

2.0 Stöchiometrie chemischer Reaktionen

2.1 Grundbegriffe (Definitionen)

■ qualitative Charakterisierung der / des Reaktionsmasse / Reaktionsgemisches

Reaktionskomponenten <i>(chemische Spezies)</i>	Reaktanden (Reaktionsteilnehmer)	Edukte, Ausgangsstoffe, Einsatzstoffe, Reaktionspartner
		Reaktionsprodukte (Endstoffe) kurzlebige Zwischenprodukte
	Begleitstoffe	Katalysatoren
		Inertstoffe (z. B. Lösungsmittel, Regler, Puffersubstanzen, Trägergase), Verunreinigungen

Tab. 2.1 Begriffe zur chemischen Zusammensetzung der Reaktionsmasse bzw. des Reaktionsgemisches

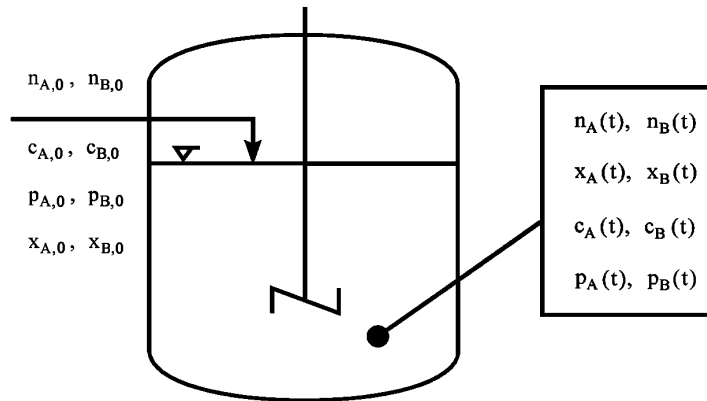


Abb. 2.1 Chemische Zusammensetzung der Reaktionsmasse bei *Batch* - Reaktoren (z.B. BR, SBR)

Index 0 : Anfang / Beginn (*zeitlicher* Bezug) der *Reaktion*
 z.B. $n_A(t)$: Stoffmengenanteil der Komponente $i = A$ am Ende (*zeitlicher* Bezug) bzw. zur Zeit t der *Reaktion*
 n_i [mol] : Stoffmenge der Komponente i ($i = 1, 2, 3 \dots N$ Komponenten)

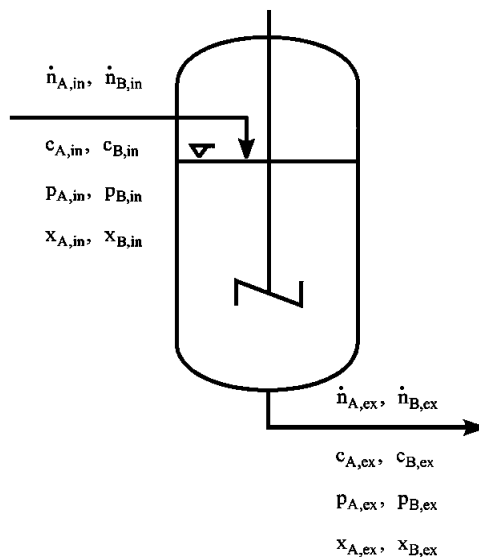


Abb. 2.2 Chemische Zusammensetzung der Reaktionsmasse bei *kontinuierlichen*

Reaktoren (z. B. CSTR)

Index in	:	Eintritt (<i>örtlicher</i> Bezug) des <i>Reaktors</i>
Index ex	:	Austritt / Ausgang (<i>örtlicher</i> Bezug) des <i>Reaktors</i>
\dot{n}_i [mol/s]	:	Stoffmengenstrom der Komponente i ($i = 1, 2, 3 \dots N$ Komponenten)

Es gelten folgende Definitionen (für *einfache single* ($j = 1$) Reaktionen):
einphasige (homogene Systeme)

■ Stoffmengenkonzentration

batch	:	$c_i \equiv \frac{n_i}{V}$	conti	:	$c_i \equiv \frac{\dot{n}_i}{\dot{V}}$
V [m ³]	:	Volumen der Reaktionsmasse, Reaktionsvolumen; <i>nur</i> bei Gasphasenreaktion ist: $V = V_R$, i. A. $V \neq V_R$ oder $V \approx V_R$ [V_R : Volumen des Reaktors]			
c_i [mol/m ³]	:	Stoffmengenkonzentration der Komponente i <i>in der Reaktionsmasse</i>			
\dot{V} [m ³ /s]	:	Volumenstrom der Reaktionsmasse			

■ Massenkonzentration (*partielle Dichte*)

batch	:	$\rho_i \equiv \frac{m_i}{V}$	conti	:	$\rho_i \equiv \frac{\dot{m}_i}{\dot{V}}$
m_i [kg]	:	Masse der Komponente i			
\dot{m}_i [kg/s]	:	Massenstrom der Komponente i			
ρ_i [kg/m ³]	:	Massenkonzentration der Komponente i <i>in der Reaktionsmasse</i>			

■ molare Masse \tilde{M}_i und mittlere molare Masse \bar{M}

$$\tilde{M}_i \equiv \frac{m_i}{n_i} \quad \text{und} \quad \bar{M} \equiv \sum_i x_i \tilde{M}_i \equiv \frac{\sum_i n_i \tilde{M}_i}{\sum_i n_i}$$

\tilde{M}_i [kg/kmol oder g/mol] : molare Masse der Komponente i

\bar{M} [kg/kmol oder g/mol] : *mittlere* molare Masse des Reaktionsgemisches

■ Stoffmengenanteil (Molanteil, Molenbruch) in der Gasphase

$$\text{batch} \quad : \quad \tilde{y}_i \equiv \frac{n_i}{n_A + n_B + \dots n_P + n_Q + \dots n_N} = \frac{n_i}{\sum_i n_i} \equiv \frac{n_i}{n}$$

$$\text{conti} \quad : \quad \tilde{y}_i \equiv \frac{\dot{n}_i}{\dot{n}_A + \dot{n}_B + \dots \dot{n}_P + \dot{n}_Q + \dots \dot{n}_N} = \frac{\dot{n}_i}{\sum_i \dot{n}_i} \equiv \frac{\dot{n}_i}{\dot{n}}$$

$$\Rightarrow \quad \sum_i \tilde{y}_i = 1$$

\tilde{y}_i [-] : Stoffmengenanteil de Komponente i in der Gasphase

n, \dot{n} : *Gesamtstoffmenge, Gesamtstoffmengenstrom*

$i = A, B, C, \dots, P, Q, R, \dots, N$

Index N : Begleitstoff, Verunreinigung

- entsprechende Beziehungen gelten in der *Flüssigphase* und werden mit \tilde{x}_i bezeichnet

■ Massenanteil in der Gasphase

$$\text{batch} \quad : \quad y_i \equiv \frac{m_i}{m_A + m_B + \dots + m_P + m_Q + \dots + m_N} = \frac{m_i}{\sum_i m_i} \equiv \frac{m_i}{m}$$

$$\text{conti} \quad : \quad y_i \equiv \frac{\dot{m}_i}{\dot{m}_A + \dot{m}_B + \dots + \dot{m}_P + \dot{m}_Q + \dots + \dot{m}_N} = \frac{\dot{m}_i}{\sum_i \dot{m}_i} \equiv \frac{\dot{m}_i}{\dot{m}}$$

$$\Rightarrow \quad \sum_i y_i = 1$$

y_i	[-]	: Massenanteil der Komponente i in der Gasphase
m_A, m_B, m_P		: Massen der Komponenten $i \equiv A, B, P$
$\dot{m}_A, \dot{m}_B, \dot{m}_P$: Massenströme der Komponenten $i \equiv A, B, P$
m, \dot{m}		: Gesamtmasse, Gesamtmassenstrom

- entsprechende Beziehungen gelten in der *Flüssigphase* und werden mit x_i bezeichnet

■ Element - Massenbrüche

(Shvab (1948), Zeldovich (1949))

$$Z_j \equiv \sum_i \mu_{ji} y_i \quad \text{mit} \quad \mu_{ji} \equiv \frac{n_i(j) A_r(j)}{M_r(i) \cdot 1 \text{ mol}}$$

Z_j	[-]	: <i>Element</i> - Massenbruch, der den Massenteil eines chemischen Elementes j in der Gesamtmasse angibt
μ_{ji}	[-]	: Koeffizienten, d. h. Massenanteile des <i>Elements</i> j in der <i>Verbindung</i> (Stoff) i
$n_i(j)$	[mol]	: Stoffmenge des Elementes j in der Verbindung i
$A_r(j)$	[-]	: relative Atommasse des Elementes j
$M_r(i)$	[-]	: relative Molekülmasse der Verbindung i

Beispiel: $i = \text{CH}_4$

$$A_r(\text{H}) = 1; \quad A_r(\text{C}) = 12; \quad M_r(\text{CH}_4) = 12 + 4 \cdot 1 = 16; \quad n_{\text{CH}_4}(\text{H}) = 4 \text{ mol}; \quad n_{\text{CH}_4}(\text{C}) = 1 \text{ mol};$$

$$\mu_{\text{H,CH}_4} = \frac{n_{\text{CH}_4}(\text{H}) A_r(\text{H})}{M_r(\text{CH}_4) \cdot 1 \text{ mol}} = \frac{4 \text{ mol} \cdot 1}{16 \cdot 1 \text{ mol}} = \frac{1}{4} \quad (j \equiv \text{H})$$

$$\mu_{\text{C,CH}_4} = \frac{n_{\text{CH}_4}(\text{C}) A_r(\text{C})}{M_r(\text{CH}_4) \cdot 1 \text{ mol}} = \frac{1 \text{ mol} \cdot 12}{16 \cdot 1 \text{ mol}} = \frac{3}{4} \quad (j \equiv \text{C})$$

• Mischungsbruch (mixture fraction) f_j

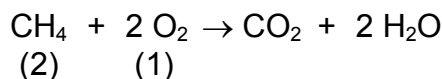
$$f_j \equiv \frac{Z_j - Z_{j2}}{Z_{j1} - Z_{j2}}$$

f_j	[-]	: Mischungsbruch (mixture fraction) des Elementes j für Zweistoffsystem
Z_{j1}, Z_{j2}		: Element - Massenbrüche im Stoffstrom 1 und Stoffstrom 2

Eigenschaften (Vorteile) von f_j :

- $y_i(f_j)$: lineare Abhängigkeit
- für den Diffusionskoeffizienten $D_i = D = \text{const.}$ gilt für *alle* Stoffe i :
 $f_j = f = \text{const.}$ für *alle* Elemente j
 $\Rightarrow y_i = y_i(f)$
- für „unendliche“ schnelle Chemie (Reaktionsgeschwindigkeit $r \rightarrow \infty$) treten bei der Beschreibung von z. B. turbulenten Diffusionsflammen in den Erhaltungsgleichungen *keine Quellterme* auf

Beispiel: einfache Diffusionsflamme soll aus einem O_2 - Strom (Index 1) und einem CH_4 - Strom (Index 2) bestehen. Es wird weiter angenommen, dass eine stöchiometrische Einschnittreaktion mit der RG $r \rightarrow \infty$ abläuft:



für die Element - Massenbrüche Z_j folgt:

$$j \equiv C : Z_C = \mu_{C,CH_4} y_{CH_4} + \mu_{C,O_2} y_{O_2} + \mu_{C,CO_2} y_{CO_2} + \mu_{C,H_2O} y_{H_2O}$$

$$j \equiv H : Z_H = \mu_{H,CH_4} y_{CH_4} + \mu_{H,O_2} y_{O_2} + \mu_{H,CO_2} y_{CO_2} + \mu_{H,H_2O} y_{H_2O}$$

$$j \equiv O : Z_O = \mu_{O,CH_4} y_{CH_4} + \mu_{O,O_2} y_{O_2} + \mu_{O,CO_2} y_{CO_2} + \mu_{O,H_2O} y_{H_2O}$$

infolge $\mu_{C,O_2} = \mu_{H,O_2} = \mu_{O,CH_4} = \mu_{H,CO_2} = \mu_{C,H_2O} = 0$ ist

$$Z_C = \mu_{C,CH_4} y_{CH_4} + \mu_{C,CO_2} y_{CO_2}$$

$$Z_H = \mu_{H,CH_4} y_{CH_4} + \mu_{H,H_2O} y_{H_2O}$$

$$Z_O = \mu_{O,O_2} y_{O_2} + \mu_{O,CO_2} y_{CO_2} + \mu_{O,H_2O} y_{H_2O}$$

für die Element - Massenbrüche im O_2 (1) und im Brennstoff CH_4 (2) ist:

$$Z_{C1} = 0 ; \quad Z_{C2} = \mu_{C,CH_4} = 3/4$$

$$Z_{H1} = 0 ; \quad Z_{H2} = \mu_{H,CH_4} = 1/4$$

$$Z_{O1} = 1 ; \quad Z_{O2} = 0$$

die Mischungsbrüche f_j sind also:

$$f_C = \frac{Z_C - Z_{C2}}{Z_{C1} - Z_{C2}} = 1 - \frac{Z_C}{\mu_{C,CH_4}}$$

$$f_H = \frac{Z_H - Z_{H2}}{Z_{H1} - Z_{H2}} = 1 - \frac{Z_H}{\mu_{H,CH_4}}$$

$$f_O = \frac{Z_O - Z_{O2}}{Z_{O1} - Z_{O2}} = Z_O$$

für den Fall, dass alle Species *gleich schnell* diffundieren, gilt:

$$\frac{Z_H}{Z_C} = \frac{Z_{H1}}{Z_{C1}} = \frac{\mu_{H,CH_4}}{\mu_{C,CH_4}}$$

$$\Rightarrow f_H = f_C = f_O \equiv f$$

■ Stoffmengenverhältnis in der Gasphase

$$\text{batch} \quad : \quad \tilde{Y}_i \equiv \frac{n_i}{n_A} \quad \text{conti} \quad : \quad \tilde{Y}_i \equiv \frac{\dot{n}_i}{\dot{n}_A}$$

$$\tilde{Y}_i \quad [-]$$

Index A

: Bezugs- / Leitkomponente bzw. Reaktionspartner, der die Reaktion stöchiometrisch begrenzt

■ (Gesamt-) Dichte

$$\text{batch} \quad : \quad \rho \equiv \frac{m}{V} \quad \text{conti} \quad : \quad \rho \equiv \frac{\dot{m}}{\dot{V}}$$

$$\rho \quad [\text{kg/m}^3]$$

: (Gesamt-) Dichte der Reaktionsmasse

■ (Partial-) Dichte

$$\rho_i \equiv \frac{m_i}{V_i}$$

$$\rho_i \quad [\text{kg/m}^3]$$

: (Partial-) Dichte der Komponente bzw. des Stoffes i

■ es gelten die Zusammenhänge

$$\frac{\rho}{c} = \frac{m}{n} = \bar{M}$$

■ (Gesamt-) Stoffmengenkonzentration

$$\text{batch} \quad : \quad c \equiv \frac{n}{V} = \sum_i c_i \quad \text{conti} \quad : \quad c \equiv \frac{\dot{n}}{\dot{V}} = \sum_i c_i$$

■ Massenverhältnis (Beladung) in der Gasphase

$$\text{batch} \quad : \quad Y_i \equiv \frac{m_i}{m_A} \quad \text{conti} \quad : \quad Y_i \equiv \frac{\dot{m}_i}{\dot{m}_A}$$

- entsprechende Massenverhältnisse gelten in der Flüssigphase und werden mit X_i bezeichnet

■ Volumenanteil / Volumenverhältnis

$$\text{batch} \quad : \quad z_i \equiv \frac{V_i}{\sum_i V_i} \equiv \frac{V_i}{V} \quad \text{bzw.} \quad Z_i \equiv \frac{V_i}{V_A}$$

$$\text{conti} \quad : \quad z_i \equiv \frac{\dot{V}_i}{\sum_i \dot{V}_i} \equiv \frac{V_i}{V} \quad \text{bzw.} \quad Z_i \equiv \frac{\dot{V}_i}{\dot{V}_A}$$

$$\Rightarrow \quad \sum_i z_i = 1$$

 V_i : (Partial-) Volumen der Komponente i

 \dot{V}_i : (Partial-) Volumenstrom der Komponente i

 V, \dot{V} : Gesamtvolumen (z. B. V_M), Gesamtvolumenstrom (z. B. \dot{V}_M)

■ es gelten die in Tabelle 2.2. aufgeführten Zusammenhänge

■ Zusammenhänge bei Gasen und Gasgemischen

bei *idealen* Gasen gilt (im batch- und kontinuierlichen Betrieb):

$$p_i V = n_i \tilde{R} T \quad \Rightarrow \quad p_i = \tilde{y}_i p = z_i p = n_i \frac{\tilde{R} T}{V} = \frac{m_i}{\tilde{M}_i} \frac{\tilde{R} T}{V} = c_i \tilde{R} T = \frac{\rho_i}{\tilde{M}_i} \tilde{R} T$$

sowie $pV = n\bar{R}T$ (Gasgemische) $\Rightarrow p = c\bar{R}T$ mit $\rho = c\bar{M}$ folgt:

$$\rho = \frac{p}{\bar{R}T} \bar{M} = \frac{p}{\bar{R}T} \sum_i y_i / \tilde{M}_i$$

p_i	[Pa]	: Partialdruck der Komponente i
p	[Pa]	: Gesamtdruck
\tilde{M}_i		: molare Masse (Molmasse) der Komponente i (<i>früher</i> : Mol(ekular)gewicht)
\bar{M}		: mittlere molare Masse des Gasgemisches

	Massenanteil	Stoffmengenanteil	Massenkonzentration	Beladung ^{1,2}
Massenanteil (Gewichtsanteil)				
$y_i =$	y_i	$\tilde{y}_i \frac{\tilde{M}_i}{\tilde{M}} = \frac{\tilde{y}_i \tilde{M}_i}{\sum_i \tilde{y}_i \tilde{M}_i}$	$\frac{\rho_i}{\rho}$	$\frac{Y_i}{1 + \sum_i Y_i}$
$y_i = \frac{m_i}{\sum_i m_i} =$	$\frac{\tilde{M}_i p_i}{\tilde{M} p} = \frac{\tilde{M}_i V_i}{\tilde{M} V}$	$\tilde{y}_i \frac{\tilde{M}_i}{\tilde{M}} = \tilde{y}_i \frac{\bar{R}}{R_i}$	$\frac{\tilde{M}_i n_i}{\tilde{M} \sum_i n_i} = \frac{\rho_i}{\rho}$	$Y_i \frac{\tilde{M}_i p_i}{\tilde{M} p} = Y_i \frac{\bar{R} p_i}{R_i p}$
	für ideale Gase			
Stoffmengenanteil				
$\tilde{y}_i =$	$\frac{y_i / \tilde{M}_i}{\sum_i y_i / \tilde{M}_i} = y_i \frac{\tilde{M}}{\tilde{M}_i}$	\tilde{y}_i	$\frac{\rho_i / \tilde{M}_i}{\rho / \tilde{M}} = \frac{\rho_i / \tilde{M}_i}{\sum_i \rho_i / \tilde{M}_i}$	$\frac{Y_i / \tilde{M}_i}{1 / \tilde{M}_i + \sum_i Y_i / \tilde{M}_i}$
$\tilde{y}_i = \frac{n_i}{\sum_i n_i} =$	$y_i \frac{R_i}{\bar{R}}$	$\frac{p_i}{p} = \frac{V_i}{V}$	$\frac{\rho_i R_i}{\rho_m \bar{R}} = \frac{\rho_i R_i T}{p}$	$Y_i \frac{p_i \tilde{M}_i}{p \tilde{M}_i} = Y_i \frac{p_i R_i}{p R_i}$
	für ideale Gase			
(partielle Dichte) Massenkonzentration				
$\rho_i =$	$y_i p$	$\frac{\tilde{y}_i \tilde{M}_i}{\tilde{M} / \rho}$	ρ_i	$\frac{Y_i p}{1 + \sum_i Y_i}$
$\rho_i = \frac{m_i}{V} =$	$y_i \frac{p}{R T}$	$\tilde{y}_i \rho \frac{\bar{R}}{R_i} = \tilde{y}_i \frac{p}{R_i T}$	$\frac{p_i}{R_i T}$	$\frac{Y_i}{1 + \sum_i Y_i} \frac{p}{R T}$
	für ideale Gase			
Beladung ^{1,2}				
$Y_i =$	$\frac{y_i}{1 - \sum_i y_i}$	$\frac{\tilde{y}_i \tilde{M}_i}{\tilde{y}_i \tilde{M}_i} = \frac{\tilde{y}_i \tilde{M}_i}{\tilde{M} - \sum_i \tilde{y}_i \tilde{M}_i}$	$\frac{\rho_i}{\rho_1} = \frac{p_i}{p - \sum_i p_i}$	Y_i
$Y_i = \frac{m_i}{m_1} =$	$y_i \frac{\tilde{M} p}{\tilde{M}_1 p_1}$	$\tilde{y}_i \frac{p \tilde{M}_i}{p_1 \tilde{M}_1} = \tilde{y}_i \frac{p R_1}{p_1 R_i}$	$\frac{p_i R_1}{p_1 R_i} = \frac{p_i \tilde{M}_i}{p_1 \tilde{M}_1}$	$= \frac{p_i \tilde{M}_i}{\tilde{M}_1 (p - \sum_i p_i)}$
	für ideale Gase			

¹ Bei den in dieser Zeile bzw. Spalte stehenden Ausdrücken ist unter Σ über alle Komponenten i , mit Ausnahme der *Bezugskomponente* 1, zu summieren

² Y bzw. \tilde{Y}

Tab. 2.2 Umrechnung von *Konzentrationsmaßen* (am Beispiel der Gasphase)

$\bar{R} \equiv \bar{R} / \tilde{M}$ [kJ/(kg K)]	: <i>mittlere</i> Gaskonstante eines Gasgemisches
$R_i \equiv \bar{R} / \tilde{M}_i$ [kJ/(kg K)]	: <i>individuelle (spezielle)</i> Gaskonstante der Komponente i
\bar{R} [kJ/(kmol K)]	: <i>universelle (allgemeine)</i> Gaskonstante

mehrphasige (heterogene Systeme)

- für *homogene* Systeme werden die *differentiellen* Stoffmengenbilanzen (DGLs) für Reaktoren i. A. mit der *Stoffmengenkonzentration* c_i formuliert
 bei *nicht* - volumenbeständigen Reaktionen (z. B. *Flammenreaktionen*) sowie bei *heterogenen* Systemen führt die c_i - Schreibweise zu Problemen (das Bezugsvolumen V ist nicht mehr zugänglich, z. B. Porenvolumen in Katalysatoren, Gasraumvolumen in Katalysatorschüttungen)

⇒

- für *mehrphasige* Reaktionssysteme gilt:

batch : $c_i \equiv \frac{dn_i}{dV}$ **conti** : $c_i \equiv \frac{d\dot{n}_i}{d\dot{V}}$

oder es werden *volumenunabhängige* Größen, wie z. B. Stoffmengenanteile \tilde{y}_i , Massenanteile y_i herangezogen:

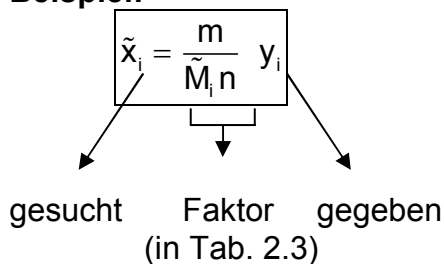
gegeben \ gesucht	n_i	m_i	\tilde{x}_i	y_i	c_i	ρ_i	Dimension
n_i	1	$\frac{1}{\tilde{M}_i}$	n	$\frac{m}{\tilde{M}_i}$	V	$\frac{V}{\tilde{M}_i}$	mol
m_i	\tilde{M}_i	1	$\tilde{M}_i n$	m	$\tilde{M}_i V$	V	kg
\tilde{x}_i	$\frac{1}{n}$	$\frac{1}{\tilde{M}_i n}$	1	$\frac{m}{\tilde{M}_i n}$	$\frac{V}{n}$	$\frac{V}{\tilde{M}_i n}$	-
y_i	$\frac{\tilde{M}_i}{m}$	$\frac{1}{m}$	$\frac{\tilde{M}_i n}{m}$	1	$\frac{\tilde{M}_i V}{m}$	$\frac{V}{m}$	-
c_i	$\frac{1}{V}$	$\frac{1}{\tilde{M}_i V}$	$\frac{n}{V}$	$\frac{m}{\tilde{M}_i V}$	1	$\frac{1}{\tilde{M}_i}$	$\frac{\text{mol}}{\text{m}^3}$
ρ_i	$\frac{\tilde{M}_i}{V}$	$\frac{1}{V}$	$\frac{\tilde{M}_i n}{V}$	$\frac{m}{V}$	\tilde{M}_i	1	$\frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$

Tab. 2.3 Umrechnung von Stoffmengen- und Massengrößen zur *quantitativen* Charakterisierung des Reaktionsgemisches; V : Volumen der Reaktionsmasse

für *conti* - Betrieb gilt:

$m \triangleq \dot{m}$ $\rho \equiv \frac{m}{V} = \frac{\dot{m}}{\dot{V}}$ $n \triangleq \dot{n}$ $c \equiv \frac{n}{V} = \frac{\dot{n}}{\dot{V}}$
 $V \triangleq \dot{V}$

Beispiel:



■ Umsatz (conversion) U_i

batch :
$$\underbrace{U_i(t)}_{\text{(instationär)}} \equiv \frac{n_{i,0} - n_i(t)}{n_{i,0}} \equiv \frac{m_{i,0} - m_i(t)}{m_{i,0}} \equiv \frac{V}{n_{i,0}} \sum_j (-v_{ij}) \lambda_j(t) \quad (2.1.1a)$$

conti :
$$\underbrace{U_i}_{\text{(stationär)}} \equiv \frac{\dot{n}_{i,in} - \dot{n}_{i,ex}}{\dot{n}_{i,in}} \equiv \frac{\dot{m}_{i,in} - \dot{m}_{i,ex}}{\dot{m}_{i,in}} \equiv \frac{\dot{V}}{\dot{n}_{i,in}} \sum_j (-v_{ij}) \lambda_j \quad (2.1.1b)$$

$\Rightarrow U_i \leq 1$

für $i \equiv A, B, \dots$ Edukte

• Bemerkungen ($i = A, B$):

- U_i ist *stets* auf ein Edukt, z. B. A oder B einer Reaktion $v_A A + v_B B \rightarrow v_P P$, bezogen
- **batch** : $U_A(t), U_B(t)$
- **conti** : sobald Reaktor stationär, gilt: U_A und U_B sind $\neq f(t)$
- **Endumsatz:**
- **batch** : Umsatz nach Ende der Reaktion
- **conti** : Umsatz nach *einmaligem* Durchgang oder bei Kreislaufreaktor (RR): Umsatz nach R ($R \triangleq$ Kreislaufverhältnis) Durchgängen

- *relativer Umsatz:*

$$U_{rel} \equiv U \equiv \frac{U_A}{U_{A,max}}$$

$U_{A,max} = 1$: für irreversible Reaktion, wenn $i =$ Unterschusskomponente

- $U_A \equiv \frac{\Delta n_A}{n_{A,0}} \equiv \frac{n_{A,0} - n_A}{n_{A,0}} \equiv 1 - \frac{n_A}{n_{A,0}}$

Δn_A : umgesetzte Stoffmenge

- *bedeutsam:* der *erzielbare Umsatz* U_A ist für dieselbe Reaktion stark abhängig vom *Typ des Reaktors* in dem die Reaktion durchgeführt wird

■ Ausbeute (yield) $A_{i,A}$ j_w : erwünschte Reaktion



batch :
$$A_{i,A}(t) \equiv \frac{|v_A|}{v_i} \frac{n_i(t) - n_{i,0}}{n_{A,0}} = \frac{|v_A|}{v_i} \frac{m_i(t) - m_{i,0}}{m_{A,0}} = \frac{|v_{A,j_w}|}{v_{i,j_w} \frac{n_{A,0}}{V}} \sum_j v_{ij} \lambda_j(t) \quad (2.1.2a)$$

häufig ist: $n_{i,0} = 0$ bzw. $m_{i,0} = 0$

conti :
$$A_{i,A} \equiv \frac{|v_A|}{v_i} \frac{\dot{n}_{i,ex} - \dot{n}_{i,in}}{\dot{n}_{A,in}} = \frac{|v_A|}{v_i} \frac{\dot{m}_{i,ex} - \dot{m}_{i,in}}{\dot{m}_{A,in}} = \frac{|v_{A,j_w}|}{v_{i,j_w} \frac{\dot{n}_{A,in}}{\dot{V}}} \sum_j v_{ij} \lambda_j \quad (2.1.2b)$$

häufig ist: $\dot{n}_{i,in} = 0$ bzw. $\dot{m}_{i,in} = 0$

für $i \equiv P, Q, \dots$ Produkte

$\Rightarrow A_{i,A} \leq 1$

• Bemerkungen ($i = A$):

- $A_{P,A} \triangleq$ integrale Ausbeute \rightarrow Gl. (2.1.8e)
- $A_{P,A}$ ist stets im Hinblick auf ein Produkt (z. B. P) definiert und bezogen auf eine Bezugssubstanz (z. B. Edukt A)
- für *eine single* Reaktion *ohne Kreislaufführung* der Reaktionsmasse gilt rein zahlenmäßig: $A_{P,A} \triangleq U_A$
- *technische* Ausbeute $A_{P,A}$ kann nicht nur auf einen *chemischen Reaktor*, sondern auch einen *Gesamtprozeß* bezogen sein:

$\frac{\tilde{M}_A}{\tilde{M}_i}$

batch : $A_{P,A} \equiv \frac{|v_A|}{v_P} \frac{n_P}{n_A}$ **conti** : $A_{P,A} \equiv \frac{|v_A|}{v_P} \frac{\dot{n}_{P,ex}}{\dot{n}_A}$

enthält auch Verluste bei Aufarbeitung und infolge Leckagen
häufig: $\dim A_{P,A} = \%$

- Weitere Definition

technische Ausbeute $A \equiv \frac{m_P}{m_A}$

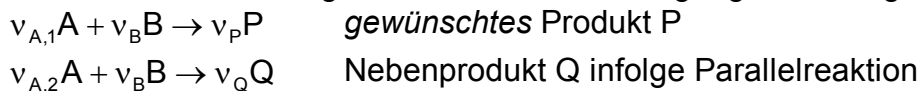
m_P [kg] : Masse an Produkt P
 $m_A \equiv 100$ [kg] : Masse an Edukt A

- $A_{P,A}$ hängt ebenfalls stark vom *Typ des Reaktors* ab in dem die Reaktion durchgeführt wird
- Raum - Zeit - Ausbeute RZA [\rightarrow Gl. (2.1.10)]

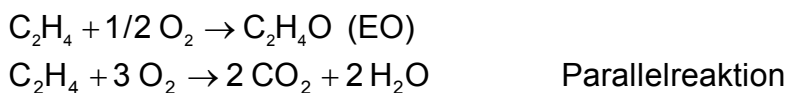
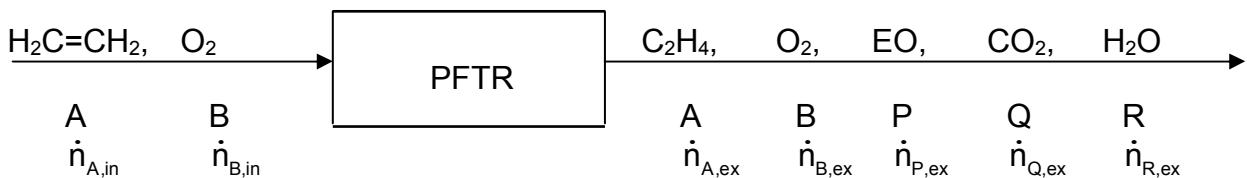
■ Selektivitäten

bei *komplexen* Reaktionen (z. B. Parallel- oder Folgereaktion) bilden sich *mehrere* Produkte z. B. P, Q. Dann sind i. A. nicht mehr der Umsatz oder die Ausbeute allein, sondern die *Selektivitäten* von entscheidender Bedeutung.
Die Selektivität $S_{P,A}$ bezüglich eines gewünschten Produktes (z. B. P) ist eng mit der bestmöglichen Ausnutzung des Rohstoffes (Edukt, z. B. A) verknüpft:

- gebildete Nebenprodukte lassen sich häufig nicht wieder kostengünstig verwenden
- hohe Kosten infolge auch geringer Mengen an Nebenprodukten wenn deren Beseitigung aus Qualitäts- und Umweltschutzanforderung notwendig ist
- in einigen Fällen (z. B. Polymerisationsreaktionen) ist eine nachträgliche Aufarbeitung des gewünschten Endproduktes nicht mehr möglich
- Selektivität dominiert, wenn Schwierigkeiten mit Nebenprodukten auftreten und wenn deren Entfernung bzw. schadlose Beseitigung aufwendig ist



Beispiel:



- **integrale Selektivität** (selectivity) $S_{i,A}$; j_w : erwünschte Reaktion

$$S_{i,A} \equiv \frac{A_{i,A}}{U_A} \quad (2.1.3)$$

mit Gln. (2.1.1a) und (2.1.2a) folgt aus Gl. (2.1.3):

$$\text{batch} : S_{i,A}(t) \equiv \frac{|v_A|}{v_i} \frac{n_i(t) - n_{i,0}}{n_{A,0} - n_A(t)} \equiv \frac{|v_{A_{j_w}}|}{v_{ij_w}} \frac{\sum_j v_{ij} \lambda_j}{\sum_j (-v_{Aj}) \lambda_j} \quad (2.1.4a)$$

häufig ist: $n_{i,0} = 0$

mit Gln. (2.1.1b) und (2.1.2b) folgt aus Gl. (2.1.3):

$$\text{conti} : S_{i,A} \equiv \frac{|v_A|}{v_i} \frac{\dot{n}_{i,\text{ex}} - \dot{n}_{i,\text{in}}}{\dot{n}_{A,\text{in}} - \dot{n}_{A,\text{ex}}} \equiv \frac{|v_{A_{j_w}}|}{v_{ij_w}} \frac{\sum_j v_{ij} \lambda_j}{\sum_j (-v_{Aj}) \lambda_j} \quad (2.1.4b)$$

häufig ist: $\dot{n}_{i,\text{in}} = 0$

für $i \equiv P, Q, \dots$ Produkte

- **Bemerkungen** ($i = P$)

- $S_{P,A} \equiv \frac{\text{gebildete Stoffmenge an Produkt P}}{\text{umgesetzte Stoffmenge eines Eduktes A}}$
- $S_{P,A}$ ist z. B. über den *Katalysator* gemittelt
- $S_{P,A}$ ist abhängig von der gesamten Konzentrations- und Temperaturführung:

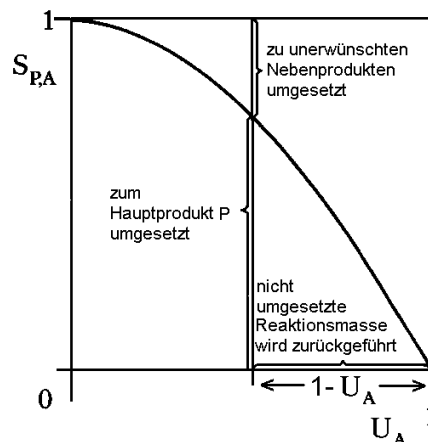


Abb. 2.3 Integrale Selektivität $S_{P,A}$ in Abhängigkeit vom Umsatz U_A

- liegt nur *eine*, stöchiometrisch unabhängige single - Reaktion vor, dann gilt:

$$S_{P,A} = 1 \quad \Rightarrow \text{mit Gl. (2.1.3):} \quad A_{P,A} = U_A$$

$$S_{P,A} \leq 1 \quad \Rightarrow \text{mit Gl. (2.1.3):} \quad A_{P,A} \leq U_A$$

- aus Gl. (2.1.3) folgt:

Ausbeute $A_{P,A} = U_A S_{P,A}$ kann *klein* sein, weil:

- ▲ U_A im Reaktor niedrig gehalten wird, z. B. wegen Nebenreaktionen
- ▲ $S_{P,A}$ niedrig ist

- ⇒ Preis für die Rohstoffe (Edukte) und die Kosten für die Abtrennung des eingesetzten Reaktanden werden die optimale Kombination von S und U bestimmen
- ⇒ bei z. B. unaufwendiger Abtrennung von den Produkten und Zurückführung des nicht umgesetzten Ausgangsmaterials (Edukte):
dann erzielter Umsatz U von geringer Bedeutung, da eine *hohe Selektivität* S für eine hohe Ausnutzung der Rohstoffe sinnvoll ist

• **differentielle** ("momentane") **Selektivität** $s_{P,A}$

$$s_{k,i} \equiv s_{P,A} \equiv \frac{v_i \sum_{j(k)} v_{kj} r_j}{v_k \sum_{j(i)} v_{ij} r_j} \equiv \frac{v_i R_k}{v_k R_i} = \frac{v_i}{v_k} \frac{dn_k}{dn_i} \quad (2.1.5)$$

$j(k)$: j Reaktionen, die zum *gewünschten Produkt* ($k = P, Q, \dots$) mit v_k führen
($j = 1, 2, 3, \dots M$ Reaktionen) und an denen Produkt P beteiligt ist

$j(i)$: j Reaktionen, über die das *Edukt* ($i = A, B, \dots$) mit v_i verbraucht wird

Verhältnis der Stoffmengenänderungsgeschwindigkeiten R_k (für k) und R_i (für i)
→ Gl. (3.1.4a)

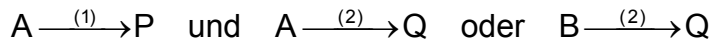
batch : $s_{P,A} = \frac{v_i}{v_k} \frac{dn_k}{dn_i}$ (2.1.6a)

conti : $s_{P,A} = \frac{v_i}{v_k} \frac{d\dot{n}_k}{d\dot{n}_i}$ (2.1.6b)

es ist: $v_i < 0$ und $dn_i < 0$ bzw. $d\dot{n}_i < 0 \Rightarrow s_{P,A} > 0$

weitere (häufige) Definition:

$s'_{P,Q} \equiv \frac{s_{P,A}}{s_{Q,A}}$: Verhältnis der differentiellen Selektivitäten für zwei unterschiedliche Reaktionswege (1), (2) (2.1.7)



batch : $s'_{P,Q} = \frac{v_Q}{v_P} \frac{dn_P}{dn_Q} = \frac{v_Q}{v_P} \frac{dc_P}{dc_Q}$ (2.1.8a)

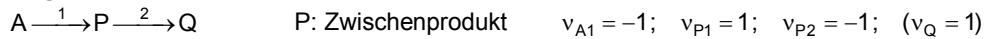
conti : $s'_{P,Q} = \frac{v_Q}{v_P} \frac{d\dot{n}_P}{d\dot{n}_Q} = \frac{v_Q}{v_P} \frac{dc_P}{dc_Q}$ (2.1.8b)

• **Bemerkungen**

- $s_{P,A} \equiv \frac{\text{Bildungsgeschwindigkeit des gewünschten Produktes P}}{\text{Verbrauchsgeschwindigkeit des eingesetzten Reaktanden A}}$
- $s_{P,A}$ ist abhängig von den momentanen Konzentrationen und Temperaturen im Reaktor und ist eine Zustandsfunktion deren Verlauf im Reaktor durch den fortschreitenden Umsatz U_A bestimmt wird
- **Parallel - Reaktion**



batch : $s_{P,A} = \frac{v_A}{v_P} \frac{v_{P1} r_1}{v_{A1} r_1 + v_{A2} r_2} = \frac{-1}{1} \frac{r_1}{-r_1 - r_2} = \frac{r_1}{r_1 + r_2} = \frac{v_A}{v_P} \frac{dn_P}{dn_A} = \frac{dA_{P,A}}{dU_A}$
↳ mit Gln. (2.1.1a, 2.1.2a)

- **Folgereaktion**

$$s_{P,A} = \frac{v_A v_{P1} r_1 + v_{P2} r_2}{v_{P1} v_{A1} r_1} = \frac{-1 r_1 - r_2}{1 - r_1} = \frac{r_1 - r_2}{r_1}$$

$$s_{P,A} = \frac{c_P}{c_{A,0} - c_A}$$

- $s'_{P,Q} \equiv \frac{\text{Bildungsgeschwindigkeit des gewünschten Produktes P}}{\text{Bildungsgeschwindigkeit eines oder mehrerer Nebenprodukte (z.B. Q)}}$

- $s_{P,A} = f(U_A)_{\text{Reaktortyp}}$

Beispiel:

$$s_{P,A} = \frac{r_1}{r_1 + r_2} = \frac{k_1}{k_1 + k_2 [c_{A,0} (1 - U_A)]^{n_2 - n_1}} \quad (2.1.8c)$$

Es gelten folgende Zusammenhänge:

aus der *integralen* Selektivität nach Gl. (2.1.3) ergibt sich die *differentielle* Selektivität $s_{P,A}$ zu:

$$s_{P,A} \equiv \frac{dA_{P,A}}{dU_A} \quad (2.1.8d)$$

Die *integrale* Ausbeute $A_{P,A}$ ergibt sich aus Gl. (2.1.8d) in einem BR oder PFTR dann zu:

$$A_{P,A} = \int_0^{U_A} s_{P,A} dU_A \quad (2.1.8e)$$

Mit der integralen Ausbeute nach Gl. (2.1.8e) folgt für die integrale Selektivität nach Gl. (2.1.3):

$$S_{P,A} = \frac{1}{U_A} A_{P,A} = \frac{1}{U_A} \int_0^{U_A} s_{P,A} dU_A \quad (2.1.8f)$$

In einem *stationären* CSTR sind die Reaktionsgeschwindigkeiten $r \neq f(t, x, y, z)$

\Rightarrow *differentielle Selektivitäten sind konstant* $S_{P,A} = s_{P,A}$:

\Rightarrow aus Gl. (2.1.8e): (2.1.8g)

$$A_{P,A} = S_{P,A} U_A \quad (2.1.8h)$$

für CSTR entsprechen den Ausbeuten $A_{P,A}$ also *Rechtecken* in Abb. 2.4 c, d

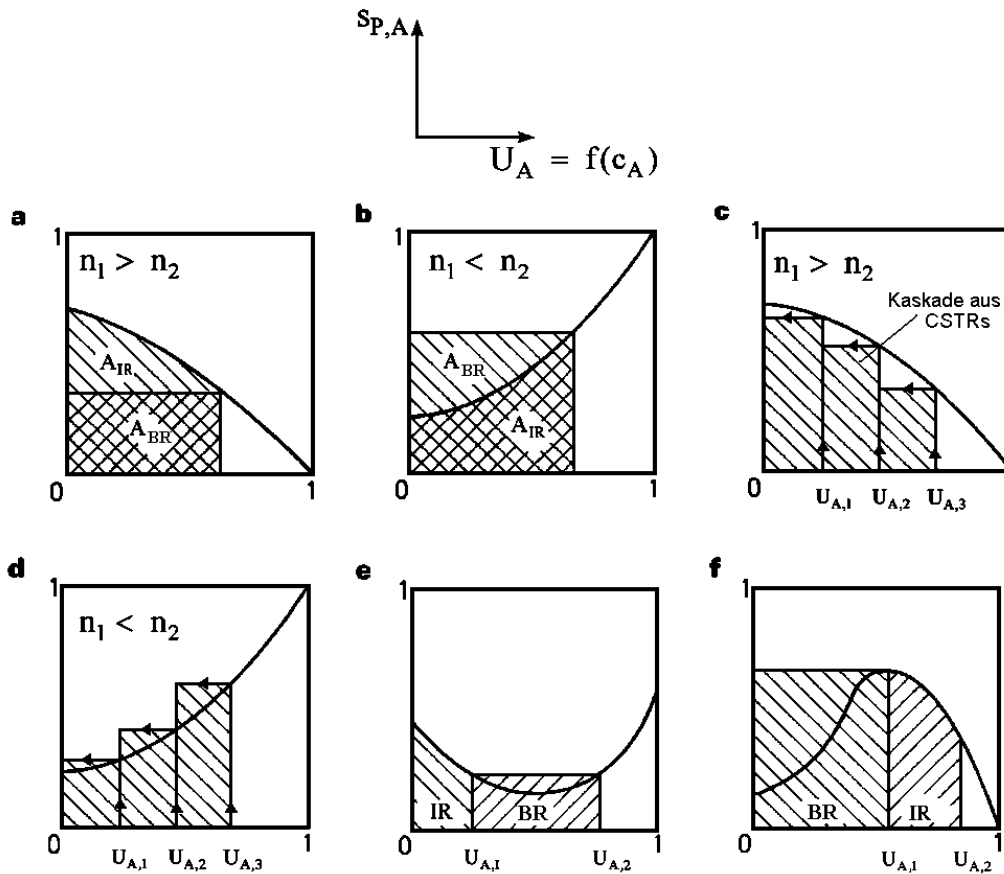


Abb. 2.4 Differentielle Selektivitäten $s_{P,A}$ in Abhängigkeit vom Umsatz U_A nach Gl. (2.1.8c) für verschiedene Reaktortypen PFTR, BR, CSTR. Reaktorauswahl zur Optimierung der *integralen* Ausbeute nach Gl. (2.1.8e)

• *Bemerkungen* zu Abb. 2.4

a, c: : Eduktkonzentrationen c_A müssen hoch sein (U_A möglichst klein) um hohe Ausbeuten ($n_1 > n_2$)

$A_{P,A}$ zu erzielen

⇒ BR und PFTR sind geeignete Reaktortypen (→ Kap. 4.0)

$A_{PFTR} > A_{BR}$

b, d: : Eduktkonzentrationen c_A müssen möglichst klein sein (U_A möglichst groß) um hohe ($n_1 < n_2$)

$A_{P,A}$ zu erzielen

⇒ es liegen kleine Reaktionsgeschwindigkeiten r vor und damit auch kleine Reaktorleistungen L_P bzw. nach Gl. (2.1.10b) entsprechend große

Reaktorvolumina V_R vor

$A_{BR} > A_{PFTR}$

$n_1 = n_2$: aus Gl. (2.1.8c) folgt: $s_{P,A} = \frac{k_1}{k_1 + k_2} \neq f(U_A)$

$s_{P,A}$ und damit $S_{P,A}$ kann dann nur noch von der Temperatur T oder durch spezifische Katalysatoren beeinflusst werden

⇒ die integralen Ausbeuten $A_{P,A}$ nach Gl. (2.1.8e) lassen sich dann durch die Konzentrationsführung $f(c_A)$ *nicht* beeinflussen, im Unterschied zu Abb. 2.4

⇒ der Reaktor wird dann z. B. nach seiner *Leistung* (z. B. L_P) ausgewählt

e, f : $s_{P,A} = f(c_A, c_B, \dots)$, d. h. $S_{P,A}$ hängt nicht nur von *einer* Reaktandenkonzentration

c_A ab

⇒ $s_{P,A}(U_A)$ durchläuft Extrema

⇒ zur Ausbeuteoptimierung werden in solchen Fällen *Reaktorkombinationen* aus CSTR und PFTR, Kaskaden aus CSTRs oder Kreislaufreaktoren (RRs) verwendet

In Abb. 2.5 sind die nach Gl. (2.1.8e) berechenbaren *integralen* Ausbeuten $A_{P,A}$ in Abhängigkeit vom Umsatz U_A dargestellt, worin für $s_{P,A}(U_A)$ nach Gl. (2.1.8c) beispielsweise die Verläufe (a), (c) bzw. (b), (d) enthalten sind:

$$\text{für } n_1 = n_2 : A_{P,A} = \frac{k_1}{k_1 + k_2} U_A \quad (2.1.8i)$$

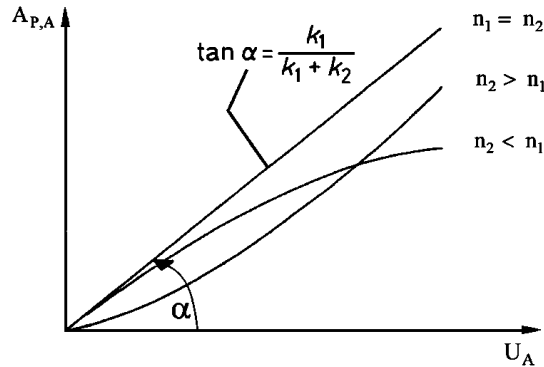


Abb. 2.5 Integrale Ausbeute $A_{P,A}$ nach Gl. (2.1.8e) in Abhängigkeit vom Umsatz U_A für Parallelreaktionen der Ordnungen n_1, n_2 mit den differentiellen Selektivitäten $s_{P,A}$ nach Gl. (2.1.8c)

■ $U_A, A_{P,A}, S_{P,A}$ und $s_{P,A}, s'_{P,Q}$ hängen ab:

- vom Reaktortyp, z. B. BR, SBR, CSTR, PFTR, oder RR
- von der *Konzentrationsführung* (z. B. x_i, c_i, p_i oder p) des Reaktors
- von der *Temperaturführung* (z. B. $T(x, y, z)$, adiabatisch, isotherm, oder polytrop) des Reaktors

■ **Charakterisierung eines Reaktors**

● *Durchsatz*

Gesamt-Durchsatz $\equiv \frac{\text{insgesamt in den Reaktor eintretende bzw. austretende Stoffmenge}}{\text{Zeiteinheit}}$

$\dot{m}_{in} = \dot{m}_{ex} \equiv \dot{m}$: (Massen-) (Gesamt-) Durchsatz; Massenstrom; häufig in [kg/h]

$\dot{n}_{in} \neq \dot{n}_{ex} \neq \dot{n}$: (Stoffmengen-) (Gesamt-) Durchsatz; Stoffmengenstrom; häufig in [kmol/h]

$\dot{V}_{in} \neq \dot{V}_{ex} \neq \dot{V}$: (Volumen-) (Gesamt-) Durchsatz; Volumenstrom; häufig in [m³/h]

Produktionsrate $\equiv \frac{\text{Masse } m_p \text{ an Produkt P}}{\text{Zeiteinheit}} \Rightarrow$

\dot{m}_p : Produktmassenstrom; häufig in [t/d]

- **(Reaktor-) Belastung**

$$- B \equiv \frac{\text{Gesamtdurchsatz}}{V}$$

enthält auch die Verhältnisse bei *Kreuzstromreaktoren* (seitliche Zuführungen der Reaktionsmasse) und *Kreislaufreaktoren* (*Rückführung* der nicht umgesetzten Reaktionsmasse)

V $[m^3]$: Gesamtvolumen des Reaktors näherungsweise gleich dem (Reaktions)-Volumen V der Reaktionsmasse

$$- B \equiv S.V. \equiv \frac{\dot{V}_{in}}{V}$$

S. V. $[m^3 / (s m^3)]$: **Space Velocity**, d. h. Raumgeschwindigkeit bzw. Volumenleistung; häufig in $m^3 / (h m^3)$ oder bei *katalytischen* Festbettreaktoren:

$$S.V. \equiv \frac{\dot{V}}{m_{Kat}}$$

m_{Kat} $[kg]$: Masse an Katalysator

außerdem gilt:

$$\tau \equiv \frac{1}{S.V.} = \frac{V_R}{\dot{V}_{in}} \quad (\rightarrow \text{Kap. 4.0.5})$$

τ $[s]$: Raumzeit; häufig in $[h]$

- *Querschnittsbelastung (Massenstromdichte)*

$$\frac{\dot{m}}{A} = \frac{\text{Massendurchsatz}}{\text{Querschnittsfläche des Reaktors}}$$

$$\frac{\dot{m}}{A} \left[\frac{kg}{s m^2} \right] \quad \text{häufig in } kg / (s m^2)$$

- **(Reaktor-) Leistung, Produktionsleistung**

$$L_P \equiv \dot{n}_{P,ex} \quad (2.1.9a)$$

oder

$$L_P \equiv \dot{m}_{P,ex} \quad (2.1.9b)$$

$$\dot{m}_{P,ex} \neq \dot{m}_{ex}$$

aus Gl. (2.1.9b) folgt mit $\dot{m}_{P,in} = 0$ aus den Gln. (2.1.2b), (2.1.3):

$$L_P = \frac{v_P}{|v_A|} \dot{m}_{A,in} A_{P,A} \quad \text{und} \quad (2.1.9c)$$

$$L_{P,U} = \frac{v_P}{|v_A|} \dot{m}_{A,in} U_A S_{P,A} \quad (2.1.9d)$$

Bei Ablauf nur *einer* stöchiometrisch unabhängigen single - Reaktion ergeben sich aus Gln. (2.1.9c), (2.1.9d) für $v_P = 1$, $|v_A| = 1$, $S_{P,A} = 1$ die Beziehungen:

$$L_P = \underbrace{\dot{m}_{A,in}}_{\text{Durchsatz}} A_{P,A} \quad \text{und} \quad (2.1.9e)$$

$$L_{P,U} = \underbrace{\dot{m}_{A,in}}_{\text{Durchsatz}} U_A \quad (2.1.9f)$$

$$\dot{m}_{A,in} \neq \dot{m}_{in}$$

L_P : auf die *Ausbeute* bezogene Leistung; $t \triangleq$ Tonne; häufig in [kg/h] oder [t/h]

$L_{P,U}$: auf den Umsatz bezogene Leistung; häufig in [kg/h] oder [t/h]

• (Reaktor-) Kapazität

$L_{P,max}$ oder $L_{U,max}$: meist zur Kennzeichnung einer *Gesamtanlage*

• Raum - Zeit Ausbeute (RZA), volumenbezogene Produktionsleistung

$$RZA \equiv \frac{\dot{m}_{P,ex}}{V} \quad V \equiv V_R \text{ oder } V_{Kat} \quad (2.1.10a)$$

oder mit Gl. (2.1.9b)

$$RZA \equiv \frac{L_P}{V} \quad (2.1.10b)$$

Aus Gl. (2.1.10b) folgt mit Gl. (2.1.9e):

$$RZA = \frac{\dot{m}_{A,in} A_{P,A}}{V} \quad (2.1.10c)$$

RZA häufig in $\left[\frac{\text{t Produkt}}{\text{h m}^3} \right]$

bei *katalytischen* Festbettreaktoren:

$$V \triangleq V_{Kat}$$

V_{Kat} [m³] : Volumen des Katalysators

■ Einführung von Reaktionslaufzahlen (Reaktionsfortschritt) bzw. Umsatzvariablen

- bei Ablauf *einfacher single* Reaktionen ($j = 1$) bzw. bei $j = 1, 2, \dots, M$ linear unabhängigen Simultanreaktionen für *batch* Prozesse:

$$\boxed{n_i = n_{i,0} + v_i V \lambda} \quad \text{bzw.} \quad n_i = n_{i,0} + V \sum_j v_{ij} \lambda_j \quad (2.1.11a)$$

oder

↳ Komponente i ist an j Reaktionen beteiligt

$$\lambda \equiv \frac{1}{V} \frac{n_i - n_{i,0}}{v_i} \text{ bzw. } \lambda_j \equiv \frac{1}{V} \frac{n_{ij} - n_{ij,0}}{v_{ij}}, \text{ wenn } j \text{ Reaktionen } \textit{simultan} \text{ ablaufen} \quad (2.1.11b)$$

λ, λ_j [kmol/m³] : auf das Reaktionsvolumen V bezogene, d. h. *intensive* (messbar, nicht additiv, unabhängig von der Masse) *Reaktionslaufzahl* (Umsatzvariable); *Ausmaß* der Reaktion j

$$\left(\begin{array}{l} \text{infolge } v_i < 0 : \text{ Edukte} \\ \\ v_i > 0 : \text{ Produkte} \end{array} \Rightarrow \lambda > 0 \right)$$

für *kontinuierliche* Prozesse:

$$\dot{n}_i = \dot{n}_{i,in} + v_i \dot{V} \lambda \quad \text{bzw.} \quad \dot{n}_i = \dot{n}_{i,in} + \dot{V} \sum_j v_{ij} \lambda_j \quad (2.1.11c)$$

oder

$$\lambda \equiv \frac{1}{\dot{V}} \frac{\dot{n}_i - \dot{n}_{i,in}}{v_i} \quad \text{und} \quad \lambda_j \equiv \frac{1}{\dot{V}} \frac{\dot{n}_{ij} - \dot{n}_{ij,in}}{v_{ij}} \quad (2.1.11d)$$

λ, λ_j : bezieht sich auf den *Fortschritt* einer Reaktion j (*Formelumsatz*) und *nicht* auf eine chemische Spezies i

$\Delta\lambda = 1$: eine *Reaktion* (z. B. $v_A A \rightarrow v_P P$) schreitet um *einen Formelumsatz* fort

- *Vorteile* von λ :

- ▲ für *jede* Reaktion existiert nur noch *eine* Variable für alle Reaktanden i = A, B, ... P, Q, ... dieser Reaktion
- ▲ durch Definition weiterer, *intensiver* Reaktionslaufzahlen $\bar{\lambda}$ und $\bar{\bar{\lambda}}$ lassen sich z. B. alle Konzentrationen c_i , Stoffmengenanteile \bar{x}_i , Massenkonzentrationen ρ_i , Massenverhältnisse Y_i , bei Ablauf *einer* Reaktion *eindeutig* als Funktion *einer* Variablen (λ oder $\bar{\lambda}$ oder $\bar{\bar{\lambda}}$) formulieren

- **Definitionen** von $\bar{\lambda}$ und $\bar{\bar{\lambda}}$ [für j = 1]

$$\bar{\lambda} \equiv \frac{\lambda}{\rho} \equiv \frac{1}{m} \frac{n_i - n_{i,0}}{v_i} \quad (2.1.11e)$$

mit der (Gesamt-) Dichte der Reaktionsmasse:

$$\rho \equiv \frac{m}{V} \quad (2.1.11f)$$

$\bar{\lambda}$ [kmol/kg] : *massenbezogene (intensive) Reaktionslaufzahl*

$$\bar{\bar{\lambda}} \equiv \frac{\lambda}{c_0} \quad (2.1.11g)$$

mit der *Gesamt - Stoffmengenkonzentration* der Reaktionsmasse am Anfang (bzw. Eintritt):

$$c_0 = \sum_i c_{i,0} \quad (2.1.11h)$$

$$\text{worin } c_i = \frac{n_i}{V} = \frac{\dot{n}_i}{\dot{V}} \quad (2.1.11i)$$

die *Stoffmengenkonzentration* der Komponente i bedeutet

$\bar{\bar{\lambda}}$ [-] : *dimensionslose* Reaktionslaufzahl

- intensive Größen zur Charakterisierung der Zusammensetzung der Reaktionsmasse

▲ Stoffmengenkonzentrationen

$V = \text{const.}$ bzw. $\dot{V} = \text{const.}$

aus Gln. (2.1.11a) und (2.1.11c) folgt:

$$\boxed{c_i = c_{i,0} + v_i \lambda} \quad \text{und} \quad c_i = c_{i,\text{in}} + v_i \lambda \quad (2.1.12a)$$

$$\text{oder} \quad c_i = c_{i,0} + \sum_j v_{ij} \lambda_j \quad \text{bzw.} \quad c_i = c_{i,\text{in}} + \sum_j v_{ij} \lambda_j$$

aus Gl. (2.1.12a) folgt durch Summierung (\sum_i):

$$\sum_i c_i = \sum_i c_{i,0} + \sum_i v_i \lambda$$

$$\text{oder mit } c \equiv \sum_i c_i \quad \text{und} \quad c_0 \equiv \sum_i c_{i,0} \quad (2.1.12b)$$

$$c = c_0 + \sum_i v_i \lambda \quad (2.1.12c)$$

▲ Stoffmengenanteile

$$x_i \equiv \frac{n_i}{n} = \frac{c_i}{c} \quad (2.1.12d)$$

mit Gln. (2.1.12a), (2.1.12b) folgt aus Gl. (2.1.12d):

$$\boxed{x_i = \frac{c_{i,0} + v_i \lambda}{c_{i,0} + \sum_i v_i \lambda}} \quad (2.1.12e)$$

oder mit

$$x_{i,0} \equiv \frac{n_{i,0}}{n_0} = \frac{c_{i,0}}{c_0} \quad (2.1.12f)$$

und $\bar{\lambda}$ nach Gl. (2.1.11g):

$$x_i = \frac{x_{i,0} + v_i \bar{\lambda}}{1 + \sum_i v_i \bar{\lambda}} \quad (2.1.12g)$$

Koeffizientenvergleich von Gln. (2.1.12g), (2.2.4a):

$$\bar{\lambda} \equiv \frac{x_{A,0} U_A}{|v_A|} \quad \text{oder} \quad (2.1.12h)$$

$$\bar{\lambda}_j \equiv \frac{x_{A,0} U_{Aj}}{|v_{Aj}|} \quad (2.1.12i)$$

▲ Massenkonzentrationen

$$\rho_i = \frac{m_i}{V} = \frac{n_i \tilde{M}_i}{V} = c_i \tilde{M}_i \quad (2.1.12k)$$

\tilde{M}_i [kg/mol] : molare Masse der Komponente i

mit Gl. (2.1.12a) folgt aus Gl. (2.1.12k):

$$\rho_i = c_{i,0} \tilde{M}_i + v_i \tilde{M}_i \lambda$$

$$\text{oder mit } \rho_{i,0} \equiv c_{i,0} \tilde{M}_i \quad (2.1.12l)$$

$$\rho_i = \rho_{i,0} + v_i \tilde{M}_i \lambda \quad (2.1.12m)$$

▲ Massenanteile

$$y_i \equiv \frac{m_i}{m} \quad (2.1.12n)$$

oder mit Gln (2.1.12k), (2.1.11f):

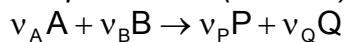
$$y_i \equiv \frac{\rho_i}{\rho} \quad (2.1.12o)$$

$$\text{oder mit Gln. (2.1.12m), (2.1.11e) mit } y_{i,0} \equiv \frac{\rho_{i,0}}{\rho} : \quad (2.1.12p)$$

$$y_i = y_{i,0} + v_i \tilde{M}_i \bar{\lambda} \quad (2.1.12q)$$

- Berechnung stöchiometrischer Bilanzen

Beispiel für Gl. (2.1.12a) für eine Reaktion (j = 1)



nach Gl. (2.1.12a) gilt für:

$$i \equiv A \quad : \quad c_A = c_{A,0} + v_A \lambda \quad (2.1.13a)$$

$$i \equiv B \quad : \quad c_B = c_{B,0} + v_B \lambda \quad (2.1.13b)$$

$$i \equiv P \quad : \quad c_P = c_{P,0} + v_P \lambda \quad (2.1.13c)$$

$$i \equiv Q \quad : \quad c_Q = c_{Q,0} + v_Q \lambda \quad (2.1.13d)$$

durch *Eliminieren* von λ aus Gln. (2.1.13a, b) folgt:

$$c_{A,0} - c_A = (c_{B,0} - c_B) \frac{(-v_A)}{(-v_B)} \quad (2.1.13e)$$

aus Gl. (2.1.1a) folgt:

$$\boxed{c_A = c_{A,0} (1 - U_A)} \quad (2.1.13f)$$

aus Gln. (2.1.13e), (2.1.13f) folgt:

$$\boxed{c_B} = c_{B,0} \left[1 - \frac{(-v_B) c_{A,0} U_A}{(-v_A) c_{B,0}} \right] \equiv \boxed{c_{B,0} (1 - \lambda_E U_A)} \equiv c_{B,0} (1 - U_B) \quad (2.1.13g)$$

↓
Gl. (2.2.22d)

durch *Eliminieren* von λ aus Gln. (2.1.13a), (2.1.13c) folgt:

$$\boxed{c_P} = c_{P,0} + \frac{v_P}{(-v_A)} (c_{A,0} - c_A) \quad (2.1.13h)$$

$$= \boxed{c_{P,0} + \frac{v_P}{(-v_A)} c_{A,0} U_A} \quad (2.1.13i)$$

durch *Eliminieren* von λ aus Gln. (2.1.13a), (2.1.13d) folgt:

$$\boxed{c_Q} = c_{Q,0} + \frac{v_Q}{(-v_A)} (c_{A,0} - c_A) \quad (2.1.13j)$$

$$= \boxed{c_{Q,0} + \frac{v_Q}{(-v_A)} c_{A,0} U_A} \quad (2.1.13k)$$

Bemerkungen:

- Die Konzentrationen c_A , c_B , c_P , c_Q lassen sich also mit dem Umsatz U_A verknüpfen.
- Gln. (2.1.13 f, g, i, j) : stöchiometrische Bilanzen für den Fall, dass eine single Reaktion ($j=1$) abläuft.

2.2 Umsatz und chemische Zusammensetzung

■ Stöchiometrische Umsatzgleichung



$$|v_A| \tilde{M}_A + |v_B| \tilde{M}_B = v_P \tilde{M}_P$$

oder

$$-v_A \tilde{M}_A - v_B \tilde{M}_B = v_P \tilde{M}_P$$

allgemein:

$$|v_A| A + |v_B| B = v_P P + v_Q Q$$

$$|v_A| \tilde{M}_A + |v_B| \tilde{M}_B = v_P \tilde{M}_P + v_Q \tilde{M}_Q$$

oder

$$-v_A \tilde{M}_A - v_B \tilde{M}_B = v_P \tilde{M}_P + v_Q \tilde{M}_Q$$

$$\Rightarrow \sum_i (v_i \tilde{M}_i) = 0 \quad (2.2.2)$$

v_i : stöchiometrische Faktoren

$v_i > 0$: für Reaktionsprodukte

$v_i < 0$: für Reaktionspartner (Edukte)

\tilde{M}_i : molare Masse der Komponente i

$$\left[\frac{\text{kg}}{\text{kmol}} \equiv \frac{\text{g}}{\text{mol}} \right]$$

$n_{A,0} U_A$: umgesetzte Stoffmenge [mol bzw. kmol] der Komponente $i = A$

nach der stöchiometrischen Umsatzgleichung sind dann gleichzeitig:

$$\frac{|v_B|}{|v_A|} n_{A,0} U_A \quad \text{mol der Komponente B } \textit{verbraucht}.$$

$$\frac{|v_P|}{|v_A|} n_{A,0} U_A \quad \text{mol der Komponente P } \textit{gebildet} \text{ und}$$

$$\frac{|v_Q|}{|v_A|} n_{A,0} U_A \quad \text{mol der Komponente Q } \textit{gebildet} \text{ worden}$$

Wird die *umsatzbezogene* Komponente mit A bezeichnet, so werden von jeder Komponente i:

$$\frac{|v_i|}{|v_A|} n_{A,0} U_A \quad \text{mol } \textit{gebildet oder verbraucht}.$$

Die Stoffmenge n_i der Komponente i *nach erfolgtem Umsatz* U_A der Bezugskomponente $i \equiv A$ ist:

$$\boxed{n_i(U_A) = n_{i,0} + \frac{v_i}{|v_A|} n_{A,0} U_A} \quad (2.2.3a)$$

Für die Summe $\sum_i n_i$ aller Komponenten i der Reaktionsmasse folgt aus Gl. (2.2.3a):

$$\sum_i n_i(U_A) = \sum_i n_{i,0} + \frac{\sum_i v_i}{|v_A|} n_{A,0} U_A \quad (2.2.3b)$$

Für den Stoffmengenanteil \tilde{x}_i einer beliebigen Komponente i der Reaktionsmasse ergibt sich nach erfolgtem Umsatz U_A aus Gln. (2.2.3a), (2.2.3b):

$$\tilde{x}_i \equiv \frac{n_i(U_A)}{\sum_i n_i(U_A)} = \frac{n_{i,0} + \frac{v_i}{|v_A|} n_{A,0} U_A}{\sum_i n_{i,0} + \frac{\sum_i v_i}{|v_A|} n_{A,0} U_A}$$

oder nach Division von Zähler und Nenner durch $\sum_i n_{i,0}$:

$$\boxed{\tilde{x}_i(U_A) \equiv \frac{\tilde{x}_{i,0} + \frac{v_i}{|v_A|} \tilde{x}_{A,0} U_A}{1 + \frac{\sum_i v_i}{|v_A|} \tilde{x}_{A,0} U_A}} \quad (2.2.4a)$$

$$\equiv \frac{\tilde{x}_{i,0} + v_i \tilde{\lambda}}{1 + \sum_i v_i \tilde{\lambda}}$$

→ Gl. (2.1.12g)

$i \equiv A, B, \dots, P, Q, \dots$

bzw.

$$U_A \equiv \frac{\tilde{x}_{i,0} - \tilde{x}_i}{\frac{\sum_i v_i}{|v_A|} \tilde{x}_{A,0} \tilde{x}_i - \frac{v_i}{|v_A|} \tilde{x}_{A,0}} \quad (2.2.4b)$$

• **Spezialfälle von Gl. (2.2.3a):**

- für Reaktionen in *flüssiger Phase* mit $V \neq f(U_A)$ folgt aus Gl. (2.2.3a) die Näherung:

$$c_i(U_A) = \frac{n_i(U_A)}{V} \approx \frac{1}{V} \left(n_{i,0} + \frac{v_i}{|v_A|} n_{A,0} U_A \right)$$

$$\text{oder} \quad c_i(U_A) = c_{i,0} + \frac{v_i}{|v_A|} c_{A,0} U_A \quad (2.2.5a)$$

- für nicht volumenbeständige Reaktionen (z. B. bei Gasphasenreaktionen) gilt $V = f(U_A) \neq \text{const.}$:

$$V(U_A) = V_0 (1 + \varepsilon U_A) \quad (2.2.5b)$$

mit der *Ausdehnungszahl* ε der Reaktionsmasse infolge Umsatz U_A :

$$\varepsilon \equiv \frac{V(U_A = 1) - V(U_A = 0)}{V(U_A = 0)} \quad (2.2.5c)$$

Berücksichtigt man zusätzlich die Abhängigkeit des Reaktionsvolumens von Druck und Temperatur durch einen *Faktor* γ so erhält man aus Gl. (2.2.5b):

$$V(U_A, p, T) = \gamma V_0 (1 + \varepsilon U_A) \quad (2.2.5d)$$

Für die Konzentration c_i erhält man dann aus den Gln. (2.2.3a), (2.2.5d):

$$c_i(U_A) \equiv \frac{n_i(U_A)}{V} = \frac{n_{i,0} + \frac{v_i}{|v_A|} n_{A,0} U_A}{\gamma V_0 (1 + \varepsilon U_A)} \quad (2.2.6a)$$

oder für $i \equiv A$ (mit $|v_A| = -v_A$ wegen $v_A < 0$):

$$c_A(U_A) = \frac{n_{A,0}(1 - U_A)}{\gamma V_0 (1 + \varepsilon U_A)} = c_{A,0} \frac{(1 - U_A)}{\gamma (1 + \varepsilon U_A)} \quad (2.2.6b)$$

• **Spezialfälle von Gl. (2.2.4a):**

- $\tilde{x}_i(U_A)$: chemische Zusammensetzung der Reaktormasse nach erfolgtem Umsatz U_A
- *volumenbeständige* Reaktionen ($\sum_i v_i = 0$) und/oder für Reaktionen mit $U_A \ll 1$:

$$\tilde{x}_i(U_A) = \tilde{x}_{i,0} + \frac{v_i}{|v_A|} \tilde{x}_{A,0} U_A \quad (2.2.7a)$$

oder für *Gasphasenreaktionen* ($\tilde{x}_i \sim p_i$):

$$p_i(U_A) = p_{i,0} + \frac{v_i}{|v_A|} p_{A,0} U_A \quad (2.2.7b)$$

• Anwendung von Gl. (2.2.4a) zur Berechnung des *maximalen* (Gleichgewichts-) Umsatzes $U_{A,gl}$ am Beispiel von Reaktionen *realer* Gase

- Zur Bedeutung von $U_{A,gl}$

▲ $U_{A,gl} \approx 10\%$

wenn *wirtschaftlicher Mindestumsatz* $U_{A,min} \approx 40\%$ beträgt, dann ist *Realisierung* des Prozesses mit $U_{A,gl} \approx 10\%$ *nicht* wirtschaftlich

▲ $U_{A,gl} \approx 40\%$

$U_{A,real} \approx 38\%$

⇒ Katalysatorentwicklung zur Erhöhung des Umsatzes $U_{A,real}$ i. A. nur sinnvoll bei großer Produktionsleistung

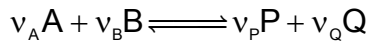
▲ $U_{A,gl} \approx 40\%$

$$U_{A,real} \approx 10\%$$

⇒ Katalysatorentwicklung i. A. sinnvoll

- **Basisgleichungen**

homogene Gasphasenreaktion:



reale Gase:

$$f_i = \varphi_i p_i = \varphi_i y_i p \tag{2.2.8a}$$

- φ_i [-] : Fugazitätskoeffizient der Gaskomponente i
- p_i [bar] : Partialdruck der Gaskomponente i
- p [bar] : Gesamtdruck
- f_i [bar] : Fugazität der Gaskomponente i

$$\frac{f_P^{v_P} f_Q^{v_Q}}{f_A^{v_A} f_B^{v_B}} \equiv \frac{y_P^{v_P} y_Q^{v_Q} \varphi_P^{v_P} \varphi_Q^{v_Q} p^{v_P} p^{v_Q}}{y_A^{v_A} y_B^{v_B} \varphi_A^{v_A} \varphi_B^{v_B} p^{v_A} p^{v_B}} \equiv K_f = \text{const.} \tag{2.2.8b}$$

Aus Gl. (2.2.8b) folgt:

$$\sum_i v_i \ln y_i = \ln K_f - \sum_i v_i \ln \varphi_i - \sum_i v_i \ln p \tag{2.2.8c}$$

Mit $y_i(U_A)$ analog zu Gl. (2.2.4a) folgt aus Gl. (2.2.8c):

$$\underbrace{\sum_i v_i \ln \frac{y_{i,0} + \frac{v_i}{|v_A|} y_{A,0} U_{A,gl}}{1 + \frac{i}{|v_A|} y_{A,0} U_{A,gl}}}_{a(U_A)} = \underbrace{\ln K_f - \sum_i v_i \ln \varphi_i - \sum_i v_i \ln p}_{b(T)} \tag{2.2.8d}$$

mit $K_f = \text{const.} \neq f(p) \equiv K_p(p = 1 \text{ bar})$ (2.2.8e)

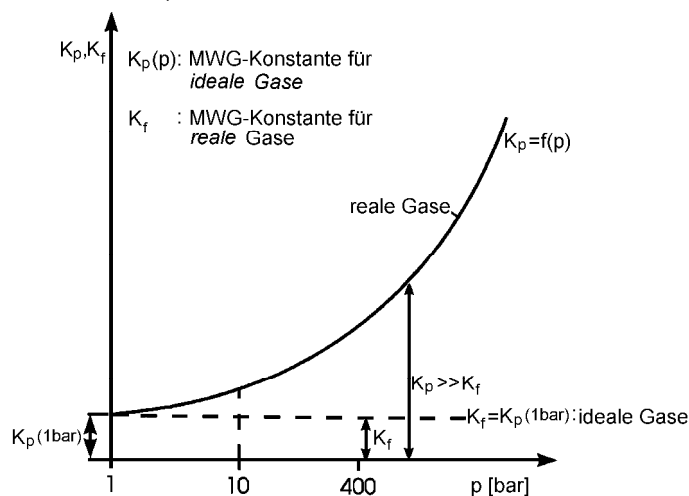


Abb. 2.6 Abhängigkeit von K_p , K_f vom Gesamtdruck p

für alle $p > 1$ bar gilt:

$$K_f = K_p(p = 1 \text{ bar}) = \text{const.} \neq f(p) \tag{2.2.8f}$$

▲ Grafische Lösung der Gl. (2.2.8d)

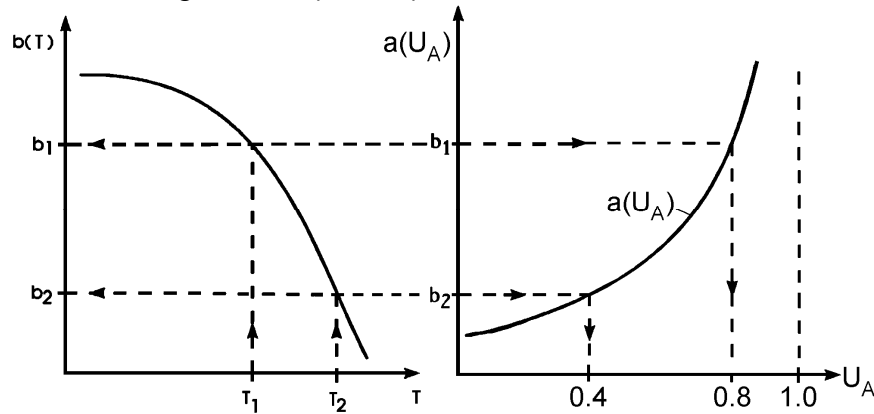


Abb. 2.7 Grafische Bestimmung des maximalen Gleichgewichtsumsatzes $U_{A,gl}$ in Abhängigkeit von der Temperatur T ; es müssen bekannt sein: $y_{i,0}$, K_f bzw. K_p ($p=1$ bar) und φ_i

Der thermodynamisch berechenbare max. (Gleichgewichts-) Umsatz $U_{A,gl}$ ist – infolge reaktionskinetischer Hemmungen (z. B. Reaktionsgeschwindigkeit r klein) sowie der (zu kurzen) Verweilzeit – nicht in allen Temperaturbereichen realisiert:

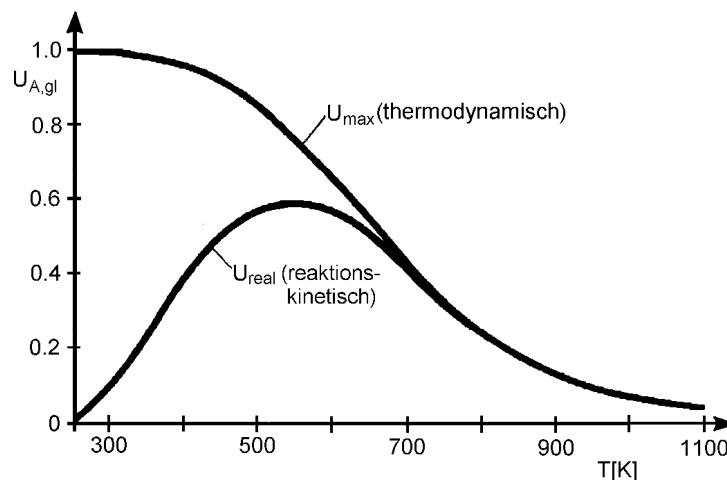


Abb. 2.8 Abhängigkeit des Gleichgewichtsumsatzes $U_{A,gl}(T)$ sowie des tatsächlichen Umsatzes $U_{A,real}(T)$ von der Temperatur T

• **Gültigkeitsbereich** von Gln. (2.2.3a), (2.2.4a):

- es liegt nur *eine* stöchiometrisch unabhängige single Reaktion in einem *batch*-Reaktor (BR) vor. Bei komplexen Reaktionen ist die Anwendung der *Matrizenrechnung* zweckmäßig für *conti*-Reaktoren gelten *analoge* Formeln, wenn (1) der Index „0“ durch „in“ und (2) die Stoffmenge n_i durch den Stoffmengenstrom \dot{n}_i sowie (3) das Volumen V durch den Volumenstrom \dot{V} der Reaktionsmasse ersetzt werden
- (a) es werden keine *Reaktionskomponenten* ausgeschieden
- (b) es werden keine *Reaktionsprodukte* ausgeschieden
- (c) *keine Rückführung* der Reaktionsmasse, d. h. es liegt z. B. kein Kreislaufreaktor vor
- (d) Reaktionsmasse wird *nicht* an mehreren Stellen des Reaktors zugegeben, d. h. es liegt *kein* Kreuzstromreaktor vor

Im Folgenden werden für die Spezialfälle (a) bis (d) die *modifizierten Gleichungen* der Beziehungen (2.2.3a) bzw. (2.2.4a) angegeben:

- (a) eine Reaktionskomponente wird aus der Reaktionsmasse *ausgeschieden* (z. B. durch Kondensation oder Absorption aus gasförmigen Gemischen, durch Verdampfen oder Sublimieren aus flüssigen bzw. festen Reaktionsmassen) mit der Stoffmenge n_{aus} :

$$\tilde{x}_i(U_A) = \frac{\tilde{x}_{i,0} + \frac{v_i}{|v_A|} \tilde{x}_{A,0} U_A}{1 + \frac{\sum_i v_i}{|v_A|} \tilde{x}_{A,0} U_A - \frac{n_{\text{aus}}}{\sum_i n_{i,0}}}$$

- (b) ein Reaktionsprodukt P wird praktisch vollständig aus der Reaktionsmasse ausgeschieden:

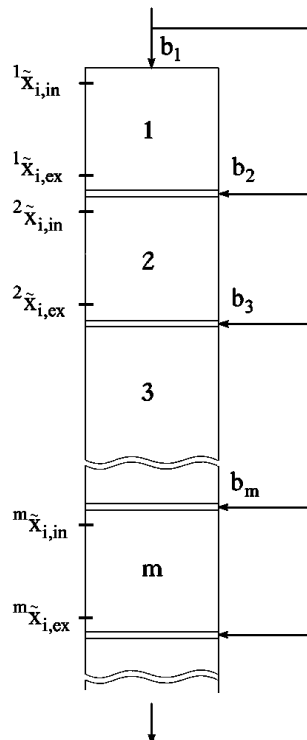
$$\tilde{x}_i(U_A) = \frac{\tilde{x}_{i,0} + \frac{v_i}{|v_A|} \tilde{x}_{A,0} U_A}{1 + \frac{\sum_i v_i - v_P}{|v_A|} \tilde{x}_{A,0} U_A}$$

- (c) die Reaktionsmasse wird im *Kreislauf* geführt (\rightarrow Kap. 4.6):

$$\tilde{x}_{i,\text{ro},\text{in}} = \frac{1}{1+R} \tilde{x}_{i,\text{in}} + \frac{R}{1+R} \tilde{x}_i U_A$$

$$R \equiv \frac{\dot{V}_{\text{ro}}}{\dot{V}_{\text{ex}}} \equiv \frac{\dot{n}_{i,\text{ro}}}{n_{i,\text{in}}} \quad : \text{ Kreislaufverhältnis}$$

- (d) die Reaktionsmasse wird dem *conti*-Reaktor *nicht* an einer einzigen Stelle zugegeben, sondern sie wird mit den Bruchteilen b_1, b_2, \dots, b_m vor den Abschnitten 1, 2, ..., m zugegeben:



dann gilt für den Stoffmengenanteil ${}^m\tilde{x}_{i,in}$ jeder Komponente i vor den einzelnen Abschnitten:

$${}^m\tilde{x}_{i,in} = \frac{(b_1 + b_2 + \dots + b_m) \tilde{x}_{i,in} + \frac{v_i}{|v_A|} \tilde{x}_{A,in} U_{m-1}}{(b_1 + b_2 + \dots + b_m) + \frac{v_i}{|v_A|} \tilde{x}_{A,in} U_{m-1}}$$

sowie *nach* den einzelnen Abschnitten:

$${}^m\tilde{x}_{i,ex} = \frac{(b_1 + b_2 + \dots + b_m) \tilde{x}_{i,in} + \frac{v_i}{|v_A|} \tilde{x}_{A,in} U_m}{(b_1 + b_2 + \dots + b_m) + \frac{v_i}{|v_A|} \tilde{x}_{A,in} U_m}$$

■ (stöchiometrisches) **Einsatzverhältnis**
(Zulaufgemisch bzw. Zulaufzusammensetzung) λ_E

irreversible Reaktion



Die Umsätze U_A , U_B der Edukte (Rohstoffe) in einem *kontinuierlichen* Reaktor sind definiert als:

$$U_A \equiv \frac{\dot{n}_{A,in} - \dot{n}_A}{\dot{n}_{A,in}} \quad (2.2.10)$$

$$U_B \equiv \frac{\dot{n}_{B,in} - \dot{n}_B}{\dot{n}_{B,in}} \quad (2.2.11)$$

Für *stationäre Bedingungen* oder zwischen *stationären Zuständen* (bei instationärem Übergangsverhalten) gilt:

$$\frac{\dot{n}_{A,in} - \dot{n}_A}{v_A} = \frac{\dot{n}_{B,in} - \dot{n}_B}{v_B} \quad (2.2.12)$$

mit den Gln. (2.2.10), (2.2.11) folgt aus Gl. (2.2.12):

$$U_B \equiv \lambda_E U_A \quad (2.2.13a)$$

$$\lambda_E \equiv \frac{v_B \dot{n}_{A,in}}{v_A \dot{n}_{B,in}} \quad \text{bei zwei Edukten A, B} \quad (2.2.13b)$$

$\lambda_E (>1 \text{ oder } <1)$: *Einsatzverhältnis*, Zulaufzusammensetzung, Zulauf(gemisch)

$\lambda_E = 1$: *stöchiometrisches* Einsatzverhältnis, *stöchiometrischer* Zulauf

Gewöhnlich wird eine Komponente (z.B. A \equiv *Unterschusskomponente*) im *Unterschuss* bzw. eine Komponente B oder C im *Überschuss* zugeführt:

$$\frac{\dot{n}_{A,in}}{|v_A|} \leq \frac{\dot{n}_{B,in}}{|v_B|} \quad (2.2.14a)$$

oder mit Gl. (2.2.13b):

$$\lambda_{E} \leq 1 \quad (2.2.14b)$$

wie sich leicht zeigen lässt, gelten für die Reaktion Gl. (2.2.9) folgende Beziehungen:

$$U_B = \frac{v_B \dot{n}_{A,in}}{\underbrace{v_A \dot{n}_{B,in}}_{\lambda_{E,B}}} U_A \quad U_C = \frac{v_C \dot{n}_{A,in}}{\underbrace{v_A \dot{n}_{C,in}}_{\lambda_{E,C}}} U_A$$

↳ $\hat{=}$ Gl. (2.2.13b)

⇒ allgemein gilt:

$$\lambda_{E,i} \equiv \frac{v_i \dot{n}_{A,in}}{v_A \dot{n}_{i,in}} \quad (2.2.14c)$$

bei *mehr* als zwei Edukten für $i \equiv B, C, D, \dots$ ($i \neq A$)

■ relativer Umsatz $U_{rel} \equiv U$ bei *irreversiblen* Reaktionen

eine bedeutende Zielgröße der Reaktorberechnung ist der *relative Umsatz* U_{rel} :

$$U_{rel} \equiv U \equiv \frac{U_i}{U_{i,max}} \quad (2.2.15)$$

- U_i : tatsächlicher, zeitabhängiger Umsatz bezüglich des Eduktes i
(z. B. $i = A, B, C, \dots$); $U_i \leq 1$
- $U_{i,max}$: thermodynamisch maximal möglicher Umsatz, wenn eine *irreversible* (*einseitige*) Reaktion (z. B. Gl. (2.2.9)) abläuft;
 $U_{i,max} = 1$, wenn $i \hat{=}$ Unterschusskomponente

für $i \equiv A$ folgt aus Gl. (2.2.15):

$$U \equiv \frac{U_A}{U_{A,max}} \quad (2.2.16a)$$

da für die Unterschusskomponente $U_{A,max} = 1$ ist, ergibt sich aus Gl. (2.2.16a):

$$U_A = U \quad (2.2.16b)$$

aus den Gln. (2.2.16b), (2.2.13a) folgt:

$$U_B = \lambda_E U \quad (2.2.16c)$$

Folgerungen aus den Gln. (2.2.16a, b, c):

- wenn nur eine (irreversible) chemische Reaktion abläuft, dann ist allein die Berechnung des *relativen* Umsatzes U nach Gl. (2.2.16a) erforderlich:
alle anderen umsatzbestimmten Größen lassen sich dann aus U berechnen
- die Umsätze U_A, U_B lassen sich nach den Gln. (2.2.16b), (2.2.16c) aus U berechnen
- in allen *folgenden* Formeln bei einfachen *single* Reaktionen in denen die Umsätze U_A, U_B auftreten, wird i. A. der *relative* Umsatz U eingesetzt
⇒ U gilt dann, entsprechend den Gln. (2.2.16b), (2.2.16c) für U_A bzw. für U_B

■ relativer Umsatz U_{gl} bei *reversiblen* Reaktionen



Als *zusätzlicher* Parameter (neben U_A, λ_E) tritt hier der *relative Gleichgewichts-*umsatz U_{gl} auf:

$$U_{\text{gl}} \equiv U_i / U_{i,\text{gl}} \leq 1 \quad (2.2.18)$$

U_i : tatsächlicher, zeitabhängiger Umsatz bezüglich des Eduktes i , wenn eine *reversible* (z. B. Gl. (2.2.17)) Reaktion abläuft

$U_{i,\text{gl}}$: thermodynamisch maximal möglicher *Gleichgewichtsumsatz* der Komponente i

Aus Gl. (2.2.18) folgt, analog zu Gl. (2.2.16b) für $i \equiv A$ und $U_{A,\text{gl}} = 1$:

$$U_A = U_{\text{gl}} \quad (2.2.19)$$

• **Berechnung des Gleichgewichtsumsatzes $U_{i,\text{gl}}$**

Durch Verwenden der *Reaktionslaufzahl* λ [\rightarrow Gln. (2.1.12a)] lässt sich z.B. für die reversible Reaktion Gl. (2.2.17) der relative Gleichgewichtsumsatz $U_{A,\text{gl}}$ berechnen.

Beispiel: Berechnung von $U_{A,\text{gl}}$

Flüssigphasen - Reaktion Gl. (2.2.17) mit

$$v_A = v_B = -1 \text{ und } v_P = 1$$



$$c_{A,\text{gl}} = c_{A,0} (1 - U_{A,\text{gl}}) \quad \text{entspr. Gl. (2.1.13f)} \quad (2.2.20a)$$

$$c_{B,\text{gl}} = c_{B,0} \left(1 - \frac{c_{A,0}}{c_{B,0}} U_{A,\text{gl}} \right) \equiv c_{B,0} (1 - \lambda_E U_{A,\text{gl}}) \quad \text{entspr. Gl. (2.1.13g)} \quad (2.2.20b)$$

$$c_{P,\text{gl}} = c_{A,0} U_{A,\text{gl}} \quad \text{entspr. Gl. (2.1.13i) für } c_{P,0} = 0 \quad (2.2.20c)$$

In den *Übungen* wird gezeigt, dass die Gln. (2.2.20a-c) auch dann resultieren, wenn die Gleichgewichtsreaktion – korrekterweise – als *zwei* Reaktionen ($j = 2$) betrachtet wird. Dann sind die "Summgleichungen" Gln. (2.1.1a), (2.1.12a) zu verwenden.

MWG - Konstante K_c (für Gasphasenreaktionen K_p):

$$K_c \equiv \frac{c_{P,\text{gl}}}{c_{A,\text{gl}} c_{B,\text{gl}}} \quad (2.2.21a)$$

Der *Gleichgewichtsumsatz* $U_{A,\text{gl}}$ lässt sich berechnen, wenn Gln. (2.2.20a,b,c)

in Gl. (2.2.21a) eingesetzt werden:

$$K_c c_{B,0} = \frac{U_{A,\text{gl}}}{(1 - U_{A,\text{gl}}) (1 - \lambda_E U_{A,\text{gl}})} \quad (2.2.21b)$$

■ **Konzentrationen c_i im Reaktor und relativer Umsatz U**

nach Gl. (2.2.5a) für $c_i \equiv \dot{n}_i / \dot{V}$ folgt mit:

$$c_i \equiv \frac{\dot{V}_{in}}{\dot{V}} \left(\frac{\dot{n}_i}{\dot{V}} \right) \quad \text{oder} \quad (2.2.22a)$$

$$c_i(\mathbf{U}) = \frac{\dot{V}_{in}}{\dot{V}} \left(c_{i,in} + \frac{v_i}{|v_A|} c_{A,in} \mathbf{U} \right) \quad (2.2.22b)$$

- für *Flüssigphasenreaktionen* ist $\dot{V} \approx \dot{V}_{in}$ eine hinreichende Näherung:

$$c_i(\mathbf{U}) = c_{i,in} + \frac{v_i}{|v_A|} c_{A,in} \mathbf{U} \quad (2.2.22c)$$

worin $\mathbf{U} \equiv U_A$ oder $\lambda_E \mathbf{U} \equiv U_B$ bedeuten, mit

$$\lambda_E = \frac{v_B c_{A,in}}{v_A c_{B,in}} \quad (2.2.22d)$$

- für *Gasphasenreaktionen* gilt:

$\dot{V}_{in} \neq \dot{V}$, laufen jedoch bei $p \approx \text{const.}$ ab

wenn das *ideale* Gasgesetz näherungsweise erfüllt ist:

$$p_i V = n_i \tilde{R} T \Rightarrow p_i = c_i \tilde{R} T$$

mit $\tilde{y}_i \equiv \frac{p_i}{p}$ folgt:

$$\boxed{c_i = \frac{p}{\tilde{R} T} \tilde{y}_i} \quad (2.2.23a)$$

mit Gl. (2.2.4a) für $U_A \equiv U$, resultiert aus Gl. (2.2.23a) für Gasphasenreaktionen, im Fall eines *conti*-Reaktors:

$$c_i(\mathbf{U}) = \frac{p}{\tilde{R} T} \frac{\tilde{y}_{i,in} + \frac{v_i}{|v_A|} \tilde{y}_{A,in} \mathbf{U}}{1 + \frac{v_i}{|v_A|} \tilde{y}_{A,in} \mathbf{U}} \quad (2.2.23b)$$

oder infolge $p_i = \tilde{y}_i p$ resultiert aus Gl.(2.2.4a) für $U_A \equiv U$:

$$p_i(\mathbf{U}) = \frac{p_{i,in} + \frac{v_i}{|v_A|} p_{A,in} \mathbf{U}}{1 + \frac{v_i}{|v_A|} \frac{p_{A,in}}{p} \mathbf{U}} \quad (2.2.23c)$$

worin $\mathbf{U} \equiv U_A$ oder $\lambda_E \mathbf{U} \equiv U_B$ bedeuten.

Technische Chemie	FB 6	Universität Duisburg	A. Schönbacher
Chemische Reaktionstechnik		2.0 Chemische Reaktionstechnik	Blatt: 2.0 - 52

2.3 komplexe Reaktionen

- über die **Stöchiometrie** erhält man *quantitative* Aussagen über die **Zusammensetzung** des Reaktionsgemisches. Als **Basis der Stöchiometrie** werden herangezogen:
 - das Gesetz von der Erhaltung der Masse (Gesamtmasse und Elementen/Atommassen)
 - die Gesetze der konstanten, multiplen und äquivalenten Proportionen
 - die Stöchiometrie **einfacher** Reaktionen wird hier **nicht** behandelt
 - es liegt ein Gemisch von N Reaktionskomponenten $i \equiv A, B, C \dots P, Q, R, \dots$ vor die nach einem - zunächst unbekanntem Reaktionsschema - chemisch reagieren, wobei sie i.a. an $j = 1, 2, 3 \dots M$ Reaktionen beteiligt sind

die Stöchiometrie **komplexer** Reaktionen beschäftigt sich mit folgenden Fragen und deren Beantwortung:

- von welcher **Anzahl** und von **welchen** Komponenten (*freie* Komponenten oder **Schlüsselkomponenten**) müssen die *Molzahänderungen*

$$\Delta n_i \equiv n_i - n_{i,in} \quad (\text{batch - Betrieb}) \quad (2.36a)$$

Technische Chemie	FB 6	Universität Duisburg	A. Schönbacher
Chemische Reaktionstechnik		2.0 Chemische Reaktionstechnik	Blatt: 2.0 - 53

oder

$$\Delta \dot{n}_i \equiv \dot{n}_i - \dot{n}_{i,in} \quad (\text{conti - Betrieb}) \quad (2.36b)$$

mindestens bekannt sein um die Δn_i bzw. $\Delta \dot{n}_i$ **aller** anderen (*gebundener*) Komponenten zu berechnen?

- welche **Anzahl** und **welche** Reaktions/Umsatzgleichungen (linear unabhängiger **Schlüsselreaktionen**) sind mindestens erforderlich um die Δn_i **aller** Komponenten zu erklären?
oder: enthält ein Satz (intuitiv) formulierter Reaktionsgleichungen
 - alle Schlüsselreaktionen?
 - "unnötige" Schlüsselreaktionen, die am Reaktionsgeschehen vernachlässigbar sind?
- welcher quantitativer **Zusammenhang** existiert zwischen Δn_i bzw. $\Delta \dot{n}_i$ und λ_j ?
- sind die formulierten Schlüsselreaktionen hinreichend (vollständig), um das reale chemische Reaktionsgeschehen bzw. die Reaktionskinetik quantitativ zu beschreiben?

Technische Chemie	FB 6	Universität Duisburg	A. Schönbacher
Chemische Reaktionstechnik		2.0 Chemische Reaktionstechnik	Blatt: 2.0 - 54

2.3.1 Ermittlung von Schlüsselkomponenten

- In einem geschlossenen System bleibt auch bei Ablauf chemischer Reaktionen die Anzahl der Atome jedes einzelnen Elementes, d.h. die molare Stoffmenge b_h jedes Elementes h im *gesamten* Reaktionsgemisch konstant:

$$\sum_{i=1}^N \beta_{hi} n_i = b_h \quad (2.37a)$$

$i = 1, 2, 3 \dots N$: N Komponenten i (Spezies)
 $i \equiv A, B, C, \dots P, Q, R \dots$

$h = 1, 2, 3 \dots L$: L Elemente h (z.B. $h \equiv C, H, O$) in den
 N Komponenten

β_{hi} : Koeffizienten von Element h in der
Summenformel der Komponente i ,
z. B. $i \equiv A$

b_h [mol] : molare Stoffmenge des Elementes h
im gesamten Reaktionsgemisch

Technische Chemie	FB 6	Universität Duisburg	A. Schönbacher
Chemische Reaktionstechnik		2.0 Chemische Reaktionstechnik	Blatt: 2.0 - 55

n_i in Gl. (2.37a) ändert sich bei Ablauf einer Reaktion nach Gl. (2.36a):

aus Gln. (2.37a), (2.36a) ergeben sich (hier und im folgenden vereinfachend für den **batch** - Betrieb formuliert) die *Elementenbilanzen* (z.B. für $h = C, H, O$):

$$\sum_{i=1}^N \beta_{hi} \Delta n_i = 0 \quad (2.37b)$$

$$h = 1, 2, 3 \dots L$$

bzw. in der **Matrizenschreibweise**:

$$\mathbf{B} \Delta \mathbf{n} = \mathbf{0} \quad (2.38a)$$

$\mathbf{B} \equiv (\beta_{hi})$: **Element - Komponenten - Matrix**
 der β_{hi} vom Format (L, N) d.h. von
L Zeilen (Elemente) und **N Spalten**
 (Komponenten)

$\Delta \mathbf{n} \equiv \begin{pmatrix} \Delta n_1 \\ \Delta n_2 \\ \vdots \\ \Delta n_N \end{pmatrix}$: Spaltenvektor der
 Molzahländerungen Δn_i

$\mathbf{0} \equiv \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ \vdots \\ 0 \end{pmatrix}$: Nullvektor

Gl. (2.38a) : Basis aller stöchiometrischer Rechnungen

Technische Chemie	FB 6	Universität Duisburg	A. Schönbacher
Chemische Reaktionstechnik		2.0 Chemische Reaktionstechnik	Blatt: 2.0 - 56

● **Lösung des algebraischen Gleichungssystems (2.38)**

○ bei bekannter *Summenformel* aller an den Reaktionen beteiligten Komponenten i , stellt Gl. (2.38) ein *homogenes*, lineares (L, N) - Gleichungssystem dar mit den N **Unbekannten** Δn_i und den Koeffizienten β_{hi} .

○ die **Matrix \mathbf{B}** ist vom Format (L, N) , d.h. besitzt L Zeilen, N Spalten \Rightarrow

das zugehörige Gleichungssystem besteht aus L **algebraischen Gleichungen** und N **Variablen** (gebundene und freie **Unbekannten**)

■ **Rang $R_g(\mathbf{B}) \equiv R_\beta$** : *Rang der Element - Komponenten - Matrix \mathbf{B}*
 die Matrix $\mathbf{B} \neq 0$ hat den Rang R_β dann, wenn \mathbf{B} mindestens eine **reguläre** (*Determinante $D \neq 0$*) R_β - reihige **Untermatrix** vom Typ (R_β, R_β) besitzt und alle höherreihigen Untermatrizen von \mathbf{B} **singulär** ($D = 0$) sind

meistens ist: $\boxed{R_\beta = L}$ $_{N > L}$ (2.39a)

da die **Anzahl N der Spezies** i.a. *größer* ist als die **Anzahl L der Elemente**.

\Rightarrow es resultieren mehr Unbekannte (Δn_i) N als Gleichungen L (*unterbestimmtes* Gleichungssystem)

\Rightarrow es können (müssen) also N_{SK} Unbekannte

$\boxed{N - R_\beta = N_{SK}}$ (2.39b)

Technische Chemie	FB 6	Universität Duisburg	A. Schönbacher
Chemische Reaktionstechnik		2.0 Chemische Reaktionstechnik	Blatt: 2.0 - 57

frei gewählt (**freie Unbekannte**) und nach Gl. (2.39b) berechnet werden:

N_{SK} : Anzahl der *Schlüssel*komponenten:
 $N_{SK} < N$

R_{β} : Anzahl der *Nichtschlüssel*komponenten
 (gebundene Unbekannte)

- die **Auswahl** der Schlüsselkomponenten ist jedoch **nicht** völlig freigestellt:
 - als Schlüsselkomponente werden meist die Spezies gewählt, deren Umsätze möglichst einfach und genau meßbar sind, d.h. es liegen dann relativ große **Molzahländerungen Δn_1** der Schlüsselkomponenten vor
 - die Schlüsselkomponenten sind immer so auszuwählen, daß in den *Nichtschlüssel*komponenten **mindestens R_{β}** der vorhandenen Elemente vorkommen. Dies bedeutet, daß die Spaltenvektoren aus den β_{hi} der R_{β} Nichtschlüsselkomponenten in \mathcal{B} **linear unabhängig** sind
 - bei umfangreichen Reaktionssystemen ist die Auswahl der Schlüsselkomponenten auch aus rechen-technischen Gründen eingeschränkt, wenn zur Erstellung des stöchiometrischen Modells fehlerbehaftete **Meßwerte** vorliegen
 - die Berechnung des Ranges R_{β} kann durch Anwendung des **Gaußschen Algorithmus** erfolgen

Technische Chemie	FB 6	Universität Duisburg	A. Schönbacher
Chemische Reaktionstechnik		2.0 Chemische Reaktionstechnik	Blatt: 2.0 - 58

○ **allgemeine Lösung**

- Normalfall: $R_{\beta} = L \leq N$

es läßt sich zeigen, daß aus Gl. (2.38a) folgt:

$$\mathbf{B} \Delta \mathbf{n} = (\mathbf{B}_1 \quad \mathbf{B}_2) \begin{pmatrix} \Delta \mathbf{n}_1 \\ \Delta \mathbf{n}_2 \end{pmatrix} = 0 \quad (2.38b)$$

durch **Matrizenmultiplikation** erhält man aus Gl. (2.38b):

$$\mathbf{B}_2 \Delta \mathbf{n}_2 = -\mathbf{B}_1 \Delta \mathbf{n}_1 \quad (2.38c)$$

oder

$$\Delta \mathbf{n}_2 = -\mathbf{B}_2^{-1} \mathbf{B}_1 \Delta \mathbf{n}_1 \quad (2.38d)$$

$\Delta \mathbf{n}_1$: Spaltenvektor der Molzahländerungen der **Schlüsselkomponenten**

$\Delta \mathbf{n}_2$: Spaltenvektor der Molzahländerungen der **Nichtschlüsselkomponenten**

\mathbf{B}_2 : reguläre **Untermatrix** vom Format (L, L) die man aus \mathbf{B} eventuell durch Umordnen einiger Komponenten erhält, so daß eine quadratische Matrix mit $D \neq 0$ entsteht

\mathbf{B}_1 : **Untermatrix** vom Format (L, N - L) die aus der Festlegung von \mathbf{B}_2 resultiert

Technische Chemie	FB 6	Universität Duisburg	A. Schönbacher
Chemische Reaktionstechnik		2.0 Chemische Reaktionstechnik	Blatt: 2.0 - 59

- **Spezialfall:** $R_\beta < \text{Minimum von } \{L, N\}$

es läßt sich zeigen, daß aus Gl. (2.38a) folgt:

$$\mathbf{B} \Delta \mathbf{n} = \begin{pmatrix} \mathbf{B}_{11} & \mathbf{B}_{12} \\ \mathbf{B}_{21} & \mathbf{B}_{22} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \Delta n_1 \\ \Delta n_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \end{pmatrix}$$

oder

$$\Delta n_2 = -\mathbf{B}_{12}^{-1} \mathbf{B}_{11} \Delta n_1 \quad (2.38e)$$

\mathbf{B}_{12} : reguläre Untermatrix vom Format (N_{SK}, N_{SK})
Auswahl wie im Normalfall

\mathbf{B}_{21} : Untermatrix vom Format $(L - R_\beta, R_\beta)$

\mathbf{B}_{22} : Untermatrix vom Format $(L - R_\beta, N_{SK})$

die Untermatrizen \mathbf{B}_{11} , \mathbf{B}_{21} und \mathbf{B}_{22} liegen durch die Auswahl von \mathbf{B}_{12} fest. Mit den Gln. (2.38d), (2.38e) ist der gesuchte Zusammenhang zwischen den Molzahländerungen der Schlüssel- und Nichtschlüsselkomponenten hergestellt

- **Beispiel:** *Synthesegaserzeugung*

bei der Synthesegaserzeugung aus CH_4 und H_2O -dampf bei $T = 600^\circ\text{C}$ und $p_\Sigma = 1 \text{ bar}$ sind folgende Spezies zu berücksichtigen: CH_4 , H_2O , H_2 , CO , CO_2 , C , C_2H_6

Technische Chemie	FB 6	Universität Duisburg	A. Schönbacher
Chemische Reaktionstechnik		2.0 Chemische Reaktionstechnik	Blatt: 2.0 - 60

gemessen wurden:
(Schlüsselkomponenten)

$$\Delta \dot{n}_{\text{H}_2} = 3.3 \text{ kmol / h}$$

$$\Delta \dot{n}_{\text{CO}} = 0.8 \text{ kmol / h}$$

$$\Delta \dot{n}_{\text{CO}_2} = 0.2 \text{ kmol / h}$$

$$\Delta \dot{n}_{\text{C}_2\text{H}_6} = 10^{-7} \text{ kmol / h}$$

gesucht sind:
(Nichtschlüsselkomponenten)

$\Delta \dot{n}_{\text{C}} = f_1 (\Delta \dot{n}_{i(\text{SK})})$
$\Delta \dot{n}_{\text{CH}_4} = f_2 (\Delta \dot{n}_{i(\text{SK})})$
$\Delta \dot{n}_{\text{H}_2\text{O}} = f_3 (\Delta \dot{n}_{i(\text{SK})})$

$\Delta \dot{n}_{i(\text{SK})}$: Molenstromänderungen der
Schlüsselkomponenten $i \equiv \text{SK}$

Lösung der Aufgabe

- Charakteristik des Reaktionsgemisches

			N = 7								
			i =								
				1	2	3	4	5	6	7	
		h =	Elemente	Spezies	H ₂	CO	CO ₂	C ₂ H ₆	CH ₄	H ₂ O	C
L = 3	1	C			0	1	1	2	1	0	1
	2	H			2	0	0	6	4	2	0
	3	O			0	1	2	0	0	1	0

(2.39c)

Anzahl N der Komponenten i : N = 7

Anzahl L der Elemente h : L = 3 (C, H, O)

- nach Gl. (2.38a) ist die *Element-Komponenten-Matrix* **B**:
des *Formats* (L, N) = (3, 7):

$$\mathbf{B}(\beta_{hi}) = \begin{pmatrix} \beta_{11} & \beta_{12} & \beta_{13} & \beta_{14} & \beta_{15} & \beta_{16} & \beta_{17} \\ \beta_{21} & \beta_{22} & \beta_{23} & \beta_{24} & \beta_{25} & \beta_{26} & \beta_{27} \\ \beta_{31} & \beta_{32} & \beta_{33} & \beta_{34} & \beta_{35} & \beta_{36} & \beta_{37} \end{pmatrix} \text{ oder}$$

$$\mathbf{B}(\beta_{hi}) = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 1 & 2 & 1 & 0 & 1 \\ 2 & 0 & 0 & 6 & 4 & 2 & 0 \\ 0 & 1 & 2 & 0 & 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} \quad (2.39d)$$

SK
Nicht - SK

Technische Chemie	FB 6	Universität Duisburg	A. Schönbacher
Chemische Reaktionstechnik		2.0 Chemische Reaktionstechnik	Blatt: 2.0 - 62

● **Rang $R_g(\mathbf{B})$**

$$\boxed{R_\beta = 3} \quad \text{da} \quad \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 4 & 2 & 2 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} \quad \text{regulär, d.h.} \quad \begin{matrix} D_{3,3} \neq 0 \\ D_{4,4} = 0 \end{matrix} \quad (2.39e)$$

● **Ermittlung der Anzahl N_{SK} Schlüsselkomponenten nach Gl. (2.39b) ist:**

$$\boxed{N_{SK}} = N - R_\beta = 7 - 3 = \boxed{4} \quad (2.39f)$$

○ **Auswahl der Schlüsselkomponenten**

als Schlüsselkomponenten werden gewählt, entsprechend den Messwerten (\rightarrow Blatt 2.0 - 56)

Schlüsselkomponenten (SK): H_2 , CO , CO_2 , C_2H_6

\Rightarrow Nichtschlüsselkomponenten: CH_4 , H_2O , C

\hookrightarrow in den Schlüsselkomponenten sind **alle** $R_\beta = 3$ Elemente $h = 1, 2, 3$ enthalten
außerdem ist die (L, L) Matrix \mathbf{B}_2 in Gl. (2.38c) aus den 3 Spalten der Nichtschlüsselkomponenten regulär:

$$\mathbf{B}_2 = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 1 \\ 4 & 2 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} \quad \begin{matrix} \text{CH}_4 & \text{H}_2\text{O} & \text{C} \end{matrix} \quad \text{regulär}$$

Technische Chemie	FB 6	Universität Duisburg	A. Schönbacher
Chemische Reaktionstechnik		2.0 Chemische Reaktionstechnik	Blatt: 2.0 - 63

Beispielsweise wäre die Auswahl als **SK** : H_2O , CO , CO_2 , C **nicht** möglich, da für die Nichtschlüsselkomponenten gelte:

$$\mathbf{B}'_2 = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 2 \\ 4 & 2 & 6 \\ \underline{0} & \underline{0} & \underline{0} \\ \text{CH}_4 & \text{H}_2 & \text{C}_2\text{H}_6 \end{pmatrix} \text{ singular}$$

- Berechnung der $\Delta\dot{n}_i$ der **Nichtschlüsselkomponenten** nach Gl. (2.38d):

Normalfall ist erfüllt: $R_\beta = L = 3$, $N = 7$

$$\Delta\dot{n}_1 = \begin{pmatrix} \Delta\dot{n}_{\text{H}_2} \\ \Delta\dot{n}_{\text{CO}} \\ \Delta\dot{n}_{\text{CO}_2} \\ \Delta\dot{n}_{\text{C}_2\text{H}_6} \end{pmatrix} : \text{Schlüsselkomponenten} \quad (2.39g)$$

$$\Delta\dot{n}_2 = \begin{pmatrix} \Delta\dot{n}_{\text{CH}_4} \\ \Delta\dot{n}_{\text{H}_2\text{O}} \\ \Delta\dot{n}_{\text{C}} \end{pmatrix} : \text{Nichtschlüsselkomponenten} \quad (2.39h)$$

$$\mathbf{B}_2 = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 1 \\ 4 & 2 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} : \begin{array}{l} \text{aus den Spalten 5, 6, 7 der} \\ \text{Nichtschlüsselkomponenten} \\ \text{gebildet; regulär, Format (3, 3)} \end{array} \quad (2.39i)$$

Technische Chemie	FB 6	Universität Duisburg	A. Schönbacher
Chemische Reaktionstechnik		2.0 Chemische Reaktionstechnik	Blatt: 2.0 - 64

$$\mathbf{B}_1 = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 1 & 2 \\ 2 & 0 & 0 & 6 \\ 0 & 1 & 2 & 0 \end{pmatrix} : \quad \text{aus den Spalten 1, 2, 3, 4 der} \\ \text{SKs gebildet; Format (3, 4)} \quad (2.39j)$$

Inverse \mathbf{B}_2^{-1} ergibt sich aus:

$$\mathbf{B}_2^{-1} = \begin{pmatrix} 0 & 1/4 & -1/2 \\ 0 & 0 & 1 \\ 1 & -1/4 & 1/2 \end{pmatrix} \quad (2.39k)$$

Gln. (2.39g), (2.39h), (2.39i), (2.39k) in Gl. (2.38d) ergibt:

$$\begin{pmatrix} \Delta \dot{n}_{\text{CH}_4} \\ \Delta \dot{n}_{\text{H}_2\text{O}} \\ \Delta \dot{n}_{\text{C}} \end{pmatrix} = - \begin{pmatrix} 0 & 1/4 & -1/2 \\ 0 & 0 & 1 \\ 1 & -1/4 & 1/2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & 1 & 1 & 2 \\ 2 & 0 & 0 & 6 \\ 0 & 1 & 2 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \Delta \dot{n}_{\text{H}_2} \\ \Delta \dot{n}_{\text{CO}} \\ \Delta \dot{n}_{\text{CO}_2} \\ \Delta \dot{n}_{\text{C}_2\text{H}_6} \end{pmatrix} \\ = - \begin{pmatrix} 1/2 & -1/2 & -1 & 3/2 \\ 0 & 1 & 2 & 0 \\ -1/2 & 3/2 & 2 & 1/2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \Delta \dot{n}_{\text{H}_2} \\ \Delta \dot{n}_{\text{CO}} \\ \Delta \dot{n}_{\text{CO}_2} \\ \Delta \dot{n}_{\text{C}_2\text{H}_6} \end{pmatrix} \quad (2.39l)$$

aus Gl. (2.39l) folgt:

$\Delta \dot{n}_{\text{CH}_4} = -1/2 \Delta \dot{n}_{\text{H}_2} + 1/2 \Delta \dot{n}_{\text{CO}} + \Delta \dot{n}_{\text{CO}_2} - 3/2 \Delta \dot{n}_{\text{C}_2\text{H}_6}$	(2.39m)
$\Delta \dot{n}_{\text{H}_2\text{O}} = \quad \quad \quad -\Delta \dot{n}_{\text{CO}} \quad - 2 \Delta \dot{n}_{\text{CO}_2}$	
$\Delta \dot{n}_{\text{C}} = 1/2 \Delta \dot{n}_{\text{H}_2} - 3/2 \Delta \dot{n}_{\text{CO}} - 2 \Delta \dot{n}_{\text{CO}_2} - 1/2 \Delta \dot{n}_{\text{C}_2\text{H}_6}$	

Technische Chemie	FB 6	Universität Duisburg	A. Schönbacher
Chemische Reaktionstechnik		2.0 Chemische Reaktionstechnik	Blatt: 2.0 - 65

mit den Meßwerten der SKs nach Gl. (2.39a) folgt aus den Gln. (2.39m) unter Vernachlässigung des sehr kleinen Ethanumsatzes $U_{\text{C}_2\text{H}_6} \approx 0$:

$\Delta \dot{n}_{\text{CH}_4}$	=	-1.05	kmol / h
$\Delta \dot{n}_{\text{H}_2\text{O}}$	=	-1.2	kmol / h
$\Delta \dot{n}_{\text{C}}$	=	0.05	kmol / h

(2.39n)

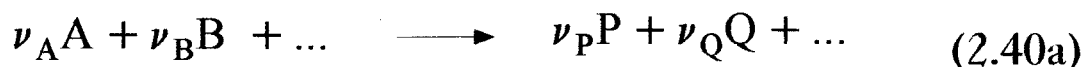
Technische Chemie	FB 6	Universität Duisburg	A. Schönbacher
Chemische Reaktionstechnik		2.0 Chemische Reaktionstechnik	Blatt: 2.0 - 66

2.3.2 Ermittlung von Schlüsselreaktionen

zur Verminderung der beschreibenden Parameter (z.B. kinetischer Größen) bei der kinetischen Modellierung eines Reaktionsprozesses ist es bedeutend herauszufinden **wieviele** und **welche *Schlüsselreaktionen*** zur stöchiometrischen Bilanzierung des Systems erforderlich sind.

Außerdem interessiert welche **linear abhängigen** Nichtschlüsselreaktionen auftreten können.

- **Herleitung einer Formel zur Berechnung von Schlüsselreaktionen**
- zunächst wird der Ablauf einer ($j = 1$) Reaktion zwischen den N Spezies $i = A, B, \dots P, Q \dots$ angenommen:



führt man anstelle der Edukte $i = A, B, \dots$ und Produkte $i = P, Q \dots$ allgemein die **Komponente** K_i ein, dann läßt sich die Reaktionsgleichung (2.40a) wie folgt beschreiben

($\nu_{\text{Edukte}} < 0$, $\nu_{\text{Produkte}} > 0$):

$$\sum_{i=1}^N \nu_i K_i = 0 \quad (2.40b)$$

da bei jeder chemischen Reaktion die Masse eines jeden Elementes h erhalten bleibt (Massenerhaltung), folgt aus der Elementenbilanz Gl. (2.37b) für einen Formelumsatz mit $\Delta n_i = \nu_i$:

Technische Chemie	FB 6	Universität Duisburg	A. Schönbacher
Chemische Reaktionstechnik		2.0 Chemische Reaktionstechnik	Blatt: 2.0 - 67

$$\sum_{i=1}^N \beta_{hi} \nu_i = 0 \quad (2.41a)$$

$$h = 1, 2, \dots, L$$

oder in Matrixschreibweise:

$$\mathbf{B} \boldsymbol{\nu} = \mathbf{0} \quad (2.41b)$$

$$\boldsymbol{\nu} \equiv \begin{pmatrix} \nu_1 \\ \nu_2 \\ \vdots \\ \nu_N \end{pmatrix} \quad \text{Spaltenvektor der stöchiometrischen Koeffizienten } i$$

- die **allgemeine** Lösung des homogenen Gleichungssystems (2.41b) ist entsprechend den Gln. (2.38d), (2.38e):
- *Normalfall*: $R_{\beta} = L \leq N$

$$\boldsymbol{\nu}_2 = -\mathbf{B}_2^{-1} \mathbf{B}_1 \boldsymbol{\nu}_1 \quad (2.42a)$$

$\boldsymbol{\nu}_1$: Spaltenvektor der stöchiometrischen Koeffizienten der Schlüsselkomponenten

$\boldsymbol{\nu}_2$: Spaltenvektor der stöchiometrischen Koeffizienten der Nichtschlüsselkomponenten

Technische Chemie	FB 6	Universität Duisburg	A. Schönbacher
Chemische Reaktionstechnik		2.0 Chemische Reaktionstechnik	Blatt: 2.0 - 68

- **Spezialfall:** $R_\beta < \text{Minimum von } \{L, N\}$

$$\nu_2 = -B_{12}^{-1} B_{11} \nu_1 \quad (2.42b)$$

- die Anzahl M_{SR} der Schlüsselreaktionen ergibt sich analog zu Gl. (2.39b):

$$N - R_\beta = M_{SR} = N_{SK} \quad (2.43)$$

mit $M_{SR} < M$

$j = 1, 2, \dots, M$ Reaktionen

- **Berechnung der stöchiometrischen Gleichungen der Schlüsselreaktionen**

Erzeugung einer **speziellen** Lösung von Gl. (2.41b) dadurch, daß man sich für den Spaltenvektor ν_1 nacheinander die Spaltenvektoren der Einheitsmatrix $I_{N_{SK}}$ vom Format (N_{SK}, N_{SK}) vorgibt und damit ν_2 berechnet:

für Gl. (2.42a) gilt z.B.:

$$\nu = \begin{pmatrix} \nu_1 \\ \nu_2 \end{pmatrix} = \underbrace{\begin{pmatrix} I_{N_{SK}} \\ -B_2^{-1} B_1 \end{pmatrix}}_{N^*} \nu_1$$

N^* : **modifizierte** stöchiometrische Matrix

$I_{N_{SK}}$: Einheitsmatrix vom Typ (N_{SK}, N_{SK})

Technische Chemie	FB 6	Universität Duisburg	A. Schönbacher
Chemische Reaktionstechnik		2.0 Chemische Reaktionstechnik	Blatt: 2.0 - 69

- **Normalfall:** $R_\beta = L \leq N$

$$N^* = \begin{pmatrix} I_{N_{SK}} \\ -B_2^{-1} B_1 \end{pmatrix} \quad (2.44a)$$

- **Spezialfall:** $R_\beta < \text{Minimum von } \{L, N\}$

$$N^* = \begin{pmatrix} I_{N_{SK}} \\ -B_{12}^{-1} B_{11} \end{pmatrix} \quad (2.44b)$$

aus Gl. (2.40b) folgt mit $j = 1, 2, \dots M$ Reaktionen für die Ermittlung der chemischen Gleichungen der Schlüsselreaktionen:

$$\sum_{i=1}^N \nu_{ij} K_i = 0 \quad (2.45a)$$

$$j = 1, 2, \dots M$$

oder in Matrixschreibweise mit den Gln. (2.44a), (2.44b):

$$(N^*)^T K = 0 \quad (2.45b)$$

$(N^*)^T$: transponierte, modifizierte stöchiometrische Matrix N^*

K : Spaltenvektor der Komponenten K_i

Technische Chemie	FB 6	Universität Duisburg	A. Schönbacher
Chemische Reaktionstechnik		2.0 Chemische Reaktionstechnik	Blatt: 2.0 - 70

○ **Bemerkungen zu Gl. (2.45b)**

- die hiermit berechenbaren Schlüsselreaktionen sind nicht zwangsläufig chemisch sinnvoll bzw. laufen wirklich ab.
- i. a. müssen aus einem Satz von Schlüsselreaktionen durch **Linearkombination** M chemische plausible Reaktionen (die also *linear abhängig* sind) erzeugt werden:
 - linear abhängige Reaktionsgleichungen sind zwar für die stöchiometrische Bilanzierung überflüssig, sind aber häufig für die Beschreibung der chemischen Kinetik erforderlich
- in der Praxis liegt allerdings meist das **umgekehrte Problem** vor:
aus einem vorgegebenen Satz, i.a. linear abhängiger Reaktionen wird ein Satz von Schlüsselreaktionen für eine **Minimalbeschreibung** des Reaktionssystems gesucht
 - Berechnung erfolgt durch Anwendung des **Gaußschen Algorithmus** auf die stöchiometrische Koeffizientenmatrix $N_{\nu}^T(\nu_{ji})$ bzw. $N_{\nu}(\nu_{ij})$

Voraussetzung ist für diese Methode:

das vorgegebene Reaktionsschema muß wirklich einen vollständigen Satz von Schlüsselreaktionen enthalten, d.h. es muß Gl. (2.43) erfüllt sein:

	Reaktionsschema enthält:
$M_{SR} = N - R_{\beta}$ ($\equiv R_{\nu}$)	vollständigen Satz von Schlüsselreaktionen
$M_{SR} < N - R_{\beta}$ ($\equiv R_{\nu}$)	keinen vollständigen Satz von Schlüsselreaktionen bei umfangreichen Reaktionssystemen besteht die Gefahr, daß Schlüsselreaktionen übersehen werden, so daß $M_{SR} < N - R_{\beta}$ erfüllt wäre: diese Bedingung darf jedoch nicht auftreten

(2.46)

■ Beispiel

gegeben: die $N = 7$ Komponenten



bei der **Synthesegaserzeugung** (\rightarrow Blatt 2.0 - 55)
aus CH_4 und H_2O - dampf

- gesucht:**
- die **Anzahl und Art** der Schlüsselreaktionen SR
 - das **vollständige Reaktionsschema** aller beteiligten M Reaktionen

Technische Chemie	FB 6	Universität Duisburg	A. Schönbacher
Chemische Reaktionstechnik		2.0 Chemische Reaktionstechnik	Blatt: 2.0 - 72

● **Lösung der Aufgabe**

- Charakteristik des Reaktionsgemisches: $N = 7, L = 3$

Ermittlung von B

identisch mit Gl. (2.39c) bzw. (2.39d)

$R_\beta = 3$ nach Gl. (2.39e)

- **Ermittlung der Anzahl N_{SK} der Schlüsselkomponenten (SK)**

identisch mit Gl. (2.39f): $N_{SK} = 4$

- **Auswahl der Schlüsselkomponenten wie in Blatt 2.0 - 58 begründet**

SK \equiv H_2, CO, CO_2, C_2H_6

Nicht - SK \equiv CH_4, H_2O, C

- **Anzahl M_{SR} der Schlüsselreaktionen nach Gl. (2.43):**

$$\underline{\underline{M_{SR}}} = 7 - \underline{3} = \underline{4}$$

- **Berechnung von N^* nach Gl. (2.44a)**

es liegt der *Normalfall* vor, da $R_\beta = L = 3$ mit $N = 7$

Technische Chemie	FB 6	Universität Duisburg	A. Schönbacher
Chemische Reaktionstechnik		2.0 Chemische Reaktionstechnik	Blatt: 2.0 - 73

mit den Untermatrizen \mathbf{B}_1 , \mathbf{B}_2 nach den Gln. (2.39j), (2.39i) ergibt sich:

$$-\mathbf{B}_2^{-1} \mathbf{B}_1 = \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & \frac{1}{2} & 1 & -\frac{3}{2} \\ 0 & -1 & -2 & 0 \\ \frac{1}{2} & -\frac{3}{2} & -2 & -\frac{1}{2} \end{pmatrix} \quad (2.47a)$$

$$\mathbf{I}_{\text{NSK}} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (2.47b)$$

⇒ aus Gl. (2.44a):

$$\mathbf{N}^* = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ \hline -\frac{1}{2} & \frac{1}{2} & 1 & -\frac{3}{2} \\ 0 & -1 & -2 & 0 \\ \frac{1}{2} & -\frac{3}{2} & -2 & -\frac{1}{2} \end{pmatrix} \quad (2.47c)$$

Technische Chemie	FB 6	Universität Duisburg	A. Schönbacher
Chemische Reaktionstechnik		2.0 Chemische Reaktionstechnik	Blatt: 2.0 - 74

- Ermittlung der Schlüsselreaktionen (SR) mit den Gln. (2.47 a, b, c) folgt aus Gl. (2.45b):

$$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & -\frac{1}{2} & 0 & \frac{1}{2} \\ 0 & 1 & 0 & 0 & \frac{1}{2} & -1 & -\frac{3}{2} \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 1 & -2 & -2 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & -\frac{3}{2} & 0 & -\frac{1}{2} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} K_1 \\ K_2 \\ K_3 \\ K_4 \\ K_5 \\ K_6 \\ K_7 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}$$

(2.48a)

durch Matrizenmultiplikation folgt aus Gl. (2.48a):

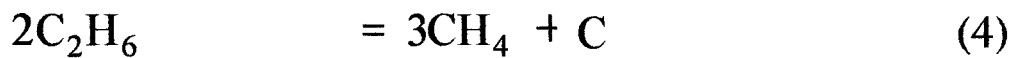
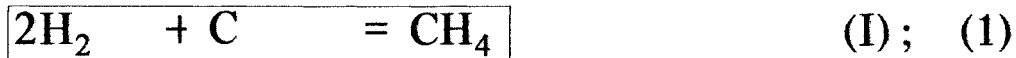
$$\begin{aligned} K_1 - \frac{1}{2} K_5 + \frac{1}{2} K_7 &= 0 \\ K_2 + \frac{1}{2} K_5 - K_6 - \frac{3}{2} K_7 &= 0 \\ K_3 + K_5 - 2 K_6 - 2 K_7 &= 0 \\ K_4 - \frac{3}{2} K_5 - \frac{1}{2} K_7 &= 0 \end{aligned} \quad (2.48b)$$

oder

$$\begin{aligned} K_1 + \frac{1}{2} K_7 &= \frac{1}{2} K_5 \\ K_2 + \frac{1}{2} K_5 &= K_6 + \frac{3}{2} K_7 \\ K_3 + K_5 &= 2 K_6 + 2 K_7 \\ 2K_4 &= 3 K_5 + K_7 \end{aligned} \quad (2.48c)$$

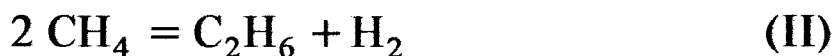
Technische Chemie	FB 6	Universität Duisburg	A. Schönbacher
Chemische Reaktionstechnik		2.0 Chemische Reaktionstechnik	Blatt: 2.0 - 75

mit $K_1 \equiv H_2$, $K_2 \equiv CO$, $K_3 \equiv CO_2$, $K_4 \equiv C_2H_6$,
 $K_5 \equiv CH_4$, $K_6 \equiv H_2O$, $K_7 \equiv C$ folgt aus Gl. (2.39c):
 folgen aus den Gln. (2.48c) die 4 formalen
Schlüsselreaktionen:



für die Synthesegasreaktion ist allein die Schlüsselreaktion
 (1) sinnvoll \Rightarrow die 3 weiteren *chemisch sinnvollen*
 Schlüsselreaktionen müssen durch **Linearkombination** aus
 den stöchiometrisch formalen Schlüsselreaktionen (1) bis
 (4) erzeugt werden:

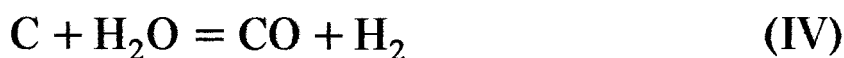
Addition der Gln. (1) und (4) und Multiplikation mit $\frac{1}{2}$
 liefert:



Multiplikation von Gl. (2) mit zwei und Subtraktion von
 Gl. (3), liefert:

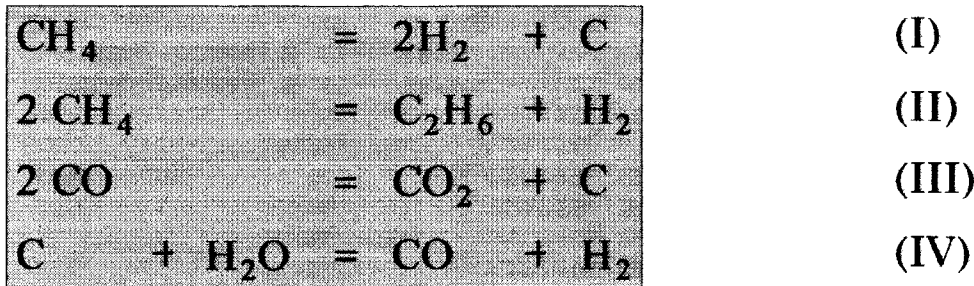


Multiplikation von Gl. (1) mit $\frac{1}{2}$ und Addition von Gl. (2)
 liefert:



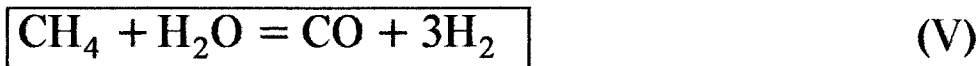
Technische Chemie	FB 6	Universität Duisburg	A. Schönbacher
Chemische Reaktionstechnik		2.0 Chemische Reaktionstechnik	Blatt: 2.0 - 76

⇒ die gesuchten $M_{SR} = 4$ Schlüsselreaktionen sind also:

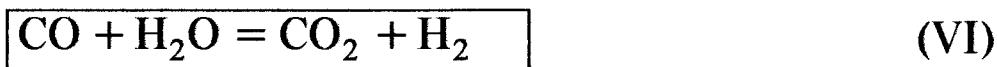


- Ermittlung (weiterer beliebiger), **chemisch sinnvoller** Nichtschlüsselreaktionen durch **Linearkombinationen** aus den Schlüsselreaktionen (I) bis (IV):

Addition Gln. (I), (IV) liefert:



Addition Gln. (III), (IV) liefert:



Gln. (I) bis (VI) stellen das gesuchte Reaktionsschema aus $M = 6$ Reaktionen ($M > M_{SR}$) dar, das allein aus der Kenntnis der **Summenformel** der beteiligten Komponenten erhalten wurde.

Technische Chemie	FB 6	Universität Duisburg	A. Schönbacher
Chemische Reaktionstechnik		2.0 Chemische Reaktionstechnik	Blatt: 2.0 - 77

● **Berechnung eines Satzes von Schlüsselreaktionen für eine *Minimalbeschreibung***

→ (Gln. (2.46))

- Ermittlung der *transponierten stöchiometrischen Koeffizientenmatrix* $N_v^T(v_{ji})$ für das Reaktionsschema der Synthesegaserzeugung werden in der Literatur die Reaktionsgleichungen (I) bis (VI) in der Reihenfolge (V), (VI), (I), (IV), (III), (II) angegeben:

Reaktion j =	i =							
	Spezies	H ₂	CO	CO ₂	C ₂ H ₆	CH ₄	H ₂ O	C
1	(V)	3	1	0	0	-1	-1	0
2	(VI)	1	-1	1	0	0	-1	0
3	(I)	2	0	0	0	-1	0	1
4	(IV)	1	1	0	0	0	-1	-1
5	(III)	0	-2	1	0	0	0	1
6	(II)	1	0	0	1	-2	0	0

(2.49a)

v_{ji}

$$N_v^T(v_{ji}) = \begin{pmatrix} 3 & 1 & 0 & 0 & -1 & -1 & 0 \\ 1 & -1 & 1 & 0 & 0 & -1 & 0 \\ 2 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 1 \\ 1 & 1 & 0 & 0 & 0 & -1 & -1 \\ 0 & -2 & 1 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 & 1 & -2 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (2.49b)$$

Technische Chemie	FB 6	Universität Duisburg	A. Schönbacher
Chemische Reaktionstechnik		2.0 Chemische Reaktionstechnik	Blatt: 2.0 - 78

durch Anwenden des Gaußschen Algorithmus auf die Matrix (2.49b) erhält man:

$$N_{\nu}^T (\nu_{ji}) = \left[\begin{array}{cccccc} 3 & 1 & 0 & 0 & -1 & -1 & 0 \\ 0 & -2/3 & 0 & 0 & -1/3 & 2/3 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 1 & -2 & -2 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & -3/2 & 0 & -1/2 \\ \hline 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{array} \right] M_{SR} = 4 \quad (2.49c)$$

aus Gln. (2.49c), (2.49a), ist also zu erkennen, daß der Satz von $M_{SR} = 4$ Schlüsselreaktionen (V), (VI), (I) und (IV) eine ausreichende Minimalbeschreibung des Reaktionssystems darstellt.

Entsprechend Gln. (2.46) wurden also keine Schlüsselreaktionen übersehen, da $M_{SR} = 4$ und $N - R_{\beta} = 7 - 3 = 4$ gilt, d.h. es ist die Bedingung $M_{SR} = N - R_{\beta}$ erfüllt.

Bemerkung:

von den mit Gl. (2.49c) ermittelten Schlüsselreaktionen (V), (VI), (I) und (IV) stimmen nur die SR (I), (IV) mit den nach Gl. (2.45b) an einem Beispiel (\rightarrow Blatt 2.0 - 72) berechneten SR überein.

Technische Chemie	FB 6	Universität Duisburg	A. Schönbacher
Chemische Reaktionstechnik		2.0 Chemische Reaktionstechnik	Blatt: 2.0 - 79

2.3.3 Ermittlung von Reaktionslaufzahlen

- das Reaktionssystem besteht aus N Komponenten
 $i = 1, 2, \dots, N$ die an M chemischen Reaktionen $j = 1, 2, \dots, M$
beteiligt sind

die in Abschnitt 2.3.1 eingeführten

Molzahländerungen Δn_i (für batch - Betrieb) zur

Berechnung von Schlüsselkomponenten sind für das obige

Reaktionssystem nach Gl. (2.58a) mit der *intensiven*

Reaktionslaufzahl (Fortschrittsgrad) λ_j wie folgt

verknüpft:

$$n_i - n_{i,in} \equiv \Delta n_i = V \sum_{j=1}^M \nu_{ij} \lambda_j \quad (2.50a)$$

insbesondere zur Vereinfachung der Formeln werden die
i.a. nicht direkt meßbaren, **extensiven** Reaktionslaufzahlen
 $\lambda'_j \equiv \lambda_j V$, wie in der Literatur üblich, eingeführt:

in Gl. (2.11a) läßt sich definieren:

$\lambda V \equiv \lambda'$ bzw. für die Reaktion j :

$$\lambda_j V \equiv \lambda'_j \quad (2.50b)$$

Technische Chemie	FB 6	Universität Duisburg	A. Schönbacher
Chemische Reaktionstechnik		2.0 Chemische Reaktionstechnik	Blatt: 2.0 - 80

mit Gl. (2.50b) vereinfacht sich Gl. (2.50a) formal auf:

$$\Delta n_i = \sum_{j=1}^M \nu_{ij} \lambda_j' \quad (2.50c)$$

$$i = 1, 2, \dots, N$$

$$M \geq M_{SR} \quad (\rightarrow \text{Abschnitt 2.3.2})$$

die Molzahländerung Δn_i einer Komponente i wird (wie in den meisten Fällen) durch mehrere Teilreaktionen $j = 1, 2, \dots, M$ verursacht
in **Matrizenschreibweise** ergibt sich aus Gl. (2.50c):

$$\Delta \mathbf{n} = \mathbf{N}_\nu \lambda' \quad (2.50d)$$

$\mathbf{N}_\nu (\nu_{ij})$: stöchiometrische Koeffizientenmatrix

λ' : Spaltenvektor der Reaktionslaufzahlen λ_j'

nach Gln. (2.50b), (2.50c) können aus den *gemessenen* Molzahländerungen Δn_i der **Schlüsselkomponenten** (\rightarrow Abschnitt 2.3.1) die Reaktionslaufzahlen λ_j' der **Schlüsselreaktionen** (\rightarrow Abschnitt 2.3.2) berechnet werden.

Technische Chemie	FB 6	Universität Duisburg	A. Schönbacher
Chemische Reaktionstechnik		2.0 Chemische Reaktionstechnik	Blatt: 2.0 - 81

■ **Anzahl M_{λ} der Reaktionslaufzahlen**

$$\boxed{M_{\lambda}} = \text{Rang Rg} (N_{\nu}) \equiv \boxed{R_{\nu}} \quad \text{vom Format } (N, M) \quad (2.51a)$$

wobei gilt:

$$\boxed{R_{\nu} \equiv M_{SR} = N_{SK} = N - R_{\beta}} \quad (2.51b)$$

↓ Abschnitt 2.3.2
↓ Abschnitt 2.3.1
↓
↓

● **Folgerungen aus Gl. (2.51b):**

- zur Berechnung der M_{λ} Reaktionslaufzahlen sind also nach Gl. (2.51b) von den N stöchiometrischen Gleichungen nur R_{ν} linear unabhängige erforderlich, die restlichen $N - R_{\nu} = R_{\beta}$ Gleichungen können unberücksichtigt bleiben wenn die Gleichungen miteinander *verträglich* sind (dies ist stets der Fall, wenn nur $R_{\nu} \Delta n_i$ vorliegen)
- der Rang R_{ν} der Matrix N_{ν} legt also die Größen M_{λ} , M_{SR} und N_{SK} fest

■ **allgemeine Lösung des Gleichungssystems (2.50d)**

$$\lambda'_1 = N_{11}^{-1} \Delta n_1 - N_{11}^{-1} N_{12} \lambda'_2 \quad (2.52)$$

λ'_1 : Spaltenvektor der Reaktionslaufzahlen
 λ'_j der M_{SR} Schlüsselreaktionen

Technische Chemie	FB 6	Universität Duisburg	A. Schönbacher
Chemische Reaktionstechnik		2.0 Chemische Reaktionstechnik	Blatt: 2.0 - 82

λ'_2 : Spaltenvektor der $(M - M_{SR})$ Reaktionslaufzahlen λ'_j der **Nichtschlüsselreaktionen**

Δn_1 : Spaltenvektor der Δn_1 der N_{SK} Schlüsselkomponenten

N_{11} : **reguläre** Untermatrix von N_p vom Format (N_{SK}, N_{SK})

N_{12} : Untermatrix vom Format $(N_{SK}, N - N_{SK})$ die sich durch die Festlegung von N_{11} ergibt

das Gleichungssystem (2.52) hat keine eindeutige Lösung

⇒ daher wird eine **spezielle** Lösung so ausgewählt, daß die Elemente von λ'_2 (d.h. die λ'_j der **Nichtschlüsselreaktionen**) Null sind

⇒ aus Gl. (2.52):

$$\lambda'_1 = N_{11}^{-1} \Delta n_1 \quad (2.53a)$$

für die Δn_2 erhält man:

$$\Delta n_2 = N_{21} \lambda'_1 \quad (2.53b)$$

Δn_2 : Spaltenvektor der Molzahländerungen Δn_i der $(N - N_{SK})$ Nichtschlüsselkomponenten

N_{21} : Untermatrix von N_p vom Format $(N - R_p, N_{SK})$, die sich durch Festlegung von N_{11} ergibt

Technische Chemie	FB 6	Universität Duisburg	A. Schönbacher
Chemische Reaktionstechnik		2.0 Chemische Reaktionstechnik	Blatt: 2.0 - 83

● Grenzen und Schwächen der Reaktionslaufzahlen

die Ermittlung von Molzahländerungen Δn_2 der Nichtschlüsselkomponenten über die Ermittlung der Reaktionslaufzahlen λ'_j hat - trotz breiter Anwendung - folgende Grenzen:

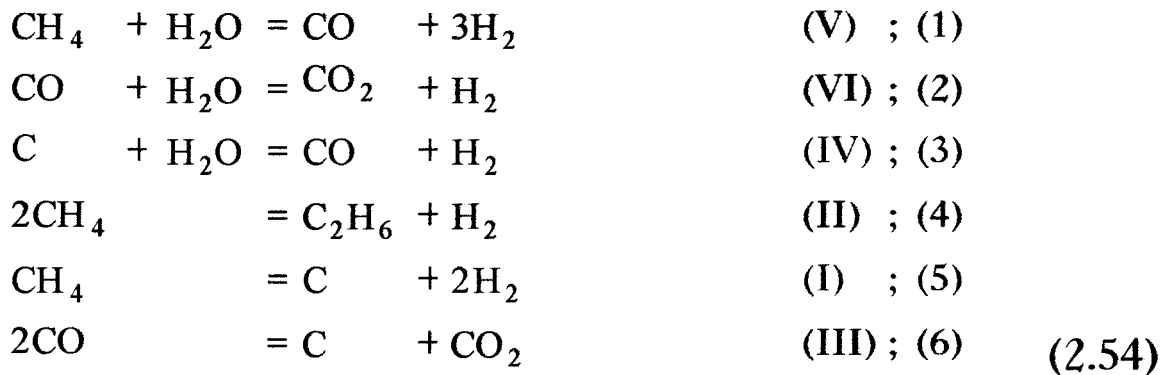
- die λ'_j sind formale Hilfgrößen, die zunächst nach Gl. (2.53a) berechnet und dann entsprechend Gl. (2.53b) wieder eliminiert werden \Rightarrow Umweg unnötig
- die λ'_j sind nicht messbar; außerdem entsprechen die nach Gl. (2.53a) berechneten λ'_1 nicht mehr der Definition (2.50b) infolge:
 - der "willkürliche" Auswahl der Schlüsselreaktionen
 - des "Nullsetzen" der λ'_2 für Nichtschlüsselreaktionen
- bei reaktionskinetischen Ansätzen, die λ'_j enthalten gibt es insbesondere bei Ablauf von ($M > M_{SR}$) Reaktionen ernste Probleme (\rightarrow Abschnitt 2.3.4)
- λ'_j sind i.a. nicht als abhängige Variable zur Formulierung der Bilanzgleichungen für Reaktormodelle geeignet, im Unterschied von abhängigen Variablen aus *Komponentenbilanzen*

Technische Chemie	FB 6	Universität Duisburg	A. Schönbacher
Chemische Reaktionstechnik		2.0 Chemische Reaktionstechnik	Blatt: 2.0 - 84

■ **Beispiel: Synthesegaserzeugung**

gegeben: → Abschnitt 2.3.1, Blatt 2.0 - 55

zunächst ist folgendes Reaktionsschema bekannt:



gesucht: Berechnung der $\Delta \dot{n}_i$ der **Nichtschlüssel-**komponenten wie in Abschnitt 2.3.1, jedoch über die Berechnung von Reaktionslaufzahlen λ_j

Lösung der Aufgabe:

- **Charakterisierung des Reaktionssystems**
→ wie in Blatt 2.0 - 61

● Ermittlung von $N_\nu(\nu_{ij})$

		Reaktion j =					
		1	2	3	4	5	6
i =	Spezies	(V)	(VI)	(IV)	(II)	(I)	(III)
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

SK

Nicht SK

⇒

$$N_\nu(\nu_{ij}) = \begin{pmatrix} 3 & 1 & 1 & 1 & 2 & 0 \\ 1 & -1 & 1 & 0 & 0 & -2 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ -1 & 0 & 0 & -2 & -1 & 0 \\ -1 & -1 & -1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 & 1 & 1 \end{pmatrix} \quad (2.55a)$$

● Rang $Rg(N_\nu) \equiv R_\nu = 4$ (2.55b)

R_ν : Rang der stöchiometrischen Koeffizientenmatrix

- Anzahl und Wahl der Schlüsselkomponenten (SK) nach Gl. (2.51b) ist:

$$\underline{\underline{N_{SK}}} = R_\nu = \underline{\underline{4}}$$

Technische Chemie	FB 6	Universität Duisburg	A. Schönbacher
Chemische Reaktionstechnik		2.0 Chemische Reaktionstechnik	Blatt: 2.0 - 86

Auswahl der SK: analog wie in Abschnitt 2.3.1 beschrieben:

SKs \equiv H₂, CO, CO₂, C₂H₆ (i = 1, 2, 3, 4)

Nicht - SKs \equiv CH₄, H₂O, C (i = 5, 6, 7)

- Bildung der Untermatrizen N₁₁ und N₂₁

Format (N_{SK}, N_{SK}) = (4, 4) \Rightarrow

wird gebildet aus den ersten 4 Zeilen der Matrix (2.55a) mit den Spalten 5, 3, 2, 4:

$$N_{11} = \begin{pmatrix} 2 & 1 & 1 & 1 \\ 0 & 1 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (2.55c)$$

det N₁₁ \neq 0, d.h. N₁₁ ist regulär

N₂₁ ergibt sich aus den restlichen Zeilen 5 bis 7 von N_v und denselben Spalten 5, 3, 2, 4 entsprechend der Wahl von N₁₁, mit dem Format

(N - R_v, N_{SK}) = (7 - 4, 4):

$$N_{21} = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 & -2 \\ 0 & -1 & -1 & 0 \\ 1 & -1 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (2.55d)$$

det N₂₁ \neq 0

Technische Chemie	FB 6	Universität Duisburg	A. Schönbacher
Chemische Reaktionstechnik		2.0 Chemische Reaktionstechnik	Blatt: 2.0 - 87

- die Schlüsselreaktionen SR entsprechen den Spalten 5, 3, 2, 4 der Matrix N_p , d.h.

$SR \cong$ Reaktionsgleichungen 5, 3, 2, 4 aus Schema (2.54)

- Inverse N_{11}^{-1}

aus Gl. (2.55c) folgt:

$$N_{11}^{-1} = \begin{pmatrix} 1/2 & -1/2 & -1 & -1/2 \\ 0 & 1 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (2.55e)$$

- Berechnung von λ'_1 nach Gl. (2.53a):

λ'_1 : λ'_i der M_{SR} Schlüsselreaktionen 5, 3, 2, 4

$$\begin{pmatrix} \ddot{\lambda}'_5 \\ \ddot{\lambda}'_3 \\ \ddot{\lambda}'_2 \\ \ddot{\lambda}'_4 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1/2 & -1/2 & -1 & -1/2 \\ 0 & 1 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \Delta \dot{n}_1 \\ \Delta \dot{n}_2 \\ \Delta \dot{n}_3 \\ \Delta \dot{n}_4 \end{pmatrix} \quad (2.56a)$$

durch Matrizenmultiplikation folgt aus Gl. (2.56a)

$$\begin{aligned} \ddot{\lambda}'_5 &= 1/2 \Delta \dot{n}_1 - 1/2 \Delta \dot{n}_2 - \Delta \dot{n}_3 - 1/2 \Delta \dot{n}_4 \\ \ddot{\lambda}'_3 &= \Delta \dot{n}_2 + \Delta \dot{n}_3 \\ \ddot{\lambda}'_2 &= \Delta \dot{n}_3 \\ \ddot{\lambda}'_4 &= \Delta \dot{n}_4 \end{aligned} \quad (2.56b)$$

Technische Chemie	FB 6	Universität Duisburg	A. Schönbacher
Chemische Reaktionstechnik		2.0 Chemische Reaktionstechnik	Blatt: 2.0 - 88

mit den gemessenen $\Delta\dot{n}_i$ der SK (\rightarrow Blatt 2.0 - 56):

$$\Delta\dot{n}_1 = 3.3 \text{ kmol/h}, \Delta\dot{n}_2 = 0.8 \text{ kmol/h}, \Delta\dot{n}_3 = 0.2 \text{ kmol/h}$$

und $\Delta\dot{n}_4 = 10^{-7} \approx 0 \text{ kmol/h}$ resultieren folgende

Zahlenwerte für die Reaktionslaufzahlen der SR

$j = 5, 3, 2, 4$:

$$\begin{aligned} \ddot{\lambda}'_5 &= 1.05 \text{ kmol/h} \\ \ddot{\lambda}'_3 &= 1.0 \text{ kmol/h} \\ \ddot{\lambda}'_2 &= 0.2 \text{ kmol/h} \\ \ddot{\lambda}'_4 &\approx 0.0 \text{ kmol/h} \end{aligned} \quad (2.56c)$$

- Berechnung der Molzahländerungen $\Delta\dot{n}_j$ der Nichtschlüsselkomponenten $i = 5, 6, 7$ aus Gl. (2.53b) folgt mit Gl. (2.55d):

$$\begin{pmatrix} \Delta\dot{n}_5 \\ \Delta\dot{n}_6 \\ \Delta\dot{n}_7 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 & -2 \\ 0 & -1 & -1 & 0 \\ 1 & -1 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \ddot{\lambda}'_5 \\ \ddot{\lambda}'_3 \\ \ddot{\lambda}'_2 \\ \ddot{\lambda}'_4 \end{pmatrix} \quad (2.57a)$$

oder durch Matrizenmultiplikation:

$$\begin{aligned} \Delta\dot{n}_5 &= -\ddot{\lambda}'_5 - 2\ddot{\lambda}'_4 \\ \Delta\dot{n}_6 &= -\ddot{\lambda}'_3 - \ddot{\lambda}'_2 \\ \Delta\dot{n}_7 &= \ddot{\lambda}'_5 - \ddot{\lambda}'_3 \end{aligned} \quad (2.57b)$$

Technische Chemie	FB 6	Universität Duisburg	A. Schönbacher
Chemische Reaktionstechnik		2.0 Chemische Reaktionstechnik	Blatt: 2.0 - 89

mit Gln. (2.56c) folgt aus Gln. (2.57b):

$$\begin{array}{l}
 \Delta \dot{n}_5 \equiv \Delta \dot{n}_{\text{CH}_4} = -1.05 \text{ kmol/h} \\
 \Delta \dot{n}_6 \equiv \Delta \dot{n}_{\text{H}_2\text{O}} = -1.2 \text{ kmol/h} \\
 \Delta \dot{n}_7 \equiv \Delta \dot{n}_{\text{C}} = 0.05 \text{ kmol/h}
 \end{array}
 \tag{2.57c}$$

⇒ Gln. (2.57c) stimmen mit Gln. (2.39n), die ohne $\dot{\lambda}_j$ ermittelt wurden, überein.

■ Anwendung von Reaktionslaufzahlen λ_j

die folgenden Formeln könnten grundsätzlich - analog zu Gl. (2.50d) - in Matrixschreibweise dargestellt werden.

Aus mehreren Gründen wird jedoch im folgenden die **Summenschreibweise** beibehalten.

In Bedarfsfällen sollten jedoch die Vorteile der Matrixschreibweise - durch Einführung der behandelten Matrizen (ohne zusätzliche Schwierigkeiten) - genutzt werden.

bei Ablauf von $j \equiv M$ *linear unabhängigen* Simultanreaktionen

sind $j = M$ Reaktionslaufzahlen λ_j erforderlich:

Technische Chemie	FB 6	Universität Duisburg	A. Schönbacher
Chemische Reaktionstechnik		2.0 Chemische Reaktionstechnik	Blatt: 2.0 - 90

o entsprechend Gln. (2.11a), (2.11b), (2.11c), (2.11d) gilt:

für *batch* - Prozesse:

$$n_i = n_{i,in} + V \sum_j \nu_{ij} \lambda_j \quad (2.58a)$$

für *kontinuierliche* Prozesse:

$$\dot{n}_i = \dot{n}_{i,in} + \dot{V} \sum_j \nu_{ij} \lambda_j \quad (2.58b)$$

die Gleichungssysteme (2.58a), (2.58b) sind stets nach λ_j auflösbar, da es sich um **linear unabhängige** Simultanreaktionen handelt

o **Verwendung von Schlüsselkomponenten**

(→ Abschnitt 2.3.1) jede Reaktion j besitzt i.a. eine Schlüsselkomponente für die $i \equiv j$ gesetzt wird:

infolge $\nu_{jj} \neq 0$ und $\nu_{ji} = 0$ ist dann die jeweilige Reaktionslaufzahl λ_j aus der zugehörigen Schlüsselkomponente (mit $i = j$) direkt berechenbar:

für $i \equiv j$ folgt aus Gln. (2.58a), (2.58b):

$$n_j = n_{j,in} + V \nu_{jj} \lambda_j \quad (2.59a)$$

oder

$$\lambda_j \equiv \frac{1}{V} \frac{n_j - n_{j,in}}{\nu_{jj}} \quad (2.59b)$$

Technische Chemie	FB 6	Universität Duisburg	A. Schönbacher
Chemische Reaktionstechnik		2.0 Chemische Reaktionstechnik	Blatt: 2.0 - 91

und

$$\dot{n}_j = \dot{n}_{j,\text{in}} + \dot{V} \nu_{jj} \lambda_j \quad (2.59c)$$

oder

$$\lambda_j \equiv \frac{1}{\dot{V}} \frac{\dot{n}_j - \dot{n}_{j,\text{in}}}{\nu_{jj}} \quad (2.59d)$$

◦ Definition von $\bar{\lambda}_j$, $\bar{\bar{\lambda}}_j$

analog zu Gl. (2.11e) gilt:

$$\bar{\lambda}_j \equiv \frac{\lambda_j}{\rho} \quad (2.60a)$$

analog Gl. (2.11g) gilt:

$$\bar{\bar{\lambda}}_j \equiv \frac{\lambda_j}{c_{\text{in}}} \quad (2.60b)$$

◦ *intensive* Größen zur Charakterisierung der chemischen Zusammensetzung als Funktion einer Variablen

(λ_j , oder $\bar{\lambda}_j$ oder $\bar{\bar{\lambda}}_j$)

▪ Stoffströme bei *kontinuierlichen* Prozessen

molarer Einzelstrom:

$$\dot{n}_i = \dot{n}_{i,\text{in}} + \dot{V} \sum_j \nu_{ij} \lambda_j \quad (2.58b)$$

Technische Chemie	FB 6	Universität Duisburg	A. Schönbacher
Chemische Reaktionstechnik		2.0 Chemische Reaktionstechnik	Blatt: 2.0 - 92

molarer Gesamtstrom:

$$\dot{n} = \dot{n}_{\text{in}} \left[1 + \frac{1}{c_{\text{in}}} \sum_j \left(\sum_i \nu_{ij} \lambda_j \right) \right] \quad (2.61)$$

$\sum_i \nu_{ij}$: Summe aller stöchiometrischen Koeffizienten
der Reaktion j (stöchiometrische
Koeffizientenmatrix)

Massenstrom:

$$\dot{m} = \dot{m}_{\text{in}} = \dot{n}_{\text{in}} \sum_i x_{i,\text{in}} M_i \quad (2.62)$$

$$\left(n \equiv \frac{m}{M} \right)$$

Volumenstrom:

■ Flüssigkeiten ($\rho_\ell \approx \text{const.}$)

$$\dot{V} \equiv \frac{\dot{m}}{\rho} \quad (2.63)$$

■ Gase ($p_\Sigma \approx \text{const.}$)

$$\dot{V} = \dot{V}_{\text{in}} \left[1 + \frac{1}{c_{\text{in}}} \sum_j \left(\sum_i \nu_{ij} \lambda_j \right) \right] \quad (2.64)$$

■ Molzahlen (Stoffmengen) bei *batch* - Prozessen

$$n_i = n_{i,\text{in}} + V \sum_j \nu_{ij} \lambda_j \quad (2.58a)$$

Technische Chemie	FB 6	Universität Duisburg	A. Schönbacher
Chemische Reaktionstechnik		2.0 Chemische Reaktionstechnik	Blatt: 2.0 - 93

und

$$n = n_{\text{in}} \left[1 + \frac{1}{c_{\text{in}}} \sum_j \left(\sum_i \nu_{ij} \lambda_j \right) \right] \quad (2.65)$$

o gemeinsame Zusammenhänge bei kontinuierlichen- und batch- Prozessen

▪ Mengenangaben

▪▪ Molenbrüche

aus Gl. (2.12d) folgt mit Gln. (2.58a), (2.65) oder Gln. (2.58b), (2.61):

$$x_i = \frac{n_i}{n} = \frac{\dot{n}_i}{\dot{n}} = \frac{\dot{n}_{i,\text{in}} + \dot{V} \sum_j \nu_{ij} \lambda_j}{\dot{n}_{\text{in}} \left[1 + \frac{1}{c_{\text{in}}} \sum_j \left(\sum_i \nu_{ij} \lambda_j \right) \right]}$$

$$= \frac{c_{i,\text{in}} + \sum_j \nu_{ij} \lambda_j}{c_{i,\text{in}} + \sum_j \left(\sum_i \nu_{ij} \lambda_j \right)} \quad (2.66a)$$

oder mit Gln. (2.12f), (2.60b):

$$x_i = \frac{x_{i,\text{in}} + \sum_j \nu_{ij} \bar{\lambda}_j}{1 + \sum_j \left(\sum_i \nu_{ij} \bar{\lambda}_j \right)} \quad (2.66b)$$

Technische Chemie	FB 6	Universität Duisburg	A. Schönbacher
Chemische Reaktionstechnik		2.0 Chemische Reaktionstechnik	Blatt: 2.0 - 94

mit Gl. (2.12i) lässt sich $\bar{\lambda}_j$ in Gl. (2.66b) eliminieren:

$$x_i = \frac{x_{i,in} + \sum_j \frac{\nu_{ij}}{|\nu_{Aj}|} x_{A,in} U_{A,j}}{1 + \sum_j \left(\sum_i \frac{\nu_{ij}}{|\nu_{Aj}|} x_{A,in} U_{A,j} \right)}$$

für j Parallelreaktionen

(2.66c)

$U_{A,j}$: Umsatz von Edukt A nach Ablauf der Reaktion j

■ Massenanteile (→ Blatt 2.0 - 6)

mit $\dot{m}_i = \dot{n}_i M_i$ und den Gln. (2.58b), (2.62) folgt aus Gl. (2.12i)

$$y_i = \frac{\dot{m}_i}{\dot{m}} = \frac{\dot{m}_{i,in} + \dot{V} \sum_j (\nu_{ij} M_i \lambda_j)}{\dot{n}_{in} \sum_i x_{i,in} M_i}$$

oder infolge $\dot{m} = \dot{m}_{in}$ nach Gl. (2.62)

sowie $y_{i,in} \equiv \frac{\dot{m}_{i,in}}{\dot{m}_{in}}$ folgt:

$$y_i = y_{i,in} + \frac{1}{\bar{M}_{in}} \sum_j \nu_{ij} M_i \bar{\lambda}_j$$
(2.67)

mit

$$\bar{M}_{in} = \sum_i x_{i,in} M_i : \text{mittlere Molmasse}$$

Technische Chemie	FB 6	Universität Duisburg	A. Schönbacher
Chemische Reaktionstechnik		2.0 Chemische Reaktionstechnik	Blatt: 2.0 - 95

■ ■ *Partialdruck* (bei Gasen)

$$p_i = p_\Sigma x_i ; \quad p_\Sigma : \text{Gesamtdruck}$$

oder mit Gl. (2.66b):

$$p_i = p_\Sigma \frac{x_{i,\text{in}} + \sum_j \nu_{ij} \bar{\lambda}_j}{1 + \sum_j \left(\sum_i \nu_{ij} \bar{\lambda}_j \right)} \quad (2.68)$$

■ ■ *Stoffmengenkonzentration* (bei Flüssigkeiten) nach Gl. (2.11h) folgt aus Gl. (2.58b):

$$c_i = c_{i,\text{in}} + \sum_j^M \nu_{ij} \lambda_j \quad (2.69)$$

■ ■ *Massenkonzentration*

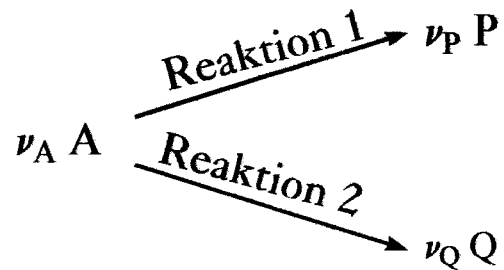
aus Gln. (2.12i), (2.69) folgt:

$$\rho_i = c_i M_i = \rho_{i,\text{in}} + \sum_j \nu_{ij} M_i \lambda_j \quad (2.70)$$

Technische Chemie	FB 6	Universität Duisburg	A. Schönbacher
Chemische Reaktionstechnik		2.0 Chemische Reaktionstechnik	Blatt: 2.0 - 96

▪ **Anwendungsbeispiel für Gl. (2.69)**

2 Simultanreaktionen: **Parallelreaktion**, bei der das Edukt A **simultan** an 2 Reaktionen ($j= 1, 2$) beteiligt ist:



$i \equiv A, j = 2$, d.h. Reaktionen 1 *und* 2:

$$c_A = c_{A,in} + \nu_{A1} \lambda_1 + \nu_{A2} \lambda_2 \quad (2.71a)$$

$i \equiv P, j = 1$, d.h. Reaktion 1:

$$c_P = c_{P,in} + \nu_P \lambda_1 \quad (2.71b)$$

$i \equiv Q, j = 1$, d.h. Reaktion 2:

$$c_Q = c_{Q,in} + \nu_Q \lambda_2 \quad (2.71c)$$

Eliminieren von λ_1, λ_2 in Gln. (2.71a), (2.71b), (2.71c):

$$\frac{(-\nu_{A1})}{\nu_P} (c_P - c_{P,in}) + \frac{(-\nu_{A2})}{\nu_Q} (c_Q - c_{Q,in}) = c_{A,in} - c_A \quad (2.71d)$$

$$= c_{A,in} U_A \quad (2.71e)$$

Technische Chemie	FB 6	Universität Duisburg	A. Schönbacher
Chemische Reaktionstechnik		2.0 Chemische Reaktionstechnik	Blatt: 2.0 - 97

■ Umsatzgrößen

■ ■ *Umsatz*

aus Gln. (2.58b), (2.1b) folgt:

$$U_i \equiv 1 - \frac{\dot{n}_i}{\dot{n}_{i,\text{in}}} = \frac{1}{c_{i,\text{in}}} \sum_j (-v_{ij}) \lambda_j \quad (2.72)$$

↳ Gesamt-Umsatz von i, wenn Edukt i an j Reaktionen simultan beteiligt ist

$i = A, B, C, \dots$ (Edukte)

$i \neq P, Q, R, \dots$ (Produkte)

■ ■ *Ausbeute*

aus Gln. (2.58b), (2.2b) folgt:

$$A_{P,i} = \frac{|v_{ij_w}|}{v_{Pj_w} c_{i,\text{in}}} \sum_j (-v_{Pj}) \lambda_j \quad (2.73)$$

$i \equiv A, B, C, \dots$ (Edukte)

$j \equiv j_w$: erwünschte Hauptreaktion

$i \equiv P$: erwünschtes (Ziel-) Produkt

$i \equiv A, B, C, \dots$: hier wird i.a. auf den wertvollsten Rohstoff (Edukt) bezogen

Technische Chemie	FB 6	Universität Duisburg	A. Schönbacher
Chemische Reaktionstechnik		2.0 Chemische Reaktionstechnik	Blatt: 2.0 - 98

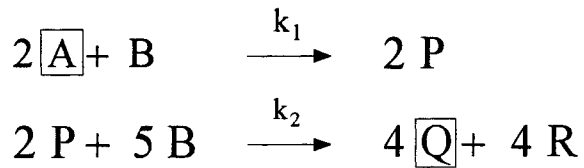
■ integrale Selektivität

aus Gln. (2.58b), (2.4b) folgt:

$$S_{P,i} = \frac{|v_{ijw}|}{v_{Pjw}} \frac{\sum_j v_{Pj} \lambda_j}{\sum_j v_{ij} \lambda_j} \quad (2.74)$$

$i \equiv A, B, C, \dots$ (Edukte)

■ Beispiel (Folgereaktion)



aus Gl.(2.69) folgt:

$$i \equiv A: \quad c_A = c_{A,in} - 2 \lambda_1$$

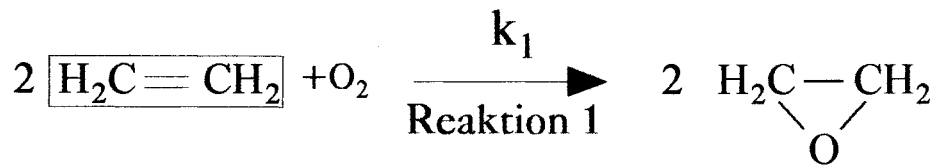
$$i \equiv P: \quad c_P = c_{P,in} + 2 \lambda_1 - 2 \lambda_2$$

$$\Rightarrow \quad \lambda_1 = \frac{c_{A,in} - c_A}{2}$$

$$\lambda_1 - \lambda_2 = \frac{c_P - c_{P,in}}{2}$$

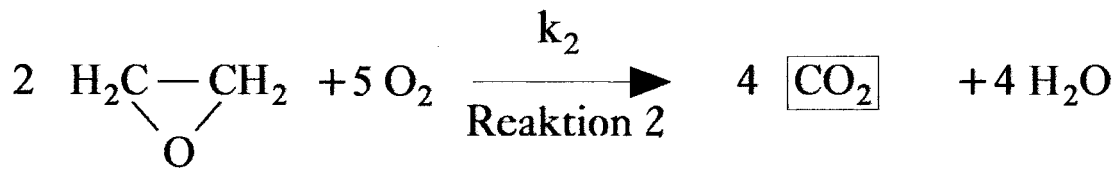
Technische Chemie	FB 6	Universität Duisburg	A. Schönbacher
Chemische Reaktionstechnik		2.0 Chemische Reaktionstechnik	Blatt: 2.0 - 99

$$j \equiv j_w = 1:$$



$$i \equiv A = 1 \quad i \equiv B = 3 \quad i \equiv P = 4 \quad (2.75)$$

$$j = 2:$$



$$i \equiv P = 4 \quad i \equiv B = 3 \quad i \equiv Q = 2 \quad i \equiv R = 5$$

□ : **Schlüsselkomponenten** (Ethen, CO₂)

$i \equiv A$ (Ethen) : **wichtigster Rohstoff**

$i \equiv P$ (Ethenoxid) : **erwünschtes Produkt**

$j = j_w = 1$: **erwünschte Hauptreaktion**

stöchiometrischer Koeffizient des Reaktionsschemas (2.75):

$$\begin{array}{l} \nu_{A1} = -2 \\ \nu_{A2} = 0 \end{array} \quad \nu_{B1} = -1 \quad \nu_{B2} = -5 \quad \begin{array}{l} \nu_{P1} = 2 \\ \nu_{P2} = -2 \end{array} \quad \nu_{Q1} = 0, \nu_{R1} = 0 \\ \nu_{Q2} = 4, \nu_{R2} = 4$$

aus den Gln. (2.72), (2.73), (2.74) folgt:

$$\begin{aligned}
 \blacksquare \quad \boxed{U_A} &= \frac{1}{c_{A,\text{in}}} [(-v_{A1}) \lambda_1 + (-v_{A2}) \lambda_2] \\
 &= \frac{1}{c_{A,\text{in}}} [2\lambda_1 + 0] = \boxed{\frac{2}{c_{A,\text{in}}} \lambda_1} = \frac{c_{A,\text{in}} - c_A}{c_{A,\text{in}}} \quad (2.76a)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \blacksquare \quad \boxed{A_{P,A}} &= \frac{v_{A1}}{v_{P1} c_{A,\text{in}}} [(-v_{P1}) \lambda_1 + (-v_{P2}) \lambda_2] \\
 &= \frac{-2}{2 c_{A,\text{in}}} [(-2)\lambda_1 + 2\lambda_2] \\
 &= \boxed{\frac{2}{c_{A,\text{in}}} (\lambda_1 - \lambda_2)} = \frac{c_P - c_{P,\text{in}}}{c_{A,\text{in}}} \quad (2.76b)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \blacksquare \quad \boxed{S_{P,A}} &= \frac{v_{A1}}{v_{P1}} \frac{v_{P1} \lambda_1 + v_{P2} \lambda_2}{v_{A1} \lambda_1 + v_{A2} \lambda_2} = \frac{-2}{+2} \frac{2 \lambda_1 - 2 \lambda_2}{-2 \lambda_1 + 0} \\
 &= \boxed{1 - \frac{\lambda_2}{\lambda_1}} = \frac{c_P - c_{P,\text{in}}}{c_{A,\text{in}} - c_A} \quad (2.76c)
 \end{aligned}$$

■ wenn allein die erwünschte Reaktion $j_w = 1$ abliefe, wäre $\boxed{\lambda_2 = 0} \Rightarrow$

$$\boxed{S_{P,A} = 1} \quad \text{und} \quad \boxed{A_{P,A} = U_A} = \frac{2}{c_{A,\text{in}}} \lambda_1 \quad (2.76d)$$

Technische Chemie	FB 6	Universität Duisburg	A. Schönbacher
Chemische Reaktionstechnik		2.0 Chemische Reaktionstechnik	Blatt: 2.0 - 101

2.3.4 Zusammenhang zwischen Stöchiometrie und Reaktionskinetik

- die allein aus der Stöchiometrie gewonnenen Gleichungen bzw. Schlüsselreaktionen haben **meist keine kinetische** Bedeutung

dennoch existiert ein Zusammenhang zwischen **Stöchiometrie** und der **Reaktionskinetik**:

- innerhalb der Reaktionskinetik müssen stets die Gesetze der Stöchiometrie erfüllt sein
- umgekehrt sollten die **stöchiometrisch** ermittelten Schlüsselreaktionen so definiert werden, daß sie den real kinetisch ablaufenden Reaktionen entsprechen
- die Anzahl der Schlüsselreaktionen kann auch **kleiner** sein als die stöchiometrisch ermittelte Anzahl M_{SR}

⇒ die Stöchiometrie liefert also nur den **äußeren Rahmen** für die *kinetische* Beschreibung eines chemischen Reaktionssystems

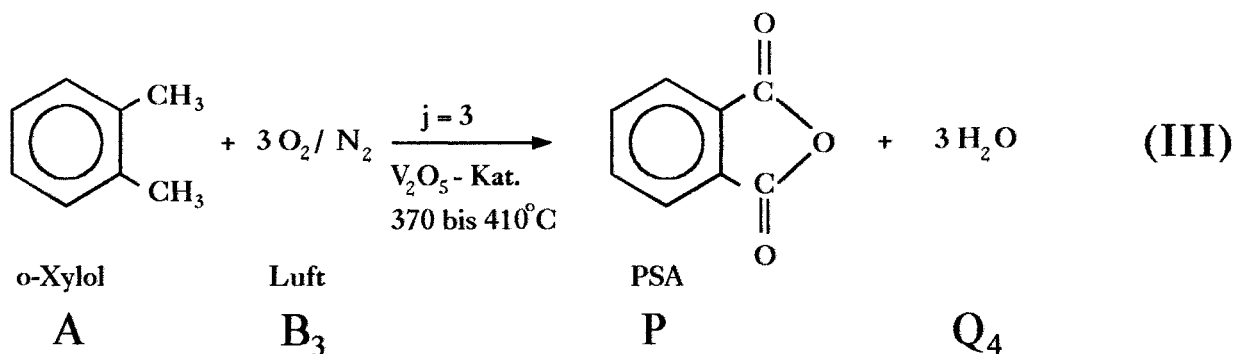
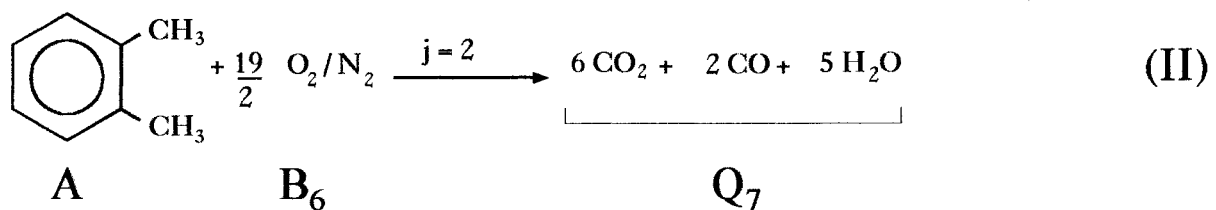
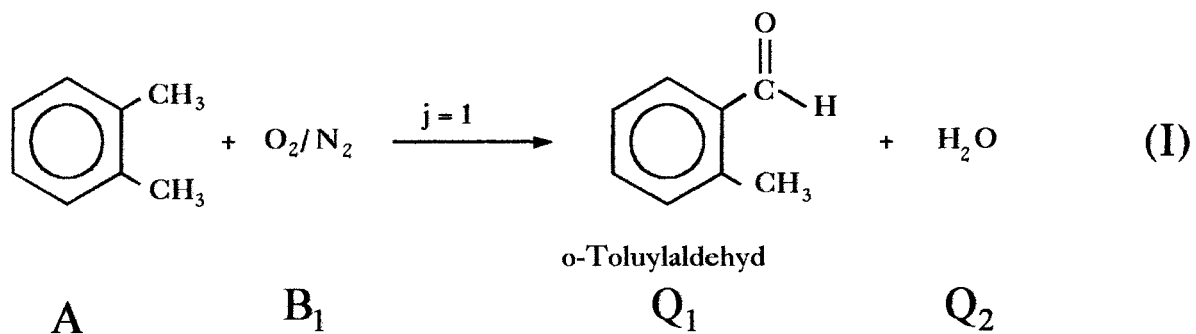
- nach Gl. (4.4a) gilt für den Zusammenhang zwischen den Stoffmengenänderungsgeschwindigkeiten R_i der stöchiometrischen Reaktanden i und den Reaktionsgeschwindigkeiten r_j wenn $j = 1, 2, \dots, M$ Reaktionen ablaufen:

Technische Chemie	FB 6	Universität Duisburg	A. Schönbacher
Chemische Reaktionstechnik		2.0 Chemische Reaktionstechnik	Blatt: 2.0 - 103

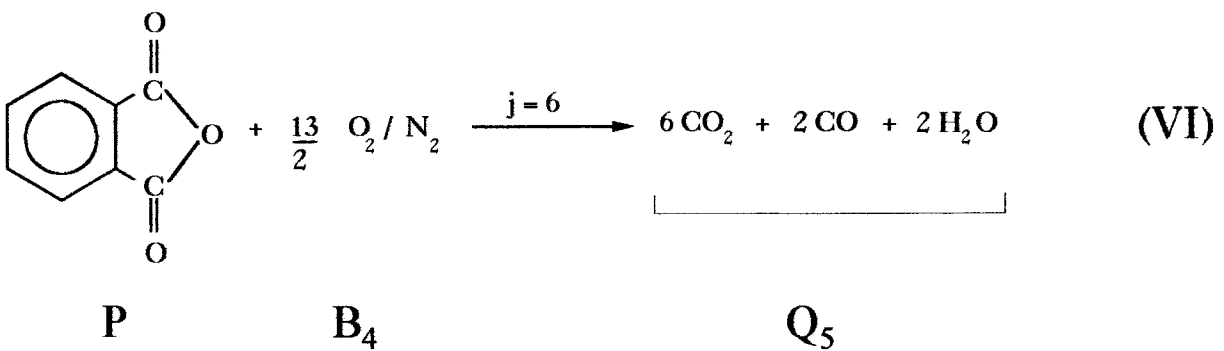
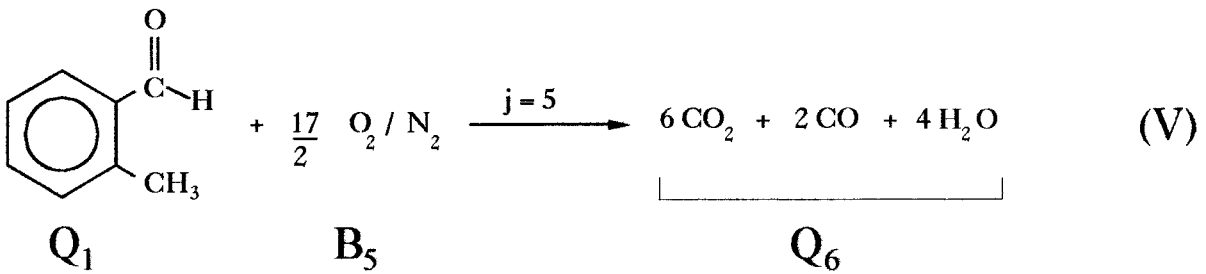
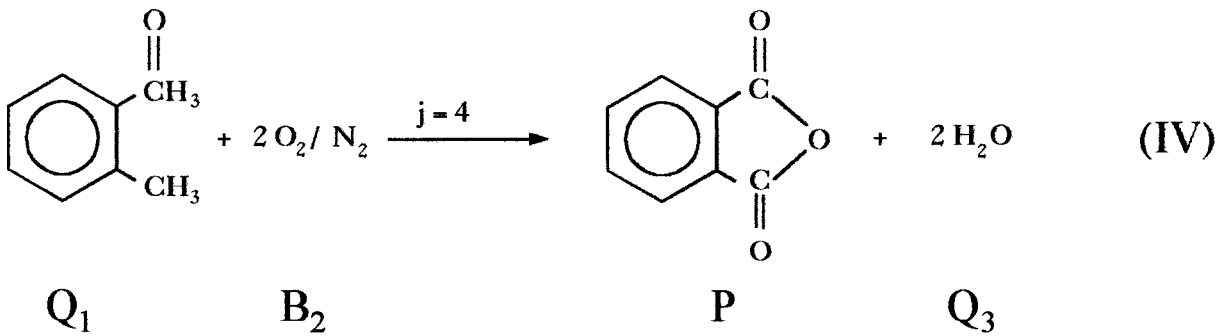
■ Beispiele für Gl. (2.78)

Herstellung von Phthalsäureanhydrid (PSA) durch partielle Luftoxidation von o - Xylol an V_2O_5 - Katalysatoren bei 370 - 410 °C. PSA ist Edukt zur Herstellung von Polyestern, Weichmachern und vielen organischen Zwischenprodukten, sowie von Feinchemikalien

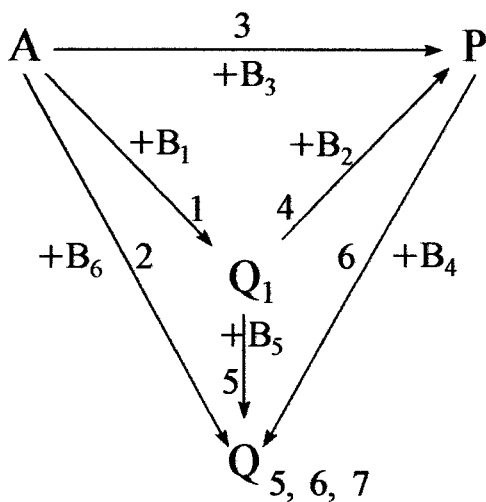
- als Reaktionsschema wurde vorgeschlagen



Technische Chemie	FB 6	Universität Duisburg	A. Schönbacher
Chemische Reaktionstechnik		2.0 Chemische Reaktionstechnik	Blatt: 2.0 - 104



kinetisches Netzwerk (\rightarrow Abschnitt 4.3.9) das aus der Stöchiometrie allein nicht hergeleitet werden kann, lässt sich für die Reaktionen (I) bis (VI) wie folgt darstellen:



(2.79a)

Technische Chemie	FB 6	Universität Duisburg	A. Schönbacher
Chemische Reaktionstechnik		2.0 Chemische Reaktionstechnik	Blatt: 2.0 - 105

3, 6 und 1, 4 sowie : **Folgereaktionen** (→ Abschnitt 4.3.7)
1, 5

1, 2, 3 und 4, 5 : **Parallelreaktionen** (→ Abschnitt 4.3.6)

● **Charakteristik des Reaktionssystems**

Anzahl N der Komponenten i : N = 7

Anzahl M der Reaktionen j : M = 6

● **Bildung der Element - Komponenten - Matrix \mathbf{B} :**

$$N_{SK} = N - R_{\beta} = 7 - 3 = 4; SK \equiv 1, 2, 3$$

		i ≡ Spezies Elemente	N = 7						
			1	2	3	4	5	6	7
L = 3	h =		C_8H_{10}	$C_8H_4O_3$	C_8H_8O	CO	CO ₂	O ₂	H ₂ O
	1	C	8	8	8	1	1	0	0
	2	H	10	4	8	0	0	0	2
	3	O	0	3	1	1	2	2	1

Anzahl N der Komponenten i:

$$N = 7 \quad (C_8H_{10}, C_8H_4O_3, C_8H_8O, CO, CO_2, O_2, H_2O)$$

Anzahl L der Elemente h:

$$L = 3 \quad (C, H, O)$$

entsprechend Gl. (2.38a) ist die Element - Komponenten - Matrix \mathbf{B} des Formats (L, N) = (3, 7)

↳ Spalten
↳ Zeilen :

Technische Chemie	FB 6	Universität Duisburg	A. Schönbacher
Chemische Reaktionstechnik		2.0 Chemische Reaktionstechnik	Blatt: 2.0 - 106

$$\mathbb{B} = \left(\begin{array}{cccc|ccc}
 8 & 8 & 8 & 1 & 1 & 0 & 0 \\
 10 & 4 & 8 & 0 & 0 & 0 & 2 \\
 0 & 3 & 1 & 1 & 2 & 2 & 1
 \end{array} \right)$$

SK
Nicht - SK

Rang $R_g(\mathbb{B})$:

$$R_\beta = 3, \text{ da } \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 2 \\ 2 & 2 & 1 \end{pmatrix} \text{ regulär}$$

⇒ Ermittlung der Anzahl N_{SK} der Schlüsselkomponenten SK über den Rang R_β der Matrix \mathbb{B} nach Gl. (2.39b):

$$N_{SK} = \boxed{N - R_\beta} = 7 - 3 = \boxed{4} \equiv M_{SR}$$

Ermittlung von N_{SK} aus dem Rang R_ν der Matrix N_ν in Gl. (2.79b) nach Gl. (2.51b):

$$\boxed{N_{SK}} = R_\nu = \boxed{3} \quad (\text{siehe unten})$$

⇒ Wahl der 3 SKs: SK = 1, 2, 3 (C_8H_{10} , $C_8H_4O_3$, C_8H_8O)

⇒ es liegt vor:

$$\underbrace{R_\nu}_3 < \underbrace{N - R_\beta}_{7-3}$$

bzw. nach Gl. (2.51b): $R_\nu \equiv M_{SR}$

Technische Chemie	FB 6	Universität Duisburg	A. Schönbacher
Chemische Reaktionstechnik		2.0 Chemische Reaktionstechnik	Blatt: 2.0 - 107

$$M_{SR} < N - R_{\beta}$$

nach Gl. (2.46) liegt also **kein vollständiger Satz** von Schlüsselreaktionen vor, d.h. im Reaktionsschema I bis VI, Blatt 103 /104 fehlt (mindestens) 1 Schlüsselreaktion (SR)

oder anders formuliert:

der Rang R_{ν} der Matrix N_{ν} nach Gl. (2.79b) müsste nicht 3 sondern 4 betragen, d.h. es fehlt 1 linear unabhängige SR (als Spalte VII)

● **Stöchiometrische Koeffizientenmatrix N_{ν} (ν_{ij})**

		Reaktion						
		(I)	(II)	(III)	(IV)	(V)	(VI)	
Spezies	$i = j =$	1	2	3	4	5	6	
C_8H_{10}	1	-1	-1	-1	0	0	0	SK
$C_8H_4O_3$	2	0	0	1	1	0	-1	
C_8H_8O	3	1	0	0	-1	-1	0	
CO	4	0	2	0	0	2	2	Nicht - SK
CO ₂	5	0	6	0	0	6	6	
O ₂	6	-1	-19/2	-3	-2	-17/2	-13/2	
H ₂ O	7	1	5	3	2	4	2	

C_8H_{10} (Xylol), $C_8H_4O_3$ (PSA), C_8H_8O (Toluylaldehyd)

Technische Chemie	FB 6	Universität Duisburg	A. Schönbacher
Chemische Reaktionstechnik		2.0 Chemische Reaktionstechnik	Blatt: 2.0 - 108

$$\begin{array}{c}
 N_{11} \\
 \diagdown \\
 N_{\nu}(\nu_{ij}) = \begin{pmatrix}
 -1 & -1 & -1 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 1 & 1 & 0 & -1 \\
 1 & 0 & 0 & -1 & -1 & 0 \\
 0 & 2 & 0 & 0 & 2 & 2 \\
 0 & 6 & 0 & 0 & 6 & 6 \\
 -1 & -\frac{19}{2} & -3 & -2 & -\frac{17}{2} & -\frac{13}{2} \\
 1 & 5 & 3 & 2 & 4 & 2
 \end{pmatrix} \\
 \diagup \\
 N_{21}
 \end{array} \quad (2.79b)$$

$$\Rightarrow \text{Rang Rg}(N_{\nu}) \equiv R_{\nu} = 3$$

- **Bildung von Untermatrizen**

reguläre Untermatrix N_{11} vom Format $(N_{SK}, N_{SK}) = (3,3)$
(Blatt 2.0 - 82):

$$N_{11} = \begin{pmatrix}
 -1 & -1 & 0 \\
 0 & 1 & 1 \\
 0 & 0 & -1
 \end{pmatrix} \quad (2.80a)$$

aus den Spalten 2, 3, 4 von N_{ν} nach Gl. (2.79b); $\det N_{11} \neq 0$

Technische Chemie	FB 6	Universität Duisburg	A. Schönbacher
Chemische Reaktionstechnik		2.0 Chemische Reaktionstechnik	Blatt: 2.0 - 109

Untermatrix N_{21} vom Format $(N - R_\nu, N_{SK}) = (4,3)$
 (Blatt 2.0 - 78):

$$N_{21} = \begin{pmatrix} 2 & 0 & 0 \\ 6 & 0 & 0 \\ -19/2 & -3 & -2 \\ 5 & 3 & 2 \end{pmatrix} \quad (2.80b)$$

aus den restlichen Zeilen 4 bis 7 und den Spalten 2, 3, 4
 von N_ν nach Gl. (2.79b):

die **Inverse** von N_{11} ist:

$$N_{11}^{-1} = \begin{pmatrix} -1 & -1 & -1 \\ 0 & 1 & 1 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \quad (2.80c)$$

Technische Chemie	FB 6	Universität Duisburg	A. Schönbacher
Chemische Reaktionstechnik		2.0 Chemische Reaktionstechnik	Blatt: 2.0 - 110

- Ermittlung der R_i der **Nichtschlüsselkomponenten** R_4, R_5, R_6, R_7 aus den R_i der **Schlüsselkomponenten** (R_1, R_2, R_3) aus Gl. (2.78) folgt mit den Gln. (2.80b), (2.80c):

$$\begin{pmatrix} R_4 \\ R_5 \\ R_6 \\ R_7 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 2 & 0 & 0 \\ 6 & 0 & 0 \\ -19/2 & -3 & -2 \\ 5 & 3 & 2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} -1 & -1 & -1 \\ 0 & 1 & 1 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} R_1 \\ R_2 \\ R_3 \end{pmatrix} \quad (2.81a)$$

$$= \begin{pmatrix} -2 & -2 & -2 \\ -6 & -6 & -6 \\ 19/2 & 13/2 & 17/2 \\ -5 & -2 & -4 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} R_1 \\ R_2 \\ R_3 \end{pmatrix} \quad (2.81b)$$

oder

$$\begin{aligned} R_4 &= -2 (R_1 + R_2 + R_3) \\ R_5 &= -6 (R_1 + R_2 + R_3) = 3R_4 \\ R_6 &= 19/2 R_1 + 13/2 R_2 + 17/2 R_3 \\ R_7 &= -5R_1 - 2R_2 - 4R_3 \end{aligned} \quad (2.81c)$$

- **Probleme** bei der reaktionskinetischen Beschreibung einer *komplexen* Reaktion mit einem *stöchiometrisch* ermittelten Satz von

$$\boxed{M_{SR} = N - R_\beta} \quad \text{Schlüsselreaktionen}$$

→ Gl. 2.43

Technische Chemie	FB 6	Universität Duisburg	A. Schönbacher
Chemische Reaktionstechnik		2.0 Chemische Reaktionstechnik	Blatt: 2.0 - 111

es sollen $j = 1, 2, 3, \dots M$ Reaktionen ablaufen

⇒ 3 Fälle: $M = M_{SR}$ nach Gl. (2.51b) gilt:
 $M > M_{SR}$ $M_{SR} = R_\nu = N - R_\beta$
 $M < M_{SR}$

● **Fall 1:** $M = M_{SR}$ $M = R_\nu = N - R_\beta$

obwohl hier die Anzahl M der **tatsächlich** ablaufenden Reaktionen mit der Anzahl M_{SR} der Schlüsselreaktionen (SR) übereinstimmt, entstehen Probleme wenn die im Prinzip beliebig gewählten SR nicht mit den kinetischen ablaufenden Reaktionen übereinstimmen

○ **Beispiel**

gegeben: 3 Isomere A, P, Q

mit $M_{SR} = 2$ Schlüsselreaktionen die sich aus der Stöchiometrie ergeben:



die **tatsächlich** ablaufende Reaktion sei jedoch die Folgereaktion:



Technische Chemie	FB 6	Universität Duisburg	A. Schönbacher
Chemische Reaktionstechnik		2.0 Chemische Reaktionstechnik	Blatt: 2.0 - 112

mit dem stöchiometrisch ermittelten Reaktionsschema einer Parallelreaktion (2.82a) lässt sich die tatsächlich vorliegende Folgereaktion (2.82b), kinetisch *nicht* beschreiben die Unterscheidung zwischen Parallel- und Folgereaktion kann **nicht stöchiometrisch** erfolgen, sondern es muß - wenn auch hier einfach - eine **zusätzliche** (z.B. reaktionskinetische Eigenschaft des Reaktionssystems herangezogen werden:

Messung von $c_Q(t)$

für die Folgereaktion (→ Abschnitt 4.3.7) gilt:

$$\left(\frac{dc_Q(t)}{dt} \right)_{t \rightarrow 0} = 0 \quad (2.83a)$$

für die Parallelreaktion wäre dagegen:

$$\left(\frac{dc_Q(t)}{dt} \right)_{t \rightarrow 0} > 0 \quad (2.83b)$$

⇒ wenn die Folgereaktion **erkannt** ist, dann sollte man als Schlüsselreaktionen definieren:

$$\begin{array}{l} A = P \\ P = Q \end{array} \quad (2.83c)$$

$P = Q$ durch Linearkombination (hier Subtraktion der beiden Gln. (2.82a) erhalten

Technische Chemie	FB 6	Universität Duisburg	A. Schönbacher
Chemische Reaktionstechnik		2.0 Chemische Reaktionstechnik	Blatt: 2.0 - 113

- **Fall 2:** $M > M_{SR}$ $M > R_\nu = N - R_\beta$

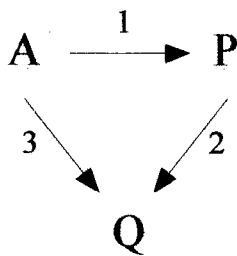
hier ist die Anzahl M der *tatsächlich* ablaufenden Reaktionen größer als die über die Stöchiometrie ermittelte Anzahl M_{SR}

⇒ für die reaktionskinetische Beschreibung müssen **zusätzliche** (stöchiometrisch nicht erforderliche) linear abhängige Reaktionen berücksichtigt werden

- **Beispiel**

gegeben: 3 Isomere A, P, Q (wie im Fall 1) die beiden SR sind chemisch sinnvoll als Folgereaktion (2.83c) bzw. (2.82b) definiert

der *tatsächliche* Reaktionsablauf enthält jedoch noch eine **zusätzliche** Reaktion ($A \xrightarrow{3} Q$):



(2.84)

das **cyclische** (kinetische) Netzwerk kann nicht stöchiometrisch sondern allein durch eine **zusätzliche** kinetische Messung $c_Q(t)$ erkannt werden:

Technische Chemie	FB 6	Universität Duisburg	A. Schönbacher
Chemische Reaktionstechnik		2.0 Chemische Reaktionstechnik	Blatt: 2.0 - 114

wenn $c_{P,in} = 0$, gilt:

für die Folgereaktion 1, 2:

$$\left(\frac{dc_Q(t)}{dt} \right)_{t \rightarrow 0} = 0 \quad (2.85a)$$

für das cyclische Netzwerk:

$$\left(\frac{dc_Q(t)}{dt} \right)_{t \rightarrow 0} > 0 \quad (2.85b)$$

- **Fall 3:** $M < M_{SR}$ $M < R_\nu = N - R_\beta$

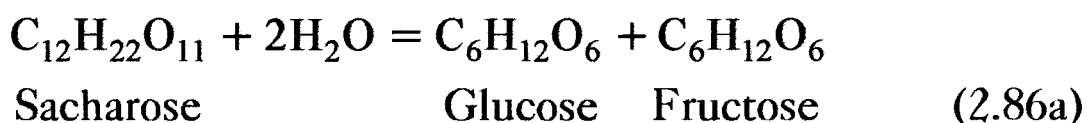
hier ist die Anzahl M der *tatsächlich* ablaufenden Reaktionen kleiner als die von der Stöchiometrie zu erwartende Anzahl $M_{SR} = R_\nu$

⇒ einige der stöchiometrisch ermittelten Schlüsselreaktionen laufen aus **kinetischen Gründen** *nicht* ab, z. B. sind dann diese Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten Null

- **Beispiel**

in einem Reaktionsgemisch liegen Isomere vor, deren *wechselseitige Umwandlung* kinetisch **nicht** stattfindet:

Rohrzuckerinversion ($N = 4$):



Technische Chemie	FB 6	Universität Duisburg	A. Schönbacher
Chemische Reaktionstechnik		2.0 Chemische Reaktionstechnik	Blatt: 2.0 - 115

für Gl. (2.86a) ist:

$$R_{\beta} = 2 \Rightarrow N_{SK} = N - R_{\beta} = 4 - 2 = 2$$

$$\Rightarrow \underline{\underline{M_{SR}}} = N_{SK} = \underline{\underline{2}}$$

die 2. Schlüsselreaktion wäre die **Isomerisierung**:



die in der Realität **nicht** stattfindet:

man beobachtet bezüglich Reaktion (2.86b):

$$\frac{U_{\text{Glucose}}}{U_{\text{Fructose}}} = 1 \neq f(t) \quad (2.87)$$

⇒ es existiert nur 1 Schlüsselreaktion Gl. (2.86a) ($M_{SR} = 1$),
es genügt die Molzahländerung Δn_i von **einer**
Schlüsselreaktion

Technische Chemie	FB 6	Universität Duisburg	A. Schönbacher
Chemische Reaktionstechnik		2.0 Chemische Reaktionstechnik	Blatt: 2.0 - 116

○ **Folgerungen zur Anzahl N_{SK} bzw. Anzahl M_{SR}**

nach Gln. (2.43), (2.51b) ist:

$$M_{SR} = N_{SK} = N - R_{\beta} \quad (2.88a)$$

aus dem Beispiel ergibt sich, daß die Stöchiometrie $(N - R_{\beta})$ nur die **obere** Grenze für M_{SR} absteckt d.h. sind z.B. an einer Reaktion **S Isomere** beteiligt, und finden **alle** Isomerisierungen *nicht* statt, dann müssen $(S - 1)$ linear unabhängige Isomerisierungsreaktionen abgezogen werden:

$$M_{SR} = N - R_{\beta} - S + 1 \quad (2.88b)$$

⇒ eine allgemeine anwendbare Methode zur Ermittlung von M_{SR} ist nur über **reaktionskinetische** Messungen und keinesfalls allein aus stöchiometrischen Berechnungen möglich:

Messung der Konzentrationen $c_i(t)$ aller N Spezies zu N verschiedenen Reaktionszeiten t

■ **Ergebnis:**

die Stöchiometrie kann also nur die **notwendigen Randbedingungen** zur *kinetischen* Beschreibung eines chemischen Reaktionssystems liefern