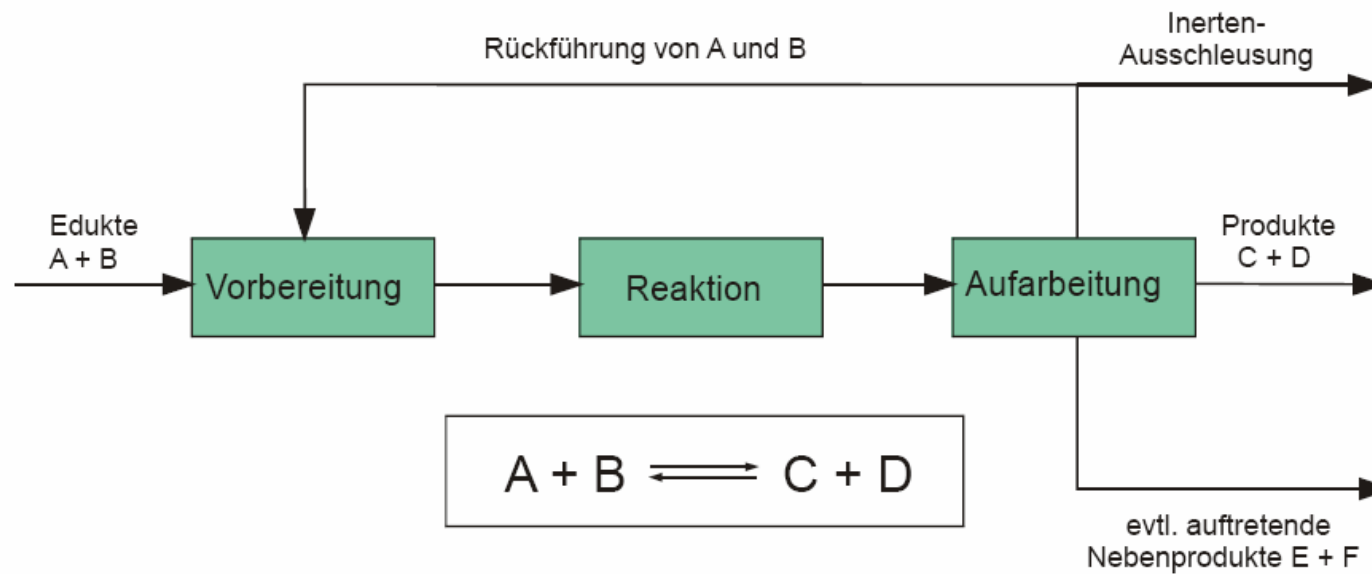
- Reaktionswärme
- Akkumulation von Nebenprodukten
- Mischungsdynamik
- Verweilzeitverteilung in Reaktoren
- Sicherheit



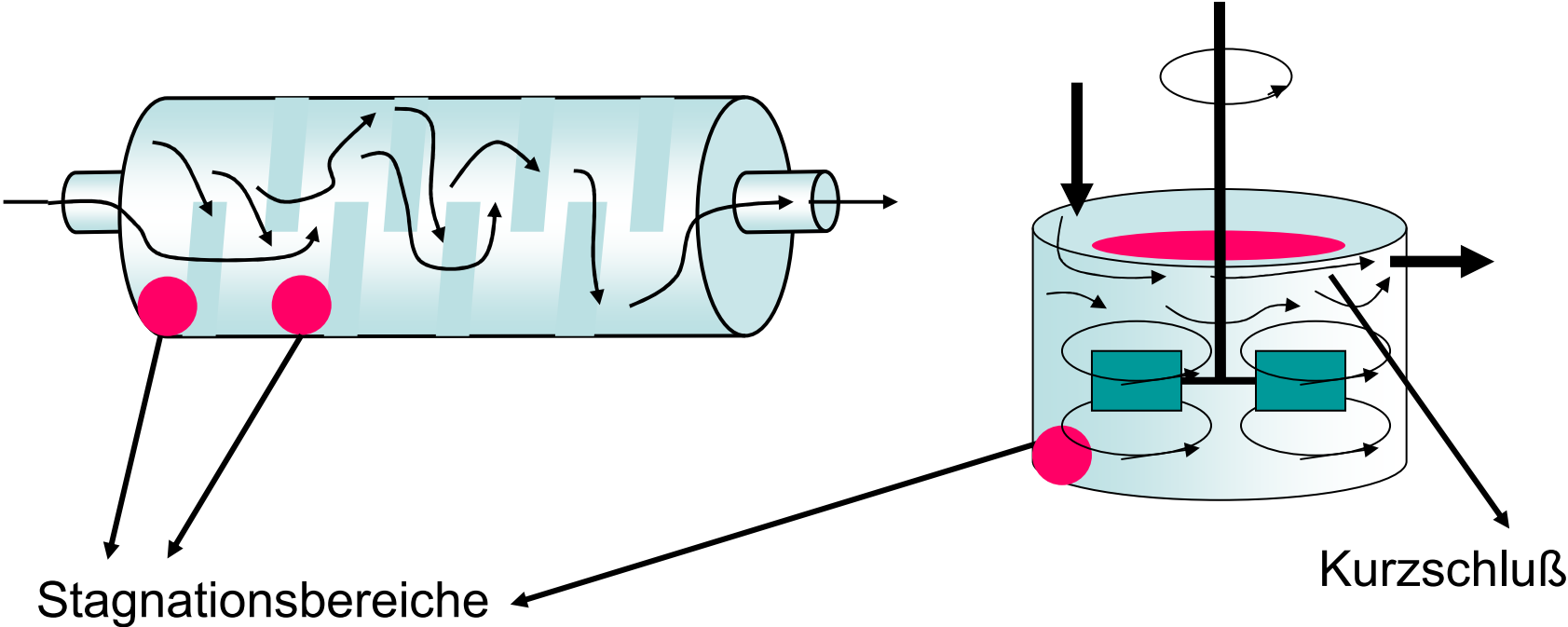
Erzeugte Wärmemenge $Q_R \sim V_R$
 Abzuführende Wärmemenge $Q_{ab} \sim F$

$$\frac{Q_R}{Q_{ab}} \sim \frac{V_R}{F} \sim d$$

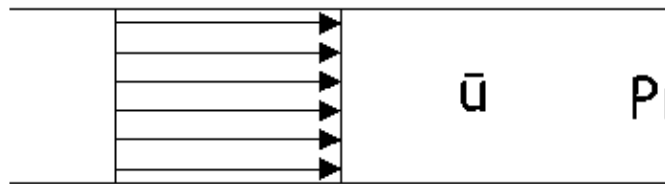
Akkumulation von Nebenprodukten



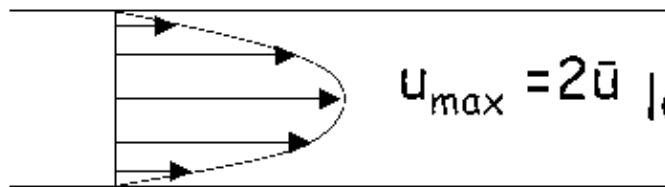
Mischungsdynamik in Abhängigkeit von Größe und Form des Reaktors



Verweilzeitverteilung in Reaktoren



\bar{u} Propfenströmung



$u_{\max} = 2\bar{u}$ laminar



Fluktuationen auf Grund
von Turbulenzen

Reynoldszahl

$$Re = uL/v$$

v...Zähigkeit

u...Geschwindigkeit

Klassifizierung chemischer Reaktionen

- **Zahl der beteiligten Phasen**
 - homogene Reaktionen
 - heterogene Reaktionen
- **Temperaturführung im Reaktor**
 - isotherme Reaktionsführung $\Delta T = 0$
 - adiabatische Reaktionsführung $\Delta Q = 0$
 - polytrope Reaktionsführung $\Delta T \neq 0, \Delta Q \neq 0$
- **Reaktionstyp**
 - einfache Reaktion
 - komplexe Reaktion
- **Reaktionsführung**
 - kontinuierlich
 - diskontinuierlich
- **Idealisierter Reaktortyp**
 - Strömungsrohr
 - Rührkessel

Definitionen

- **Reaktionsdauer t_R**
 - ist die Zeit in der die Reaktanten und Begleitstoffe am Reaktionsort reagieren.
- **Reaktorbetriebszeit t_Z**
 - Zeit, die insgesamt für die Durchführung der Reaktion benötigt wird
- **Betriebszeit t_B**
 - bei kontinuierlich durchströmten Festbettreaktoren gleich der Lebensdauer des Katalysators
- **Reaktordurchsatz**
 - die pro Zeiteinheit aus/eintretende Stoffmenge ($\text{kg}\cdot\text{h}^{-1}$) bei $F = \text{kmol h}^{-1}$; $V = \text{m}^3 \text{h}^{-1}$
- **Belastung des Reaktors**
 - Verhältnis vom Gesamtdurchsatz zum Reaktorvolumen
- **Umsatzgrad X**
 - die während der Reaktionsdauer umgesetzte Menge einer bestimmten Menge (ausgedrückt in Bruchteilen dieser Menge)

Beispiel - HCN-Produktion

Weltweite Kapazität 1.2 Mio Tonnen

Acetoncyanhydrin (→ Methylmethacrylat)

Adiponitril (→ Nylon)

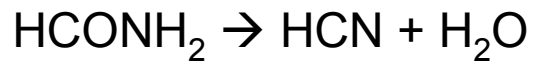
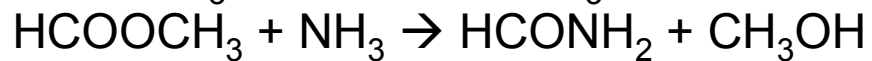
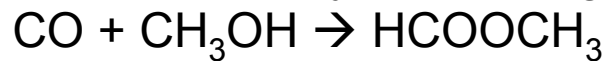
Natriumcyanid (→ Galvanotechnik, Stahlindustrie)

Methionin (→ Futterzusatz)

Cyanurchlorid (→ Pflanzenschutz, Farbstoffsektor)

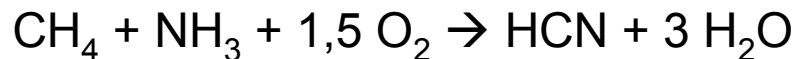
Wichtigste Herstellungsverfahren

Formamid Dehydratisierung



$$\Delta H = 75 \text{ KJ/mol HCN}$$

Andrussow Prozess



$$\Delta H = - 483 \text{ KJ / mol}$$

BMA Prozess

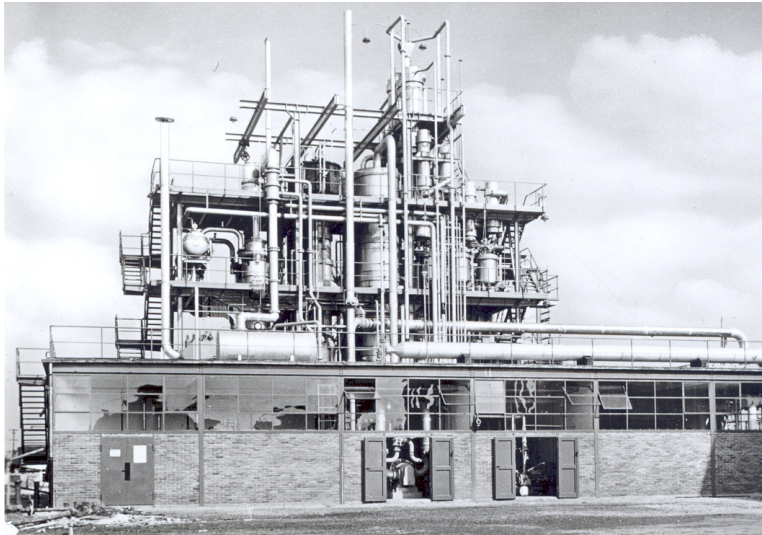


$$\Delta H = 251 \text{ KJ / mol}$$

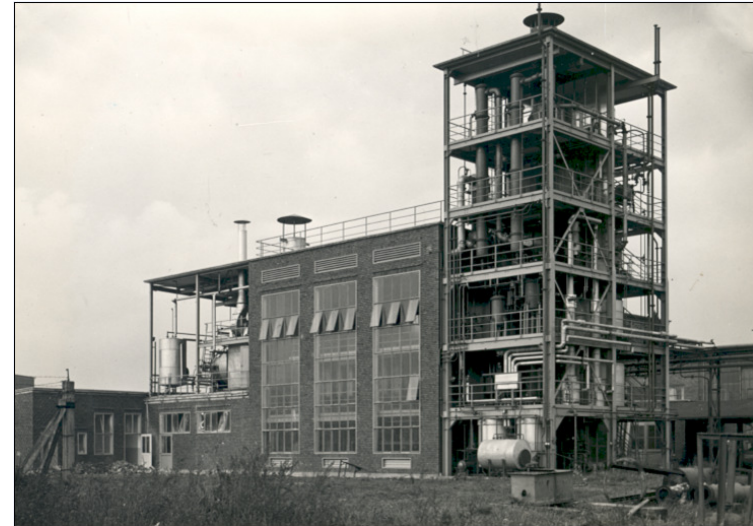
Typische Zusammensetzung der Reaktionsgase in Vol.-% auf der Basis von reinem Methan im Andrussow- und BMA-Verfahren

compound	Andrussow process	BMA process
HCN	7,0	22,9
NH ₃	1,7	2,5
CH ₄	0,2	1,7
N ₂	52,5	1,1
H₂	12,0	71,8
H ₂ O	23,0	-
CO	3,3	-
CO ₂	0,3	-

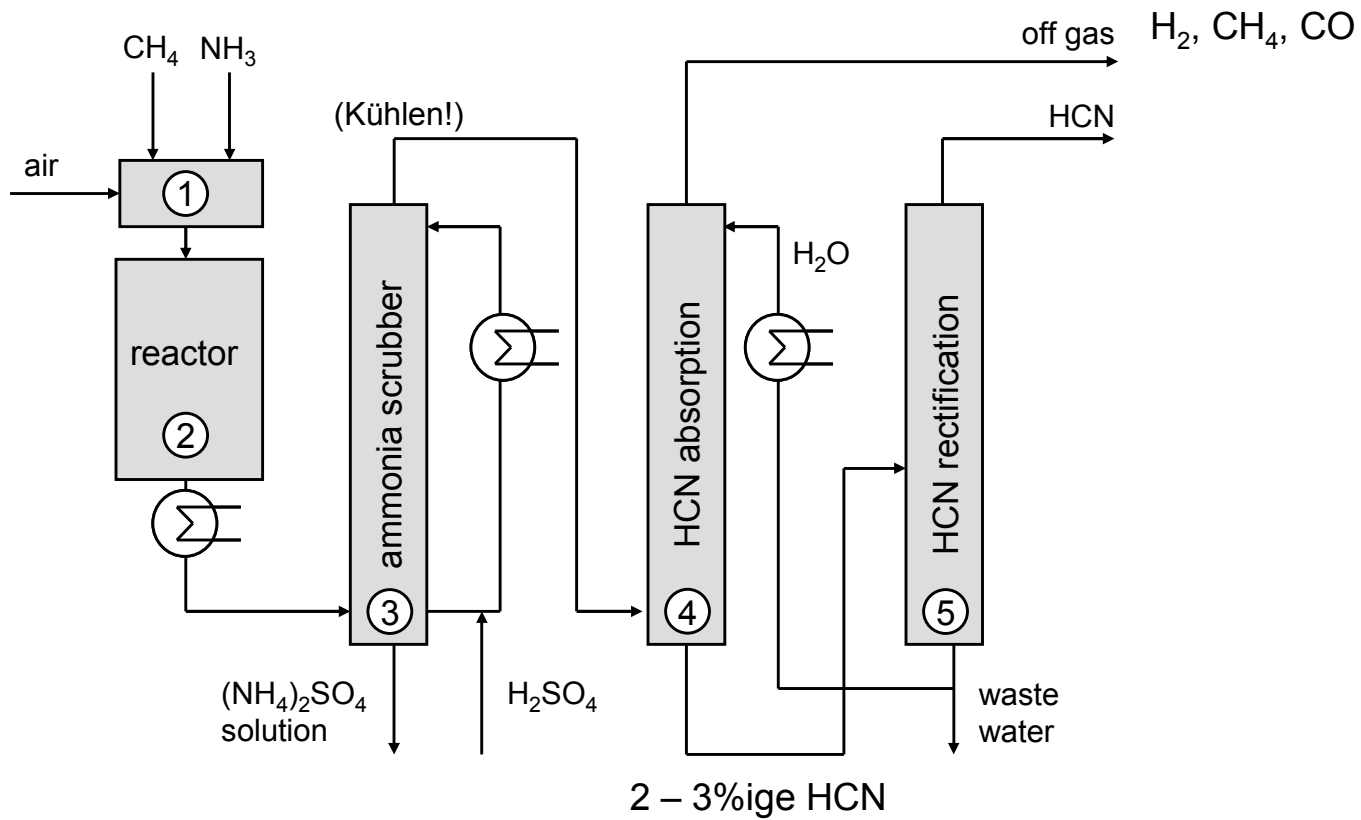
Historie



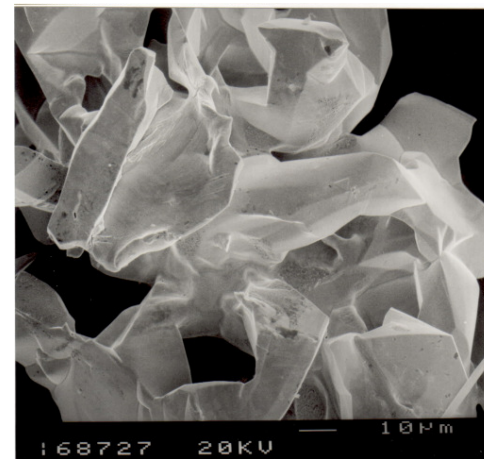
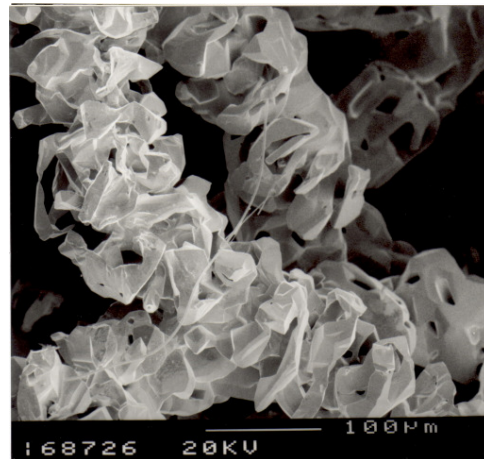
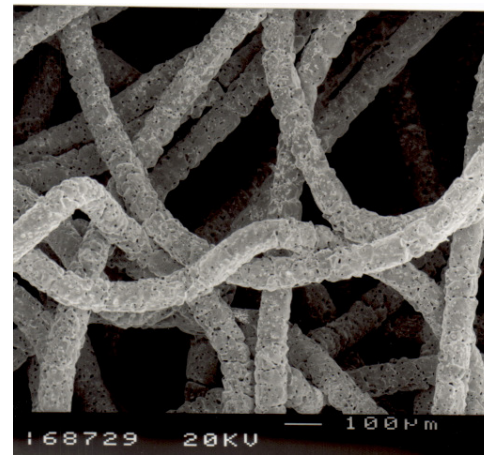
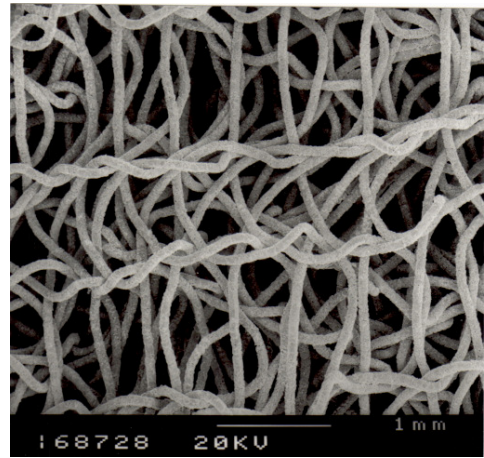
Blausäureproduktion nach
Andrussow in Worms (1955)
[library photo, courtesy of site
archives Degussa AG, Röhm
GmbH & Co.KG, Darmstadt]



BMA-Anlage in
Wesseling (1957)

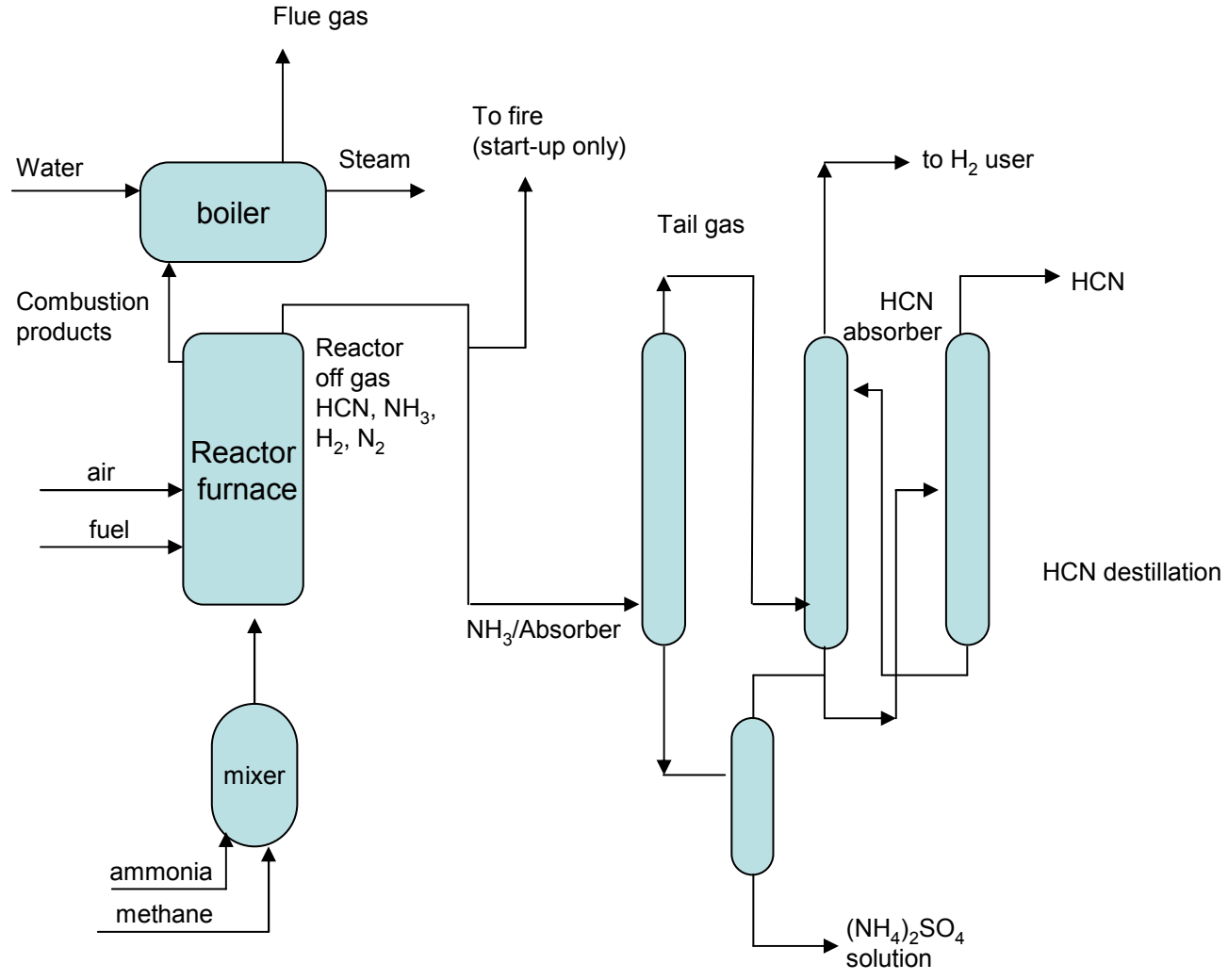


Prinzipschema einer Blausäureproduktion nach dem Andrussov-Verfahren

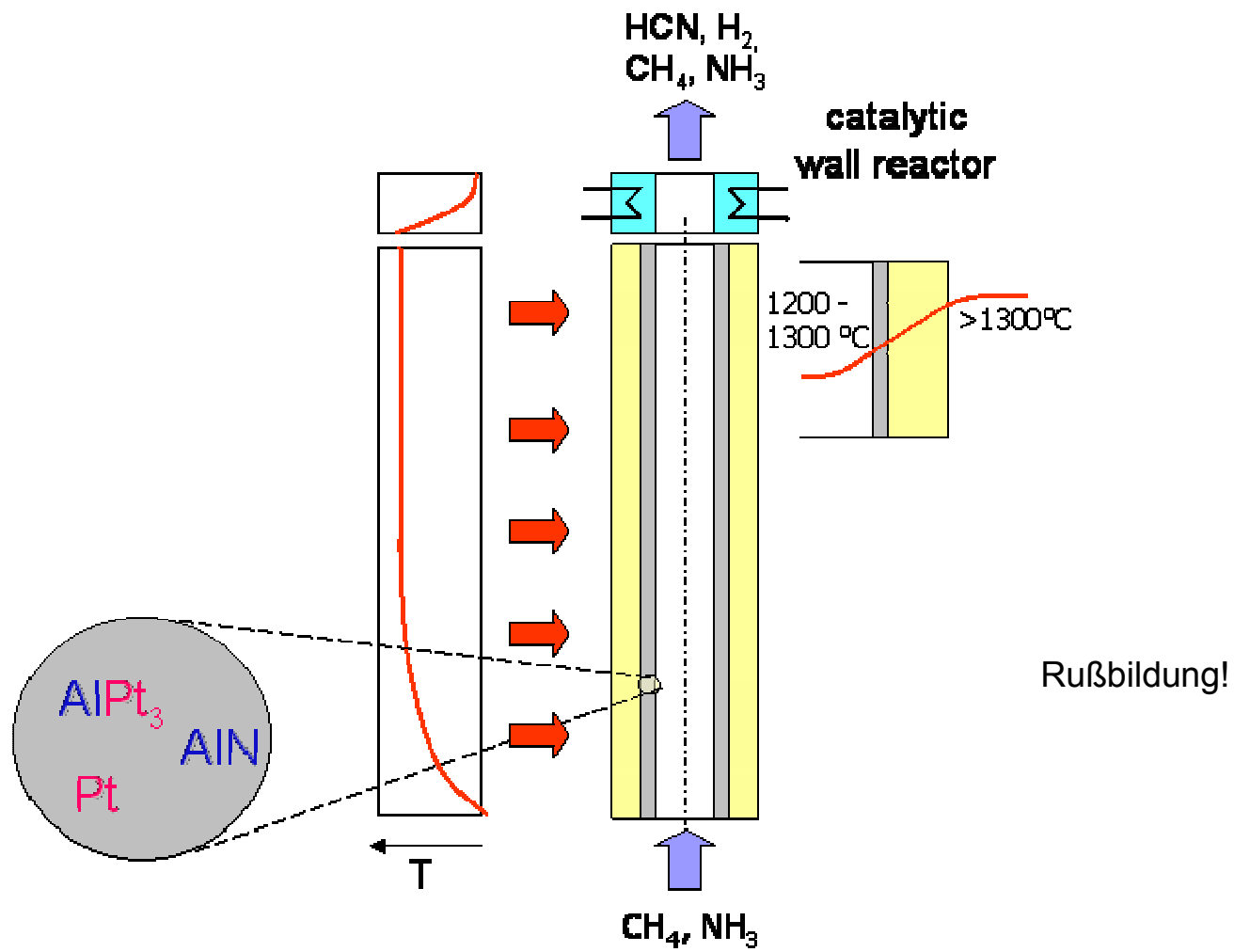


Elektronenmikroskopische Aufnahmen eines Katalysatornetzes nach Einsatz in der Andrussow-HCN-Synthese [Courtesy of Umicore AG&Co.KG, Hanau]

Prinzip-Schema BMA



BMA-Reaktor und -Katalysator



Klassifizierung chemischer Reaktionen

- **Zahl der beteiligten Phasen**
 - homogene Reaktionen
 - heterogene Reaktionen ●
- **Temperaturführung im Reaktor**
 - isotherme Reaktionsführung $\Delta T = 0$
 - adiabatische Reaktionsführung $\Delta Q = 0$
 - polytrope Reaktionsführung $\Delta T \neq 0, \Delta Q \neq 0$
- **Reaktionstyp**
 - einfache Reaktion
 - komplexe Reaktion
- **Reaktionsführung**
 - kontinuierlich ●
 - diskontinuierlich
- **Idealisierter Reaktortyp**
 - Strömungsrohr ●
 - Rührkessel

Übergeordneter Vergleich der beiden Verfahren

	Andrussow	BMA
Thermodynamik: Umsatz, Selektivität	Selektivität limitiert	Limit. von Umsatz und Selektivität
Thermodynamik: Wärmetönung	stark exotherm	stark endotherm
Kinetik: Aktivierungsenergie	sehr hoch	sehr hoch
Kinetik: Reaktionszeit	< 1 ms	Sekunden
Kinetik: Komplexität der Reaktion (Nebenprodukte)	CO, CO ₂ , NO _x	N ₂ , C _x H _y , Russ

Wie lassen sich Umsätze im Gleichgewicht berechnen?

Massenwirkungsgesetz



$$K_c = \frac{C_D^d \cdot C_E^e}{C_A^a \cdot C_B^b}$$

aus dem idealen Gasgesetz

$$pV = nRT \quad \text{oder} \quad p = \frac{n}{V} RT$$

$$K_p = \frac{p_D^d \cdot p_E^e}{p_A^a \cdot p_B^b} = K_c \cdot RT^{d+e-a-b}$$


$$\ln K_p = \sum_{i=1}^N \nu_i \ln p_i$$

$$\ln K_P = \frac{-\Delta G_R^\ominus}{RT} = \sum_{i=1}^N \nu_i \ln p_i$$



Berechnung von ΔG_R meist aus Bildungsenthalpien und –entropien der Elemente (Hess'scher Satz;):

$$\Delta H_R^\ominus = \sum_{i=1}^N \nu_i \Delta H_i^\ominus$$

$$\Delta S_R^\ominus = \sum_{i=1}^N \nu_i \Delta S_i^\ominus$$

$$\Delta G_R^\ominus = \Delta H_R^\ominus - T \Delta S_R^\ominus$$



$$\ln K_p = \frac{-\Delta G_R}{RT} = \sum_{i=1}^N \nu_i \ln p_i = \ln p(\text{HCN}) + 3 \ln p(\text{H}_2) - \ln p(\text{CH}_4) - \ln p(\text{NH}_3)$$



tabellarische
Werte für Bildungs-
enthalpien und
Entropien von CH₄,
NH₃, H₂, HCN



zunächst 4 un-
bekannte Größen

Element-Bilanz zur Substitution der unbekanntenen Stoffmengen bzw. Partialdrücke



Element	Spezies					
	Edukte		Produkte			
	$\text{CH}_{4,\text{ein}}$	$\text{NH}_{3,\text{ein}}$	$\text{CH}_{4,\text{eq}}$	$\text{NH}_{3,\text{eq}}$	HCN_{eq}	$\text{H}_{2,\text{eq}}$
C:	0 =	$1\text{CH}_{4,\text{ein}}$	- $1\text{CH}_{4,\text{eq}}$		- 1HCN_{eq}	
H:	0 =	$4\text{CH}_{4,\text{ein}} + 3\text{NH}_{3,\text{ein}}$	- $4\text{CH}_{4,\text{eq}}$	- $3\text{NH}_{3,\text{eq}}$	- 1HCN_{eq}	- $2\text{H}_{2,\text{eq}}$
N:	0 =			- $1\text{NH}_{3,\text{eq}}$	- 1HCN_{eq}	

Ergebnis der Substitution (Reduktion auf eine Unbekannte ($n(\text{NH}_3, \text{eq})$))

$$n(\text{HCN}_{\text{eq}}) = n(\text{NH}_{3, \text{ein}}) - n(\text{NH}_{3, \text{eq}})$$

$$n(\text{CH}_{4, \text{eq}}) = n(\text{CH}_{4, \text{ein}}) - n(\text{NH}_{3, \text{ein}}) + n(\text{NH}_{3, \text{eq}})$$

$$n(\text{H}_{2, \text{eq}}) = 3n(\text{NH}_{3, \text{ein}}) - 3n(\text{NH}_{3, \text{eq}})$$

Einfügen in das Massenwirkungsgesetz

$$K_{P(1)} = e^{\frac{-\Delta H_{R(1)} + T\Delta S_{R(1)}}{RT}} = \frac{p(\text{HCN}) \cdot p(\text{H}_2)^3}{p(\text{NH}_3) \cdot p(\text{CH}_4)}$$

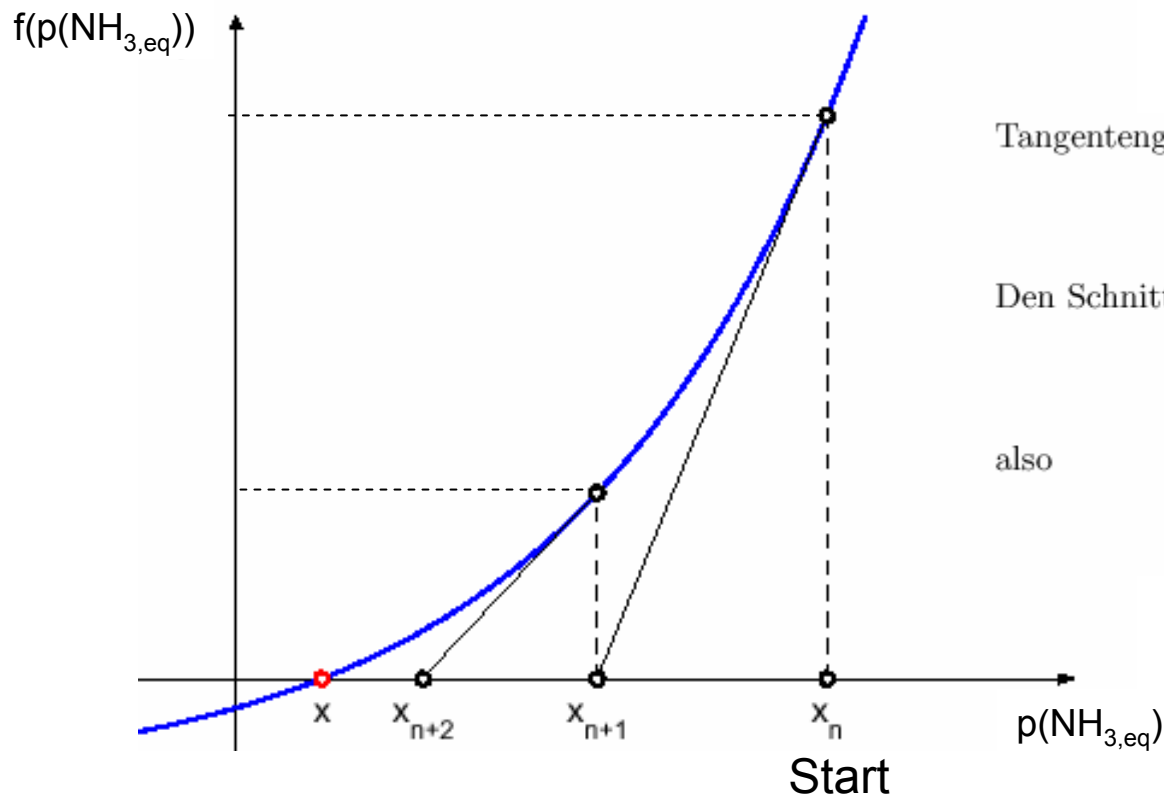
$$K_P = e^{\frac{-\Delta G_R}{RT}} = \frac{(p(\text{NH}_{3, \text{ein}}) - p(\text{NH}_{3, \text{eq}})) \cdot 3(p(\text{NH}_{3, \text{ein}}) - p(\text{NH}_{3, \text{eq}}))^3}{p(\text{NH}_{3, \text{eq}}) \cdot (p(\text{NH}_{3, \text{ein}}) - p(\text{CH}_{4, \text{ein}}) - p(\text{NH}_{3, \text{eq}}))}$$

Nichtlineare Gleichung; analytisch nicht lösbar

→ (Grafische) oder numerische Lösungsverfahren

Lösung der nichtlinearen Gleichung z. B. mittels Newton-Verfahren

$$0 = f(p(\text{NH}_{3,\text{eq}})) = K_P - \frac{(p(\text{NH}_{3,\text{ein}}) - p(\text{NH}_{3,\text{eq}})) * 3(p(\text{NH}_{3,\text{ein}} - p(\text{NH}_{3,\text{ein}}))^3}{p(\text{NH}_{3,\text{eq}}) * (p(\text{NH}_{3,\text{ein}}) - p(\text{CH}_{4,\text{ein}}) - p(\text{NH}_{3,\text{ein}}))}$$



Tangentengleichung ist

$$y = f(x_n) + f'(x_n)(x - x_n).$$

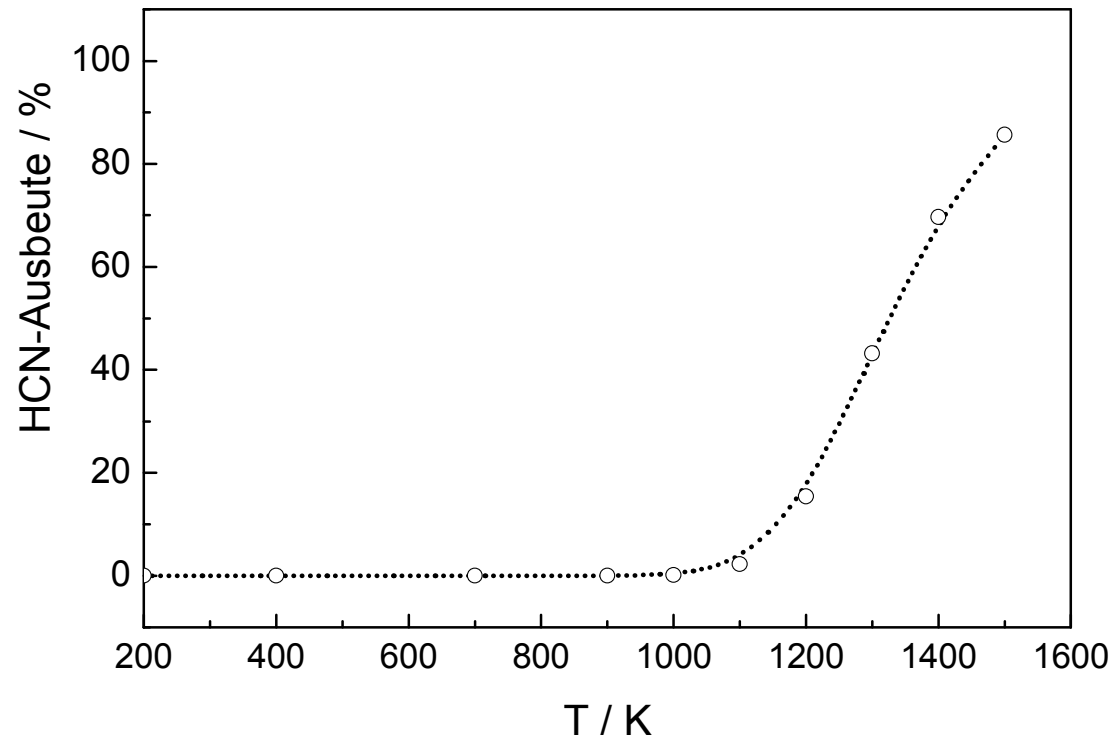
Den Schnittpunkt x_{n+1} mit der x -Achse erhält man aus

$$0 = f(x_n) + f'(x_n)(x_{n+1} - x_n),$$

also

$$x_{n+1} = x_n - \frac{f(x_n)}{f'(x_n)}$$

Ergebnis der thermodynamischen Berechnungen

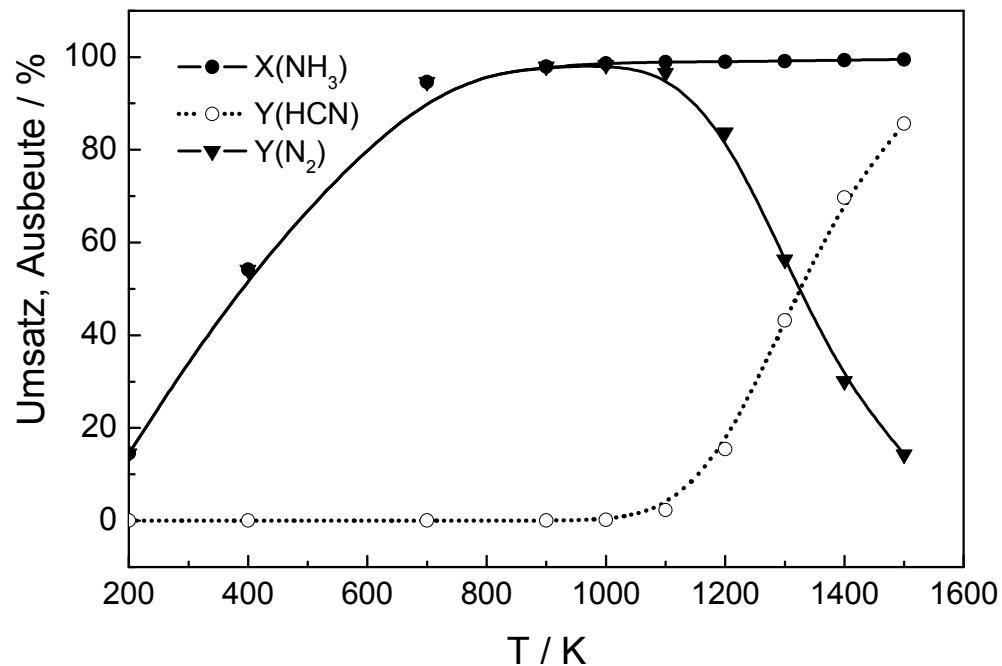
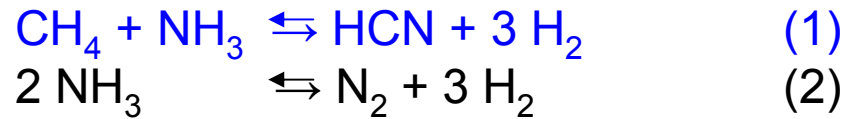


HCN-Ausbeute im thermodynamischen Gleichgewicht – Abhängigkeit der Gleichgewichtswerte von der Temperatur (Einsatzgas: 0,5 bar CH_4 + 0,5 bar NH_3)

Realität ist noch komplizierter:

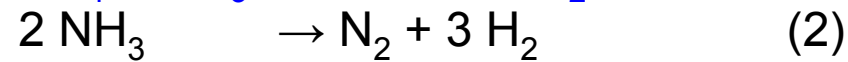
Limitierung des Umsatzes und der Selektivität im BMA-Verfahren:

→ Bestimmung von Simultangleichgewichten erforderlich



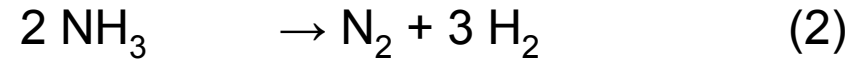
**NH₃-Umsatz, HCN- und N₂-Ausbeute im thermodynamischen Gleichgewicht –
Abhängigkeit der Gleichgewichtswerte von der Temperatur (Einsatzgas: 0,5
bar CH₄ + 0,5 bar NH₃)**

Berechnung von Simultangleichgewichten




$$K_{P(1)} = e^{\frac{-\Delta H_{R(1)} + T\Delta S_{R(1)}}{RT}} = \frac{p(\text{HCN}) \cdot p(\text{H}_2)^3}{p(\text{NH}_3) \cdot p(\text{CH}_4)}$$

$$K_{P(2)} = e^{\frac{-\Delta H_{R(2)} + T\Delta S_{R(2)}}{RT}} = \frac{p(\text{N}_2)^{0,5} \cdot p(\text{H}_2)^3}{p(\text{NH}_3) \cdot p(\text{CH}_4)}$$



	Spezies				
		Edukte	Produkte		
		$\text{NH}_{3,\text{ein}}$	$\text{NH}_{3,\text{eq}}$	$\text{N}_{2,\text{eq}}$	$\text{H}_{2,\text{eq}}$
H:	$0 =$	$3\text{NH}_{3,\text{ein}}$	$- 3\text{NH}_{3,\text{eq}}$		$- 2\text{H}_{2,\text{eq}}$
N:	$0 =$	$+1\text{NH}_{3,\text{ein}}$	$- 1\text{NH}_{3,\text{eq}}$	$- 2\text{N}_{2,\text{eq}}$	



$$n(\text{H}_{2,\text{eq}}) = 3n(\text{N}_{2,\text{eq}})$$

$$n(\text{NH}_{3,\text{eq}}) = n(\text{NH}_{3,\text{ein}}) - 2n(\text{N}_{2,\text{eq}})$$

$$K_{P(1)} = e^{\frac{-\Delta G_R}{RT}} = \frac{(p(NH_{3,eq}) - p(NH_{3,ein})) * 3(p(NH_{3,ein}) - p(NH_{3,eq}))^3}{p(NH_{3,eq}) * (p(NH_{3,ein}) - p(CH_{4,ein}) - p(NH_{3,ein}))}$$

$$K_{P(2)} = e^{\frac{-\Delta G_{R(2)}}{RT}} = \frac{p(N_{3,ein})^4}{(p(NH_{3,ein}) - 2p(N_{2,aus}))^2}$$

System nichtlinearer Gleichungen; analytisch nicht lösbar

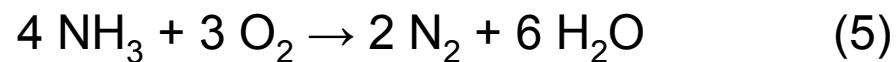
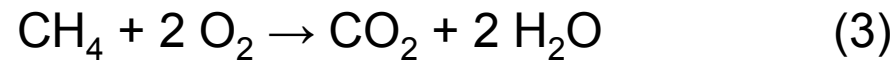
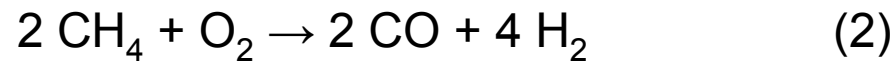
→ numerische Lösungsverfahren

Übergeordneter Vergleich der beiden Verfahren

	Andrussow	BMA
Thermodynamik	Selektivität limitiert	Limit. von Umsatz / und Selektivität
Wärmetönung	stark exotherm	stark endotherm
Aktivierungsenergie	sehr hoch	sehr hoch
Reaktionszeit (Kinetik)	< 1 ms	Sekunden
Komplexität der Reaktion (Nebenprodukte)	CO, CO ₂ , NO _x	C _x H _y , Russ

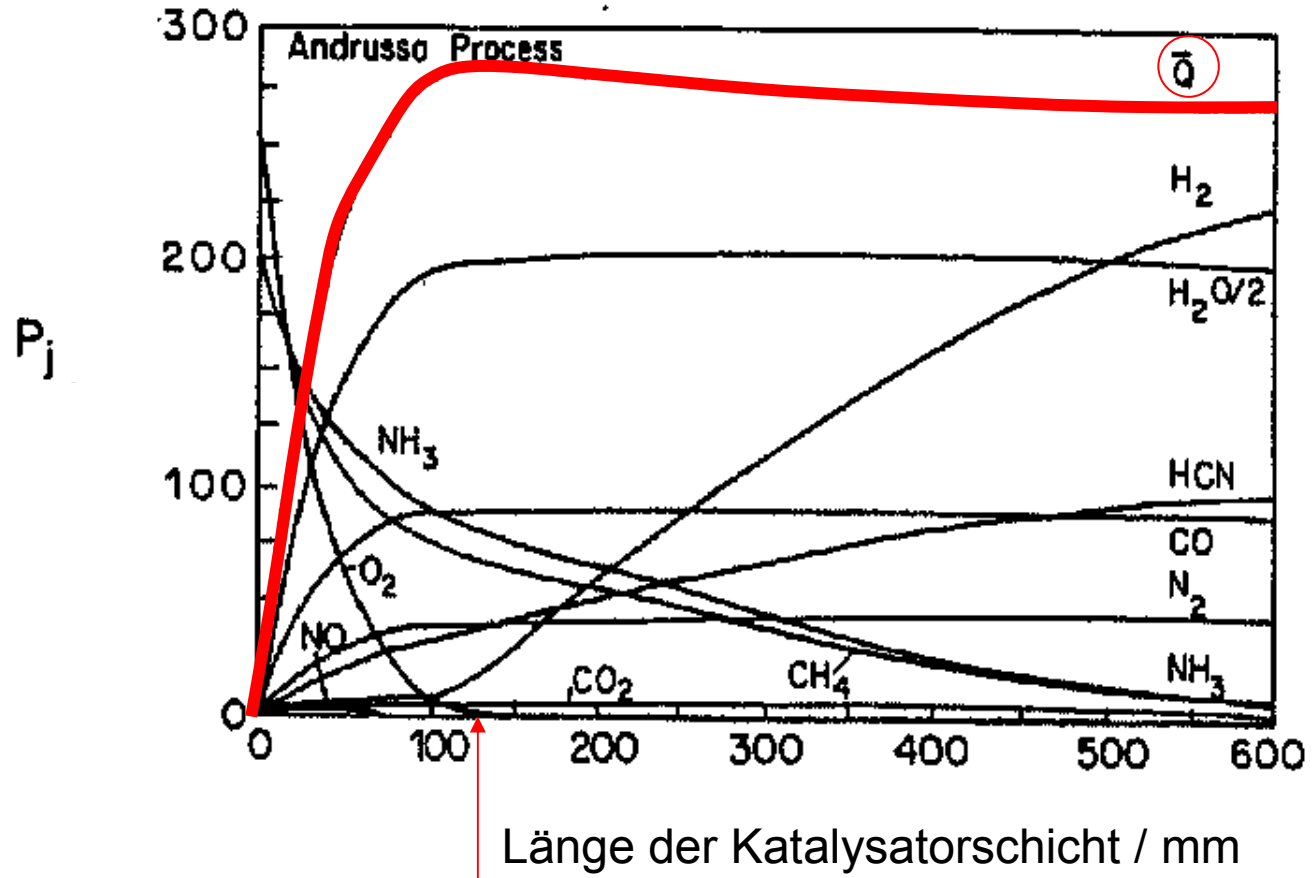
Andrussow-Verfahren:

HCN-Ausbeute wird erst signifikant, wenn Sauerstoff weitgehend vollständig verbraucht ist (Überschuß von NH₃ und CH₄ erforderlich)



$$\Delta H = - 483 \text{ KJ / mol}$$

T = 1400 K

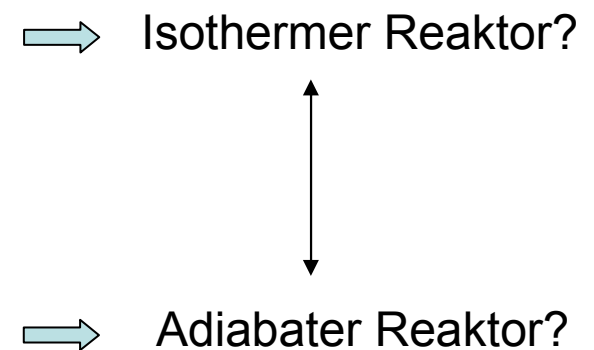


- Temperaturverlaufs im Reaktor beeinflusst den Reaktionsverlauf
- Voraussage der Wärmenstehung erforderlich für Auslegung, des Reaktors, von Wärmetauschern, für die Materialauswahl ...

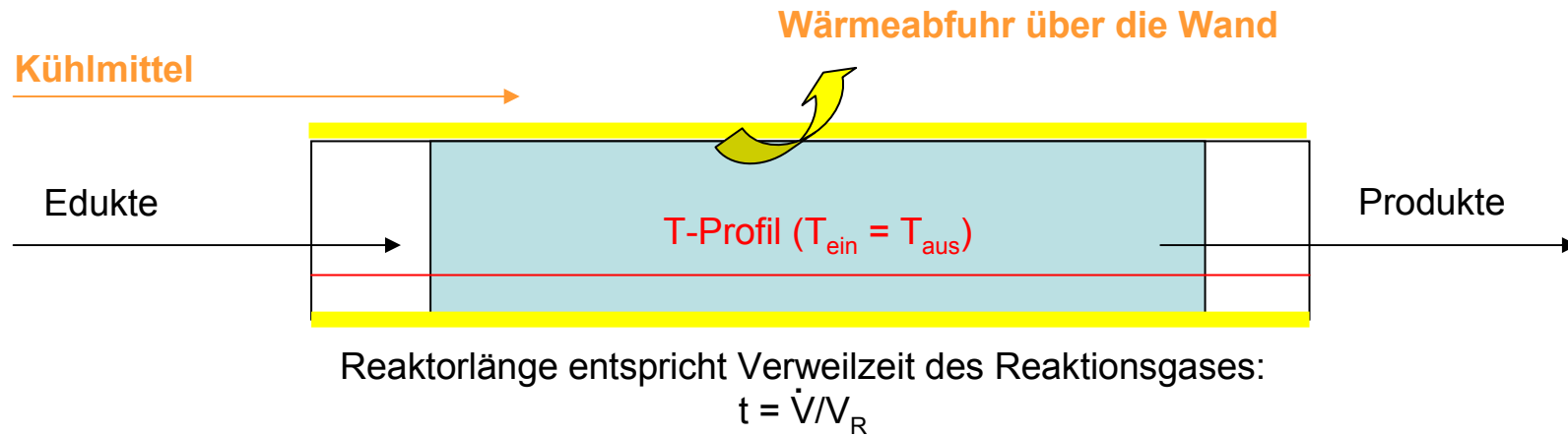
Wie viel Wärme entsteht bzw. wird verbraucht?

Wie schnell entsteht die Wärme?

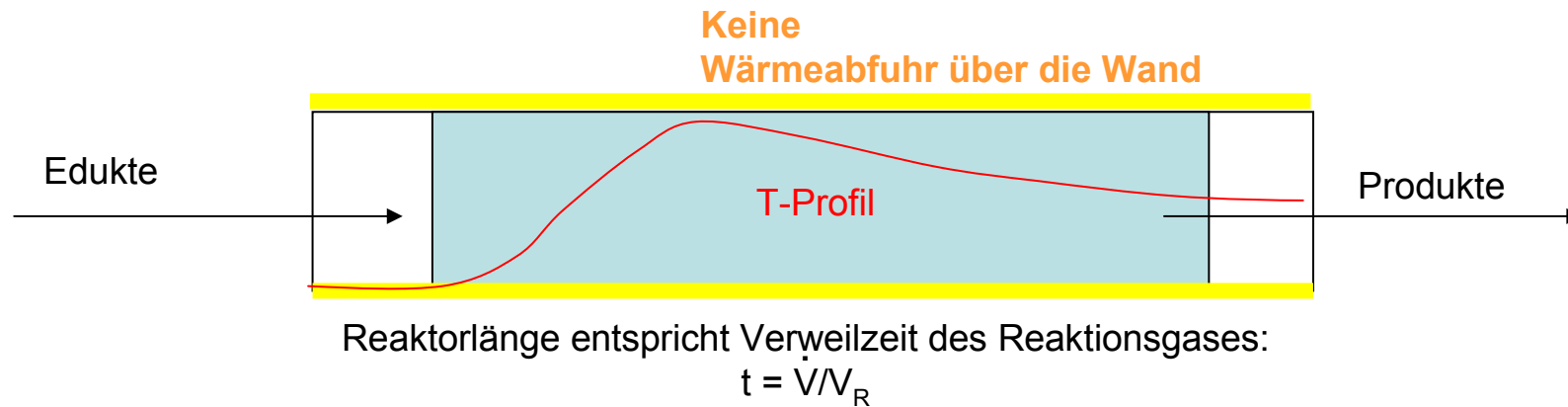
Wie kann Wärme gezielt im Reaktor gehalten werden?



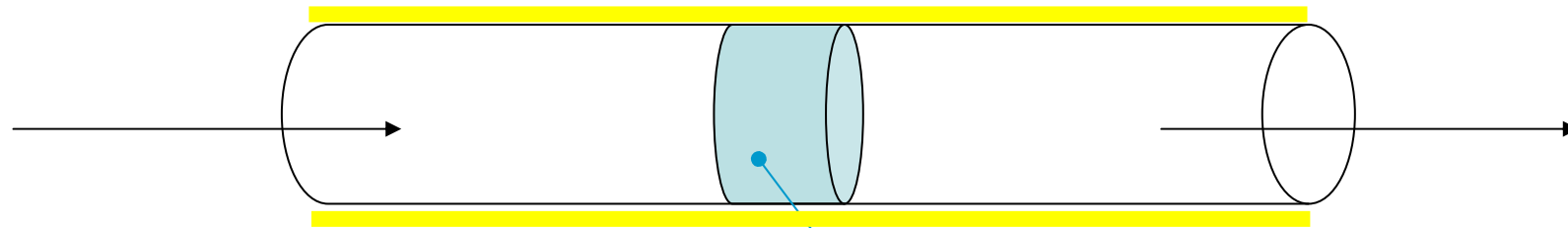
Isothermer Strömungsrohrreaktor



Adiabater Strömungsrohrreaktor



Wärmebilanz



Volumenelement
des Reaktors

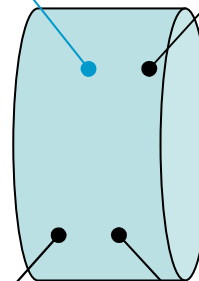
Wärme
wird über die
Reaktorwand
ausgetauscht

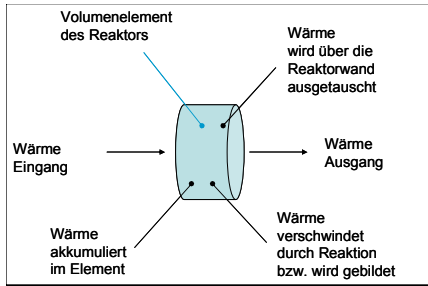
Wärme
Eingang

Wärme
Ausgang

Wärme
akkumuliert
im Element

Wärme
verschwindet
durch Reaktion
bzw. wird gebildet

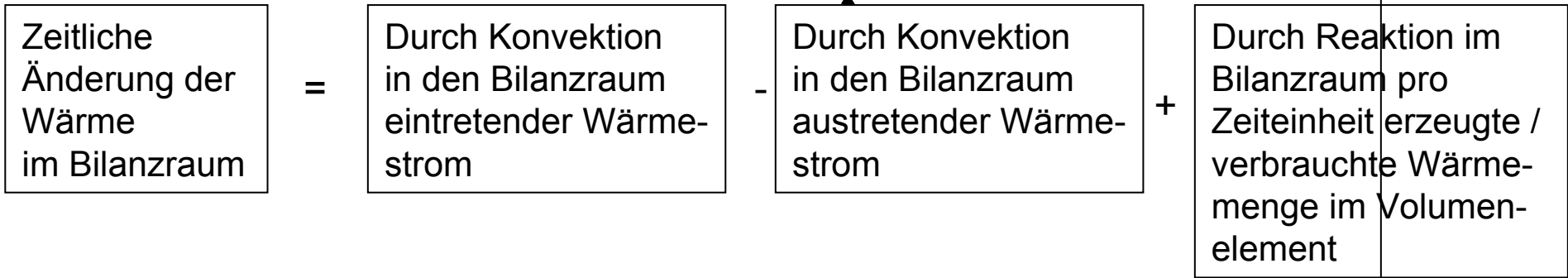




Wärmebilanz

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\dot{m} \cdot \bar{c}_p \frac{\partial T}{\partial V} + \sum_j v_j r_j (-\Delta H_{R,j}) + U(T_W - T) \frac{dA}{dV}}{\left(\frac{d\bar{C}_W}{dV} + \rho \bar{c}_p \right)}$$

Reaktionskinetik



- A = Reaktorwandfläche
- c_p = Wärmekapazität der Reaktantenmischung
- C_W = Wärmekapazität des Reaktors
- t = Zeit
- m = Massenstrom der Reaktanten
- V = Reaktorvolumen
- r_j = Stoffmengenänderungsgeschwindigkeit der j-ten Reaktion
- U = Wärmeübergangskoeffizient ($0,05 \text{ kW m}^{-2} \text{ K}^{-1}$)
- r = Dichte der Reaktantenmischung

Über die Wand zu- oder abgeführte Wärmemenge