

Kapitel 3

Kinetik chemischer Reaktionen

3.1 Einführung in die Kinetik chemischer Reaktionen

3.1.1 Grundbegriffe

Thermodynamische Betrachtungen können für bestimmte Reaktionsbedingungen den maximal erreichbaren Umsatz eines Reaktionspartners oder die größte Ausbeute hinsichtlich eines Produkts vorausberechnen, sie liefern aber keinen Aufschluß über die Zeit, in der diese Größen erreicht werden, oder — allgemeiner gesprochen — über die Geschwindigkeit mit der eine chemische Reaktion abläuft.

In den nächsten drei Unterkapiteln 3.1 bis 3.3 soll nur die **Mikrokinetik** behandelt werden, die sich mit dem zeitlichen Ablauf chemischer Reaktionen als Funktion der Reaktionsbedingungen, d.h. Temperatur, Druck, Konzentrationen der Reaktanden und ggf. den Eigenschaften und der Konzentration eines Katalysators, ohne überlagerten Einfluß des makroskopischen, physikalischen Stoff- und Wärmetransports befaßt. Im beiden letzten Unterkapiteln 3.4 und 3.5 dieses Abschnitts wird die **Makrokinetik** heterogener Reaktionen angesprochen, die sich mit der Überlagerung von chemischer Reaktion und Stofftransportvorgängen in mehrphasigen Stoffsystemen befaßt.

Die chemische Reaktionstechnik kommt für viele Reaktionen auch ohne eine genaue Kenntnis des Reaktionsmechanismus aus, so daß das Ermitteln einer **Formalkinetik** ausreicht. Für bestimmte reaktionstechnische Fragestellungen, z.B. Polyreaktionen, sicherheitstechnische Aspekte

Als **spezifische Reaktionsgeschwindigkeit** (Bildungsgeschwindigkeit eines Produktes, Umsetzungsgeschwindigkeit eines Eduktes, Stoffänderungsgeschwindigkeit) wird die differentielle zeitliche Änderung der auf das Reaktionsvolumen bezogenen Molzahl eines Reaktanden i bezeichnet. Für den idealen Satzreaktor gilt

$$r_i = \frac{1}{V_R} \frac{dn_i}{dt} \quad (3.1)$$

wobei r_i ($mol/m^3 s$) für Edukte als negative und für Produkte als positive Größe definiert ist.

Die **Äquivalentreaktionsgeschwindigkeit** ist von der Komponente i unabhängig; sie ist jedoch von der Formulierung der Reaktionsgleichung abhängig. Für den idealen Satzreaktor resultiert

$$r = \frac{r_i}{\nu_i} = \frac{1}{\nu_i V_R} \frac{d n_i}{d t} \quad (3.2)$$

wobei die stöchiometrischen Koeffizienten mit den entsprechenden Vorzeichen (Edukte negative, Produkte positive Vorzeichen) einzusetzen sind. Wird anstatt der Molzahl n_i die Konzentration c_i eingeführt, ergibt sich

$$r = \frac{1}{\nu_i V_R} \frac{d(c_i V_R)}{d t} = \frac{1}{\nu_i} \frac{d c_i}{d t} + \frac{c_i}{\nu_i V_R} \frac{d V_R}{d t} \quad (3.3)$$

Wenn sich das Reaktionsvolumen während der Reaktion nicht verändert, wovon bei vielen Flüssigphase-Reaktionen ausgegangen werden kann, verschwindet der 2. Summand auf der rechten Seite dieser Gleichung, und es ergibt sich für den Satzreaktor mit den Bedingungen $V_R = \text{const.}$ und $T = \text{const.}$

$$r_i = \frac{1}{\nu_i} \frac{d c_i}{d t} \quad (3.4)$$

Mit der Definition des Umsatzes X_i für volumenbeständige Reaktionen ($V_R = V_{R,0}$)

$$X_i = \frac{c_{i,0} - c_i}{c_{i,0}} \quad (3.5)$$

folgt

$$r_i = -\frac{c_{i,0}}{\nu_i} \frac{d X_i}{d t} \quad (3.6)$$

Bei Gasreaktionen werden anstelle der Konzentrationen die Partialdrücke eingesetzt.

Für alle **einfachen** aber auch viele zusammengesetzte **homogene, nicht katalysierte, isotherme, diskontinuierliche, volumenbeständige Reaktionen** ist die Reaktionsgeschwindigkeit proportional bestimmter Potenzen n_i der Konzentrationen c_i der Reaktionspartner:

$$r_i = k \prod_i c_i^{n_i} \quad (3.7)$$

Eine solche explizite Form der Gleichung bezeichnet man als **Zeitgesetz** (Geschwindigkeitsgleichung) der Reaktion. Die rechte Seite der Gleichung heißt **Geschwindigkeitsausdruck**, und die Proportionalitätskonstante k wird **Reaktionsgeschwindigkeitskonstante** genannt. Der Exponent n_i wird als **partielle Ordnung** bezüglich der Komponente i bezeichnet und $n = \sum n_i$ ist die **Ordnung** (Gesamtordnung, Brutto-Ordnung) der Reaktion. Die Geschwindigkeitskonstante einer Reaktion n -ter Ordnung hat die Dimension:

$$m^{3(n-1)} / mol^{n-1} s$$

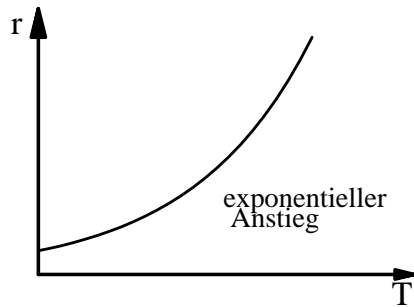


Abbildung 3.1: Exponentieller Anstieg der Reaktionsgeschwindigkeit mit der Temperatur

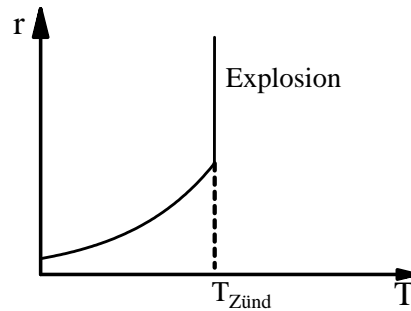


Abbildung 3.2: Explosiver Anstieg der Reaktionsgeschwindigkeit mit der Temperatur

Wenn im Zeitgesetz ein Produkt mit einer Ordnung größer Null auftritt, spricht man von einer **autokatalytischen** Reaktion. Auch Inertstoffe können die Reaktionsgeschwindigkeit beeinflussen.

Es ist streng zwischen der **Ordnung** einer Reaktion und ihrer **Molekularität** zu unterscheiden. Während die Ordnung eine empirische Größe darstellt, ist die Molekularität durch die Anzahl der Moleküle (Atome, Radikale, Ionen) gegeben, die den sogenannten *Übergangskomplex* bilden, d. h. deren gleichzeitiges Zusammentreffen (nach der Stoßtheorie) notwendig ist, um den Ablauf der Reaktion zu ermöglichen.

Ordnung und Molekularität stimmen nur bei einer nicht weiter zerlegbaren **Elementarreaktion** (Urreaktion) überein. Es treten nur mono-, bi- und trimolekulare Reaktionen auf, während auch Ordnungen größer drei, aber auch gleich Null und negative Ordnungen bekannt sind. Aus der Gesamtheit der Elementarreaktionen setzt sich die **Bruttoreaktion** zusammen, die durch die stöchiometrische Gleichung charakterisiert wird. Die Gesamtheit der Elementarreaktionen wird als **Reaktionschema** (Reaktionsmechanismus) bezeichnet.

3.1.2 Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit

Die Reaktionsgeschwindigkeit bzw. die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante sind temperaturabhängig. Die folgenden Abbildungen zeigen die Reaktionsgeschwindigkeit r als Funktion der Reaktionstemperatur T , wobei der in der Abbildung 3.1 dargestellte Geschwindigkeitsverlauf als der am häufigsten auftretende ausführlicher diskutiert werden soll. Die Reaktionsgeschwindigkeit steigt hier **exponentiell** mit der Temperatur an.

In der Abbildung 3.2 ist der Fall einer **explosionsartig verlaufenden Reaktion** angesprochen. Bei der Zündtemperatur T_Z steigt die Reaktionsgeschwindigkeit sprunghaft an.

Bei **enzymatisch** ablaufenden Reaktionen ist bei höheren Temperaturen eine Desaktivierung der Biokatalysatoren zu beobachten, so daß die Reaktionsgeschwindigkeit ein Maximum durchläuft (Abb. 3.3).

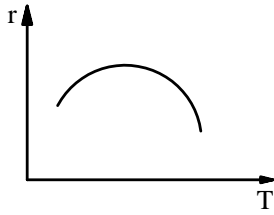


Abbildung 3.3:

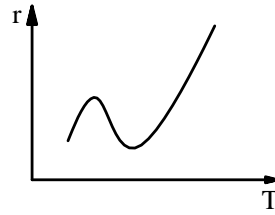


Abbildung 3.4:

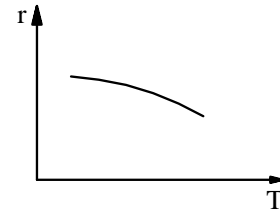


Abbildung 3.5:

In der vierten und fünften Skizze werden zwei Spezialfälle angesprochen: die Oxidation von Kohlenstoff (Abb. 3.4) bzw. Stickoxid (Abb. 3.5).

Der in der Abb. 3.1 angesprochene exponentielle Charakter der Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit wurde in den achtziger Jahren des vorigen Jahrhunderts erkannt und von *S. A. Arrhenius*¹ aufgrund der damals vorliegenden Meßergebnisse durch die einfache empirische Formel beschrieben

$$k = A e^{-\frac{E_A}{RT}} \quad (3.8)$$

und anhand von Gleichgewichtsbetrachtungen theoretisch gedeutet. E_A (kJ/kmol) wird als *Arrheniussche* Aktivierungsenergie (scheinbare, experimentelle Aktivierungsenergie) und A als präexponentieller Faktor (Häufigkeitsfaktor, Frequenzfaktor, Stoßkonstante) bezeichnet. Neben der thermodynamischen Ableitung für den Gleichgewichtszustand kann man auch über die Stoßtheorie bzw. über die Theorie des Übergangskomplexes (transition-state theory) zur *Arrhenius*-Gleichung gelangen.

Trägt man die Geschwindigkeitskonstante k als Funktion der Temperatur entsprechend der *Arrhenius*-Gleichung im gesamten Temperaturbereich auf, wird ein S-förmigen Kurvenverlauf mit einer asymptotischen Annäherung gegen den Häufigkeitsfaktor A als Grenzwert für große Werte von T erhalten (Abb. 3.6).

In den meisten Fällen ist - wie in Abbildung 3.1 gezeigt - nur der mittlere Bereich von praktischem Interesse. Hier gilt als **Fäustregel**; daß eine **Temperaturerhöhung um 10 K eine Verdoppelung bzw. Verdreifachung der Reaktionsgeschwindigkeit** bewirkt.

Zur experimentellen Bestimmung der Aktivierungsenergie wird die *Arrhenius*-Gleichung in der logarithmierten Form verwendet,

$$\ln k = -\frac{E_A}{RT} + \ln A \quad (3.9)$$

¹Svante August Arrhenius wurde 1859 in Vik bei Uppsala, Schweden geboren. Er promovierte 1884 an der Universität von Uppsala über die Leitfähigkeit von Elektrolyten mit nur mäßigem Erfolg, denn seine Lehrer bewerteten seine Dissertation mit nur *ausreichend* und seine Verteidigung mit *befriedigend*. Hierdurch nicht entmutigt reiste er in den folgenden Jahren zu vielen Forschungsstätten und arbeitete u. a. mit Friedrich Wilhelm Ostwald (1853-1932), Friedrich Kohlrausch (1840-1910), Ludwig Boltzmann (1844-1906) und Jacobus Henricus van't Hoff (1852-1911) zusammen. Arrhenius lehrte an der Universität Uppsala bis er im Jahr 1895 als Professor für Physik an die Technische Hochschule nach Stockholm berufen wurde. Im Jahr 1903 wurde ihm der Nobel-Preis für Chemie verliehen. Von 1905 bis zu seinem Tod 1927 war Arrhenius Direktor für Physikalische Chemie am Nobel Institut in Stockholm.

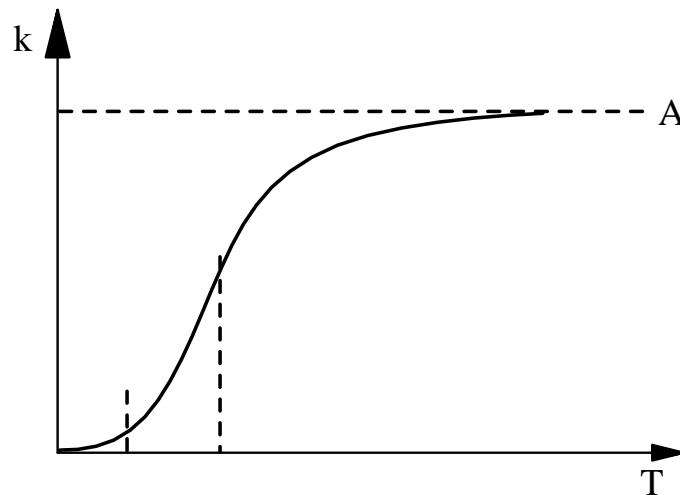


Abbildung 3.6:

so daß sich die experimentelle Aktivierungsenergie aus der Steigung der Geraden ergibt, die beim Auftragen von

$$\ln k \text{ versus } \frac{1}{T}$$

erhalten wird. Wird die **Temperaturabhängigkeit des Häufigkeitsfaktors** A berücksichtigt, so folgt

$$k = A' T^a e^{-E/RT} \quad (3.10)$$

bzw.

$$\ln k = -\frac{E}{R} \frac{1}{T} + a \ln T + \ln A', \quad (3.11)$$

wobei E als **wahre Aktivierungsenergie** bezeichnet wird. Die Differentiation dieser Gleichung führt zu

$$\frac{d(\ln k)}{dT} = \frac{E + aRT}{RT} \quad (3.12)$$

und damit zu der Beziehung

$$E = E_A - aRT \quad (3.13)$$

Für eine Temperatur von 100°C ergibt sich für $a = 1/2$, dem Wert, der der Stoßtheorie entspricht, eine Differenz der beiden Aktivierungsenergien von ca. 1.6 kJ/mol . Da übliche Aktivierungsenergien in der Größenordnung von 100 kJ/mol liegen, kann für die meisten experimentellen Untersuchungen auf eine Unterscheidung zwischen E_A und E verzichtet werden.

In vielen Fällen ergibt sich bei der Darstellung der experimentellen Ergebnisse in einem *Arrhenius* - Diagramm ($\ln k$ vs. $1/T$) ein so stark gekrümmter Kurvenverlauf, daß die angesprochene Temperaturabhängigkeit des Frequenzfaktors A keine ausreichende Erklärung geben kann. Als Ursachen für den in Abb. 3.7 dargestellten Kurvenverlauf können beispielsweise auftreten:

1. Es liegen zwei **Konkurrenzreaktionen** (Parallelreaktionen) mit **verschiedenen Aktivierungsenergien** vor, so daß die Reaktion mit der höheren Aktivierungsenergie bevorzugt bei der höheren Temperatur abläuft, während die Reaktion mit der niedrigeren Aktivierungsenergie im Bereich niedrigerer Temperaturen dominiert.

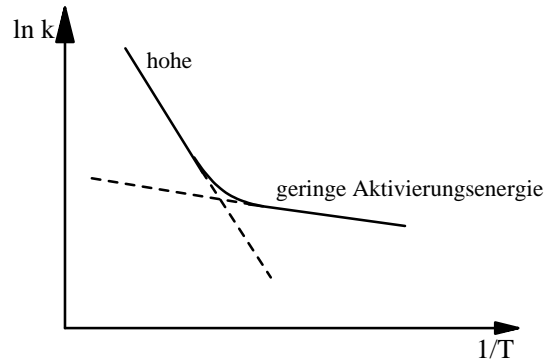


Abbildung 3.7:

2. Eine Umsetzung verläuft über verschiedene Reaktionswege mit unterschiedlichen Aktivierungsenergien, von denen ein Reaktionsweg **katalysiert** sein kann, so daß dessen Aktivierungsenergie geringer ist.

Ein Kurvenverlauf mit entgegengesetzter Abweichung von einer Geraden (konvexer Kurvenverlauf), wie ihn Abb. 3.8 zeigt, wird beispielsweise bei im Bereich hoher Temperaturen bei **stofftransportkontrollierten Reaktionen** erhalten.

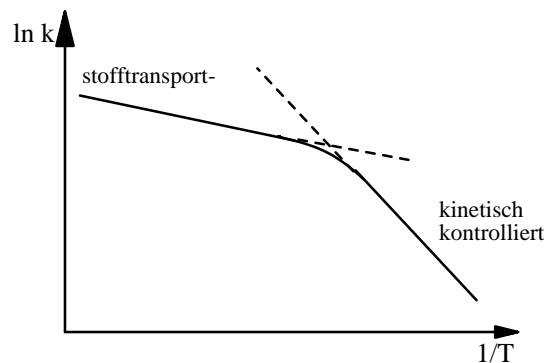


Abbildung 3.8:

Bei der Auswertung experimenteller Daten entsprechend der *Arrhenius* - Gleichung ist bei komplexen Reaktionsmechanismen nur eine **Brutto - Aktivierungsenergie** zu ermitteln.

3.1.3 Einfache homogene Reaktionen

Wie bereits im einleitenden Kapitel 3.1.1 erwähnt, verlaufen alle einfachen Reaktionen nach einem Zeitgesetz der Form

$$r = r \prod_i C_i^{n_i} \quad (3.14)$$

Um den Umsatz zu berechnen, ist dieses Zeitgesetz in dem entsprechenden Zeitintervall zu integrieren. Für eine Reihe einfacher Reaktionen sind die Integrale der Geschwindigkeitsgesetze in der folgenden Tabelle 3.1 angegeben.

Tabelle 3.1: Integration einiger einfacher Zeitgesetze

Reaktionen	$r =$	$c_A/c_{A,0} =$	$k =$
1) $ \nu_A A + \dots \rightarrow \dots$	$k c_A$	$\exp(-k \nu_A t)$	$\ln(c_{A,0}/c_A)/ \nu_A t$
2) $ \nu_A A + \dots \rightarrow \dots$	$k c_A^n (n \neq 1)$	$[1 + (n-1)(c_{A,0})^{n-1} k \nu_A t]^{1/(1-n)}$	$[(c_A)^{1-n} - (c_{A,0}^{1-n})]/(n-1) \nu_A t$
3) $ \nu_A A + \dots \rightarrow \dots$	k (nullte Ordnung)	$1 - \frac{k \nu_A t}{c_{A,0}}$	$(c_{A,0} - c_A)/ \nu_A t$
4) $ \nu_A A + \nu_B B + \dots \rightarrow \dots$	$k c_A c_B$ $(c_A \neq c_B)$	$\frac{(c_{B,0} \nu_A - c_{A,0} \nu_B) \exp\left[\left(c_{A,0} \nu_B - c_{B,0} \nu_A \right) kt\right]}{c_{B,0} \nu_A - c_{A,0} \nu_B \exp\left[\left(c_{A,0} \nu_B - c_{B,0} \nu_A \right) kt\right]}$	$\frac{1}{t(c_{A,0} \nu_B - c_{B,0} \nu_A)} \ln \frac{c_{B,0} \nu_A (c_A/c_{A,0})}{c_{B,0} \nu_A - (c_{A,0} - c_A) \nu_B }$
5) $ \nu_A A + \nu_B B + \dots \rightarrow \dots$	$k c_A^2 c_B$ $c_A \neq c_B$	nicht explizit anzugeben	$\frac{1}{t(c_{B,0} \nu_A - c_{B,0} \nu_B)} \left[\frac{1}{c_A} - \frac{1}{c_{A,0}} + \frac{ \nu_B }{c_{A,0} \nu_B - c_{B,0} \nu_A } \ln \frac{c_{B,0} \nu_A - (c_{A,0} - c_A) \nu_B }{c_{B,0} \nu_A (c_A/c_{A,0})} \right]$
6) $ \nu_A A + \nu_B B + \dots \rightarrow \dots$	$k c_A c_B c_c$	nicht explizit anzugeben	$\frac{\ln \left[\left(\frac{c_A}{c_{A,0}}\right)^{(c_{B,0} - c_{c,0})} \left(\frac{c_B}{c_{B,0}}\right)^{(c_{c,0} - c_{A,0})} \left(\frac{c_c}{c_{c,0}}\right)^{(c_{A,0} - c_{B,0})} \right]}{t(c_{A,0} - c_{B,0})(c_{B,0} - c_{c,0})(c_{c,0} - c_{A,0})}$

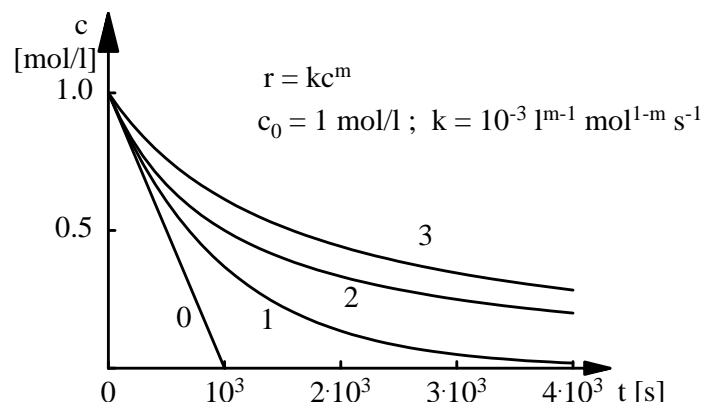


Abbildung 3.9:

Bisweilen ist es zweckmäßig, nicht mit der Konzentration als abhängig Variabler zu rechnen, sondern den Umsatz X_A als dimensionslose Größe einzuführen. Mit

$$X_A = \frac{c_{A,0} - c_A}{c_{A,0}} \quad (3.15)$$

ergeben sich die folgenden Formen einiger einfacher Zeitgesetze:

0. Ordnung

$$k t = c_{A,0} X_A \quad (3.16)$$

1. Ordnung

$$k t = \ln \frac{1}{1 - X_A} \quad (3.17)$$

2. Ordnung ($2A \rightarrow \dots$)

$$k t = \frac{X_A}{2 c_{A,0} (1 - X_A)} \quad (3.18)$$

2. Ordnung ($A + B \rightarrow \dots$)

$$k t = \frac{1}{c_{A,0} - c_{B,0}} \ln \frac{c_{B,0}(1 - X_A)}{c_{B,0} - c_{A,0} X_A} \quad (3.19)$$

Einen Vergleich der einfachen Reaktionen n-ter Ordnung für $0 \leq n \leq 3$ zeigt die folgende Abbildung 3.9, in der die Konzentration über der Reaktionszeit für verschiedene Ordnungen aufgetragen ist.

Daraus lassen sich die allgemeingültigen Aussagen gewinnen, daß bei einer Reaktion 0. Ordnung die Konzentration innerhalb endlicher Zeit auf den Wert Null zurückgeht, während bei jeder Ordnung > 0 die Umsetzung erst nach unendlich langer Zeit beendet ist. Je höher die Ordnung, desto langsamer klingt die Reaktion ab (beispielsweise sind Dreierstöße unwahrscheinlicher und damit seltener als Zweierstöße).

3.2 Kinetik homogener zusammengesetzter Reaktionen

Als **zusammengesetzte Reaktion** wird eine Umsetzung bezeichnet, in deren Zeitgesetz mehr als eine Reaktionsgeschwindigkeitskonstante enthalten ist. Sie ist durch mehrere Teilreaktionen, die nebeneinander bzw. nacheinander ablaufen bedingt.

3.2.1 Reversible Reaktionen 1. und 2. Ordnung

Verläuft eine Umsetzung nicht vollständig, sondern, bedingt durch die Rückreaktion der Produkte, nur bis zu einem Gleichgewicht, so spricht man von einer **reversiblen** (unvollständigen) Reaktion.

Der einfachste Fall ist die reversible Reaktion 1. Ordnung entsprechend der stöchiometrischen Gleichung



Hierfür gilt das **Zeitgesetz**

$$-\frac{dc_A}{dt} = k_1 c_A - k_{-1} c_B \quad (3.21)$$

Nach **Einsetzen des Umsatzes** X_A

$$X_A = \frac{c_{A,0} - c_A}{c_{A,0}} \quad (3.22)$$

$$dX_A = -\frac{1}{c_{A,0}} dc_A \quad (3.23)$$

ergibt sich für die Konzentration c_A und c_B gemäß Gleichung (??)

$$c_A = c_{A,0}(1 - X_A) \quad (3.24)$$

$$c_B = c_{B,0} + c_{A,0} X_A \quad (3.25)$$

und damit

$$\frac{dX_A}{dt} = k_1(1 - X_A) - k_{-1} \left(\frac{c_{B,0}}{c_{A,0}} + X_A \right) \quad (3.26)$$

oder

$$= k_1 - k_{-1} \frac{c_{B,0}}{c_{A,0}} - (k_1 + k_{-1})X_A \quad (3.27)$$

Nach der Variablentrennung ergibt die **Integration** in den Grenzen von $X_A = 0$ bei $t = 0$ bis $X_A = X_A$ bei $t = t$ den Ausdruck

$$(k_1 + k_{-1})t = \ln \frac{k_1 - k_{-1} \frac{c_{B,0}}{c_{A,0}}}{k_1 - k_{-1} \frac{c_{B,0}}{c_{A,0}} - (k_1 + k_{-1})X_A} \quad (3.28)$$

Für den Gleichgewichtszustand folgt mit

$$\frac{dX_A}{dt} = 0 \quad (3.29)$$

und dem **Umsatz im Gleichgewicht** $X_{A,=}$ die Beziehung

$$(k_1 + k_{-1})t = \ln \frac{X_{A,=}}{X_{A,=} - X_A} \quad (3.30)$$

Für den allgemeinen Fall einer **reversiblen Reaktion 2. Ordnung** folgt aus der stöchiometrischen Gleichung



das **Zeitgesetz**

$$r = -\frac{dc_A}{dt} = k_1 c_A c_B - k_{-1} c_C c_D \quad (3.32)$$

Werden die Ausgangsstoffe A und B im stöchiometrischen Verhältnis eingesetzt, hier also $c_{A,0} = c_{B,0}$, und sind die Konzentrationen der Produkte zu Reaktionsbeginn gleich Null, so ergibt sich mit dem Umsatz X_A das Zeitgesetz

$$\frac{dX_A}{dt} = k_1 c_{A,0} (1 - X_A)^2 - k_{-1} c_{A,0} X_A^2 \quad (3.33)$$

oder

$$= k_1 c_{A,0} - 2k_1 c_{A,0} X_A + c_{A,0} (k_1 - k_{-1}) X_A^2 \quad (3.34)$$

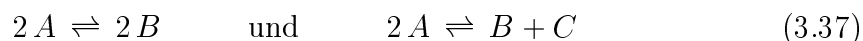
Die **Integration** dieser Gleichung in den Grenzen von $X_A = 0$ bei $t = 0$ bis $X_A = X_A$ bei $t = t$ liefert mit der Bedingung für den **Gleichgewichtszustand** Gleichung (3.29) und nach Eliminieren von k_{-1} (Gleichsetzen von (3.29) und (3.33))

$$k_{-1} = \frac{k_1 (1 - X_{A,=})^2}{X_{A,=}^2} \quad (3.35)$$

die Beziehung

$$k_1 t = \frac{X_{A,=}}{2c_{A,0}(1 - X_{A,=})} \ln \frac{X_A(1 - 2X_{A,=}) + X_{A,=}}{X_{A,=} - X_A} \quad (3.36)$$

Unter den angegebenen vereinfachenden Voraussetzungen kann diese Gleichung auch auf Reaktionen des Typs



angewendet werden.

3.2.2 Parallelreaktionen 1. Ordnung

Bei Parallelreaktionen gehen entweder ein bzw. mehrere Ausgangsstoffe auf verschiedenen Wegen in verschiedene Produkte über (Verzweigungsreaktion), oder es entsteht ein gemeinsames Produkt aus verschiedenen Edukten.

Als einfacher Fall von **Parallelreaktionen 1. Ordnung** wird die Reaktion eines Reaktionspartners zu drei Produkten gemäß den Gleichungen



behandelt. Die zum gewünschten Produkt führende Reaktion wird als **Hauptreaktion**, die anderen als **Nebenreaktionen** bezeichnet. Das Verschwinden von A wird beschrieben durch das Zeitgesetz

$$r = -\frac{dc_A}{dt} = k_1 c_1 + k_2 c_A + k_3 c_A \quad (3.41)$$

$$= (k_1 + k_2 + k_3) c_A \quad (3.42)$$

oder nach Einführen der **Brutto- Geschwindigkeitskonstanten** $k = k_1 + k_2 + k_3$

$$r = -\frac{dc_A}{dt} = k c_A \quad (3.43)$$

Für dieses einfache Zeitgesetz erster Ordnung liefert die Integration die Beziehung

$$c_A = c_{A,0} e^{-kt} \quad (3.44)$$

Für die zeitliche Zunahme der Produktkonzentrationen resultiert mit (3.44)

$$r = \frac{dc_B}{dt} = k_1 c_A = k_1 c_{A,0} e^{-kt} \quad (3.45)$$

und die **Integration** liefert für $c_B = c_{B,0}$ bei $t = 0$

$$c_B = c_{B,0} + \frac{k_1 c_{A,0}}{k} (1 - e^{-kt}) \quad (3.46)$$

Analoge Beziehungen werden auch für die Produktkonzentrationen von C und D erhalten:

$$c_C = c_{C,0} + \frac{k_2 c_{A,0}}{k} (1 - e^{-kt}) \quad (3.47)$$

$$c_D = c_{D,0} + \frac{k_3 c_{A,0}}{k} (1 - e^{-kt}) \quad (3.48)$$

Unter der Voraussetzung, daß der Reaktion keine Produkte vorliegen, entsprechen die bis zu einem beliebigen Zeitpunkt gebildeten Produktmengen dem Verhältnis der jeweils maßgeblichen Geschwindigkeitskonstanten:

$$\frac{c_B}{c_C} = \frac{k_1}{k_2} \quad \text{bzw.} \quad \frac{c_C}{c_D} = \frac{k_2}{k_3} \quad (3.49)$$

Werden die Konzentrationen des Ausgangsstoffes A und der in Konkurrenzreaktionen gebildeten Produkte B , C und D während des Reaktionsverlaufs über der Zeitachse aufgetragen, so erhält man das folgende Bild 3.10

wobei mit der obigen Beziehung (3.49) gilt:

$$c_B : c_C : c_D = k_1 : k_2 : k_3 \quad (3.50)$$

und

$$c_{A,0} - c_A = c_B + c_C + c_D \quad (3.51)$$

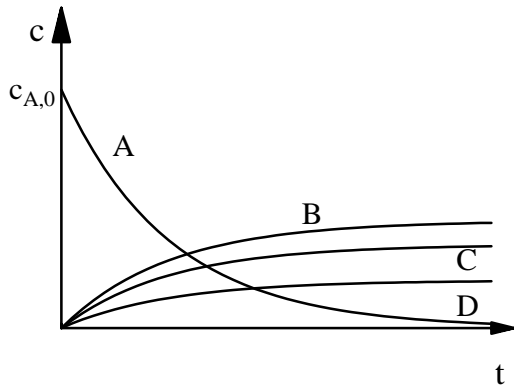


Abbildung 3.10:

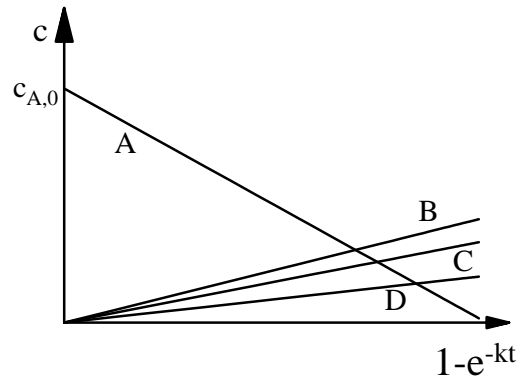


Abbildung 3.11:

Das **Verhältnis der Konzentrationen der Produkte ist also konstant**, d.h. unabhängig von der Reaktionszeit t und der Ausgangskonzentration des Eduktes. Dies gilt auch für Parallelreaktionen höherer Ordnung, vorausgesetzt, daß die Reaktionsordnungen aller Reaktionsschritte (Teilreaktionen) dieselben sind. Damit ergibt sich die Möglichkeit, Verhältnisse von Geschwindigkeitskonstanten von Parallelreaktionen (etwa bei der Bildung isomerer Produkte) zu ermitteln, ohne deren Reaktionsordnung zu kennen.

Trägt man dagegen die Konzentration gegen $(1 - e^{-kt})$ als Zeitvariable auf, so erhält man im obigen Bild 3.11 für den angesprochenen Fall der Parallelreaktionen erster Ordnung für alle Reaktionsteilnehmer Geraden, da alle Konzentrationen exponentielle Zeitfunktionen mit derselben Konstanten k im Exponenten sind (3.44), (3.46), (3.47), (3.48). Aus Gleichung (3.44) kann die Summe der Geschwindigkeitskonstanten ermittelt werden. Aus den Konzentrationsverhältnissen der Produkte erhält man dann gemäß (3.49) bzw. (3.50) die Geschwindigkeitskonstanten der einzelnen Reaktionen.

Bei Parallelreaktionen stellt sich die Frage nach der **Selektivität** bezüglich des gewünschten Produktes. Ausgehend von der im Abschnitt 2.1 gegebenen **Definition der Selektivität**

$$S_P = \frac{n_P - n_{P,0}}{n_{k,0} - n_k} \frac{|\nu_k|}{\nu_P}$$

kann für **volumenbeständige Reaktionen** geschrieben werden

$$S_P = \frac{c_P - c_{P,0}}{c_{k,0} - c_k} \frac{|\nu_k|}{\nu_P} \quad (3.52)$$

Mit Bezug auf das obige Beispiel kann die Selektivität durch die Beziehung

$$S_P = \frac{c_B - c_{B,0}}{c_{A,0} - c_A} \quad (3.53)$$

angegeben werden, wenn B das gewünschte Produkt sein soll. Werden für c_A und

c_B die Zeitfunktionen (3.44) bzw. (3.46) eingesetzt, ergibt sich

$$S_P = \frac{c_{B,0} + \frac{k_1 c_{A,0}}{k} (1 - e^{-k t}) - c_{B,0}}{c_{A,0} - c_{A,0} e^{-k t}} \quad (3.54)$$

und damit unmittelbar

$$S_P = \frac{k_1}{k} \quad (3.55)$$

oder allgemein

$$S_P = \frac{k_j}{\sum_j k_j} \quad (3.56)$$

wobei S_P in diesem Zusammenhang als „**kinetische Selektivität**“ bezeichnet wird. Sie ist dimensionslos, wenn alle Teilreaktionen von gleicher Ordnung sind.

Um die Selektivität hinsichtlich des gewünschten Produktes zu erhöhen, können unter bestimmten Voraussetzungen folgende Maßnahmen ergriffen werden:

1. Wenn die Parallelreaktionen **unterschiedliche Ordnungen** bzw. Teilordnungen haben, wirkt sich eine **Veränderung der Konzentrationen bzw. Partialdrücke** auf die Selektivität aus.
2. Wenn die Parallelreaktionen **unterschiedliche Aktivierungsenergien** haben, kann über eine **Änderung der Temperatur** die Selektivität beeinflusst werden.
3. Durch das Verwenden von **Katalysatoren** kann die Reaktion selektiv zu einem gewünschten Produkt geführt werden.

3.2.3 Offene Folgereaktionen 1. Ordnung, Bodensteinsches Quasi-Stationaritätsprinzip

Reaktionen, bei denen Produkte weitere Umsetzungen eingehen, so daß sich eine **Reaktionsfolge** ergibt, werden als **Folgereaktionen** (Konsekutivreaktionen) bezeichnet. Als einfachstes Beispiel wird hier eine **offene Reaktionsfolge mit zwei Schritten nach erster Ordnung** entsprechend der Gleichung



behandelt. Die **Zeitgesetze** sind wie folgt anzusetzen

$$\frac{d c_A}{d t} = -k_1 c_A \quad (3.58)$$

$$c_A = c_{A,0} e^{-k_1 t} \quad (3.59)$$

$$\frac{d c_B}{d t} = k_1 c_A - k_2 c_B \quad (3.60)$$

$$\frac{d c_C}{d t} = k_2 c_B \quad (3.61)$$

Wird die erste Geschwindigkeitsgleichung in bekannter Weise integriert (3.44) und in die zweite Gleichung (3.60) eingesetzt, so ergibt sich für die zeitliche Änderung von B

$$\frac{d c_B}{d t} = k_1 c_{A,0} e^{-k_1 t} - k_2 c_B \quad (3.62)$$

Die **Integration** liefert, wenn zu Reaktionsbeginn kein Zwischenstoff vorliegt, also $c_{B,0} = 0$ gilt,

$$c_B = \frac{c_{A,0} k_1}{k_2 - k_1} \left(e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t} \right) \quad (3.63)$$

Aufgrund der **stöchiometrischen Bilanz** ergibt sich für den Zeitpunkt t

$$c_C = c_{A,0} - c_A - c_B \quad (3.64)$$

und damit

$$c_C = c_{A,0} \left[1 - \frac{1}{k_2 - k_1} \left(k_2 e^{-k_1 t} - k_1 e^{-k_2 t} \right) \right] \quad (3.65)$$

Während die Konzentration von A entsprechend dem Zeitgesetz erster Ordnung stetig abnimmt und die Konzentration von c eine monoton steigende Funktion der Reaktionszeit t ist, durchläuft c_B ein Maximim. Aus

$$\frac{d c_B}{d t} = 0, \quad (3.66)$$

der Bedingung für einen Extremwert, erhält man für die Zeit t_{\max} , zu der B die höchste Konzentration erreicht, die Beziehung

$$t_{\max} = \frac{1}{k_2 - k_1} \ln \frac{k_2}{k_1} \quad \text{für } k_2 \neq k_1 \quad (3.67)$$

In den folgenden Abbildungen ist der Konzentrationsverlauf der Reaktanden über der Reaktionszeit für verschiedene Verhältnisse der Geschwindigkeitskonstanten aufgetragen.

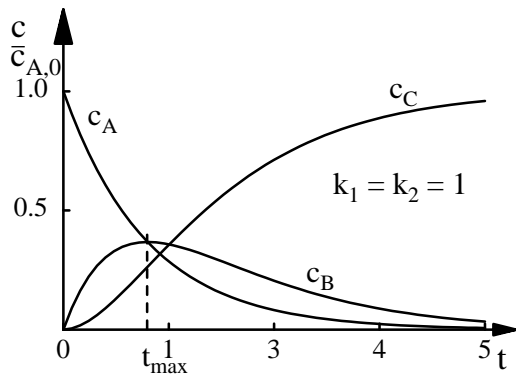


Abbildung 3.12:

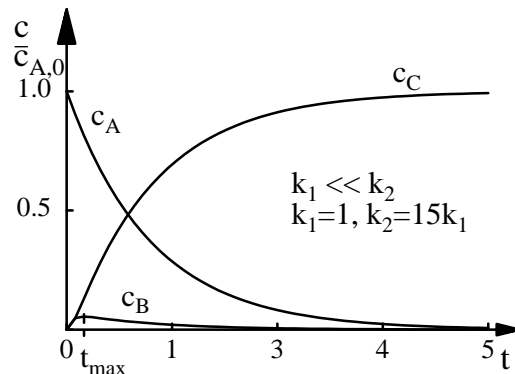


Abbildung 3.13:

Für den in Abbildung 3.12 gezeigten Fall, daß $k_1 = k_2 = k$ ist, gelten die oben

angegebenen Beziehungen für die Konzentrationen von B und c sowie t_{\max} nicht, da jeweils die Differenz $k_2 - k_1$ im Nenner der Gleichungen auftritt. Für diesen Fall gilt dann

$$c_B = k c_{A,0} e^{-k t} t \quad (3.68)$$

$$c_C = c_{A,0} [1 - e^{-k t} (1 + k t)] \quad (3.69)$$

und

$$t_{\max} = \frac{1}{k} \quad (3.70)$$

Ist das Zwischenprodukt B sehr viel reaktionsfähiger als der Ausgangsstoff A , so gilt $k_2 \gg k_1$ (Abbildung 3.13) und die Konzentration des Zwischenproduktes bleibt im Reaktionsverlauf immer sehr gering. Wie in Abbildung 3.13 zu sehen ist, wird die maximale Konzentration von B früh erreicht. Unter der Bedingung $t \gg 1/k_2$ ist die Anfangsphase der Reaktion (Maximum von c_B) verstrichen. Gelten beide Bedingungen, kann in guter **Näherung** der *Bodensteinsche* Ansatz ² verwendet werden. In den meisten Fällen, für die die Näherung des quasi - stationären Zustandes in Frage kommt, ist die Anlaufzeit ohnehin verschwindend kurz gegenüber der Reaktionsdauer, so daß die zweite Bedingung $t \gg 1/k_2$ in der Regel erfüllt ist. Es wird angesetzt:

$$\frac{d c_B}{d t} = 0 = k_1 c_A - k_2 c_B \quad (3.71)$$

Der *Bodensteinsche* Ansatz geht davon aus, daß die Konzentration eines sehr reaktionsfähigen Zwischenproduktes immer klein bleibt und somit auch dessen zeitliche Änderung sehr gering ist, so daß sie nach einer Anlaufzeit der Reaktion vernachlässigt werden kann und ein **quasi - stationärer Zustand** herrscht (*Bodensteinsches Quasi-Stationaritätsprinzip*).

Mit obiger Beziehung (3.71) folgt für c_B

$$c_B = \frac{k_1}{k_2} c_A \quad (3.72)$$

und nach Einsetzen der Gleichung (3.44)

$$c_B = \frac{k_1}{k_2} c_{A,0} e^{-k_1 t} \quad (3.73)$$

und für c_c ergibt sich aus (3.64)

²Ernst August Max Bodenstein wurde am 15.07.1871 in Magdeburg geboren. B. gilt als Mitbegründer der chemischen Kinetik. Er erhielt nach Chemiestudium, Promotion 1893 und Tätigkeiten als Assistent und Privatdozent an verschiedenen physikalisch-chemischen Instituten (1899 Universität Heidelberg, 1900 Universität Leipzig) 1906 eine a. o. Professur an der Friedrich-Wilhelms-Universität in Berlin (heute Humboldt-Universität), wo er bis 1908 Abteilungsleiter am Physikalisch-Chemischen Institut war. Danach folgte er einem Ruf als Professor an die TH Hannover. 1923 wurde Bodenstein Nachfolger von Walther Nernst als Ordinarius für Physikalische Chemie und als Direktor des Instituts für Physikalische Chemie. Er gehörte seit 1924 der Akademie der Wissenschaften und der deutschen Atomgewichtskommission an. 1936 emeritiert, nahm Bodenstein 1939 seine Vorlesungstätigkeit wieder auf. Er verstarb am 03.09.1942 und wurde auf dem Kirchhof der Ev. Kirchengemeinde Berlin-Nikolassee (Zehlendorf) beigesetzt. Eine Gedenktafel am Institutsgebäude Bunsenstraße 1 erinnert an sein Wirken.

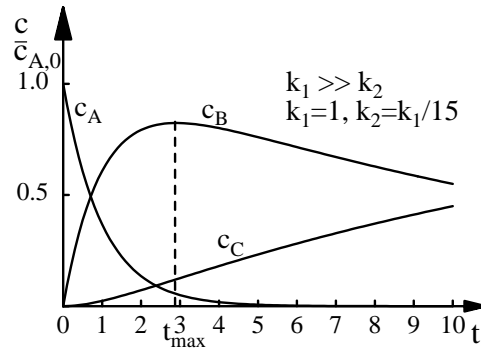


Abbildung 3.14:

$$c_c = A_{A,0} \left[1 - \left(1 + \frac{k_1}{k_2} \right) e^{-k_1 t} \right] \quad (3.74)$$

oder als Näherung für sehr große k_2

$$c_c = c_{A,0} (1 - e^{-k_1 t}) \quad (3.75)$$

Ist A die reaktionsfähige Komponente (Abbildung 3.14), so daß $k_1 \gg k_2$, gilt näherungsweise für große t

$$c_c = c_{A,0} (1 - e^{-k_2 t}) \quad (3.76)$$

Eine Reihe verschiedener Kombinationen von zwei Folgereaktionen 1. und 2. Ordnung sind eingehend von Chien diskutiert worden, der die komplizierten Integrationen ausgeführt hat. Rodiguin und Rodiguina geben Lösungen für den Fall an, daß die Anfangskonzentrationen der Folgeprodukte von Null verschieden sind.

3.2.4 Geschlossene Folgereaktionen (radikalische Polymerisation)

Im Gegensatz zu den bisher angesprochenen **offenen Folgereaktionen** spricht man von **geschlossenen Folgereaktionen** bzw. **Kettenreaktionen**, wenn nach Bildung eines **aktiven Kettenträgers** in einer **Startreaktion** ein **Reaktionszyklus** (Reaktionskette, Wachstumsreaktion bei Polymerisationen) mehrfach, u. U. sehr oft wiederholt wird, bis schließlich der Kettenträger in einer **Abbruchreaktion** verbraucht wird. Dabei treten als Kettenträger hauptsächlich Radikale, Atome oder Ionen auf. Am Beispiel der **radikalischen Polymerisation**, als technisch wichtiger geschlossener Folgereaktion, werden im folgenden die Zeitgesetze für die drei charakteristischen Teilreaktionen (Reaktionsschritte) des Reaktionsmechanismus (Reaktionsschema) behandelt:

1. Start (Startreaktion, Kettenstart, Startschritt)
2. Wachstum (Wachstumsreaktion, Kettenwachstum)
3. Abbruch (Abbruchreaktion, Kettenabbruch)

1. Der Kettenstart erfolgt durch die Anlagerung eines Monomermoleküls (Vinylverbindung) an ein Radikal, das beim Initiatorzerfall (thermischer Zerfall, Redoxreaktion) gebildet wird. Als Initiatoren werden vorwiegend organische und anorganische Peroxide, Percarbonate, Azoverbindungen oder Redoxsysteme eingesetzt, deren Zerfall in verdünnten Systemen im allgemeinen durch eine Reaktion erster Ordnung beschrieben werden kann:



$$-\frac{d c_I}{d t} = \frac{1}{2} \frac{d c_R^\dagger}{d t} = k_Z c_I \quad (3.78)$$

Die Zerfallskonstante (Geschwindigkeitskonstante des Initiatorzerfalls) ist nicht nur eine Funktion der Temperatur, sondern hängt vom Lösungsmittel und der Viskosität der Lösung ab. Bei Peroxiden und Percarbonaten wird insbesondere bei hohen Initiatorkonzentrationen ein **induzierter Zerfall** beobachtet, d.h. gebildete Radikale reagieren mit dem Initiator und „induzieren“ damit dessen Zerfall. In der **Startreaktion** wird mit dem **Monomermolekül** gemäß der Gleichung



ein **Polymerradikal** P^\dagger als **Kettenträger** in einer Reaktion 2. Ordnung gebildet:

$$-\frac{d c_R}{d t} = -\frac{d c_M}{d t} = \frac{d c_P^\dagger}{d t} = k_{St} c_R^\dagger c_M \quad (3.80)$$

2. In der **Wachstumsreaktion** wird ein Monomermolekül an das Polymermolekül angelagert



und es folgt das Zeitgesetz

$$-\frac{d c_M}{d t} = k_W c_P^\dagger + c_M \quad (3.82)$$

Diese Wachstumsreaktion wiederholt sich u. U. viele tausend Mal.

3. Der **Kettenabbruch** kann durch **Rekombination** zweier Polymerradikale gemäß der Gleichung



zu einem Polymermolekül bestehend aus $m+n$ Monomereinheiten (**Polymerisationsgrad $m+n$**) oder durch **Disproportionierung** zu einem gesättigten und einem ungesättigten Polymermolekül entsprechend der Gleichung



erfolgen. Für beide Abbruchreaktionen ergibt sich formal das Zeitgesetz

$$-\frac{d c_{P^\dagger}}{d t} = 2 k_A c_{P^\dagger} = k_A c_{P^\dagger}^2 \quad (3.85)$$

wobei im allgemeinen der Faktor 2 in der deutschen Literatur im k_A enthalten ist.

Die zeitliche Änderung der Konzentrationen der beteiligten Stoffe ist bei Annahme eines Initiatorzerfalls nach erster Ordnung durch folgende Differentialgleichung gegeben:

$$-\frac{d c_I}{d t} = k_Z c_I \quad (3.78)$$

$$(3.80) \text{ und } (3.82) \quad -\frac{d c_M}{d t} = k_{St} c_{R^\dagger} c_M + k_w c_{P^\dagger} c_M \quad (3.86)$$

$$(3.80) \text{ und } (3.78) \quad -\frac{d c_{R^\dagger}}{d t} = k_{St} c_{R^\dagger} c_M - 2 k_Z c_I f \quad (3.87)$$

$$(3.80) \text{ und } (3.85) \quad -\frac{d c_{P^\dagger}}{d t} = 2 k_A c_{P^\dagger}^2 - k_{St} c_{R^\dagger} c_M \quad (3.88)$$

wobei der **Radikalausbeutefaktor f** (efficiency) nur den Anteil der beim Zerfall des Initiators gebildeten Radikale berücksichtigt, die tatsächlich eine Polymerisation auslösen, also Kettenträger sind. In Abhängigkeit von der Initiatorart und -konzentration sowie Viskosität, Druck und Temperatur treten Nebenreaktionen auf (Primärradikalabbruch, induzierter Zerfall, Käfigeffekt), die den Radikalausbeutefaktor auf einen Wert $f < 1$ verringern.

Da die im Reaktionsschema erscheinenden Zwischenprodukte (Zwischenstoffe) R^\dagger und P^\dagger sehr reaktionsfähig und damit kurzlebig sind, kann für sie die **Bodensteinsche Quasi-Stationarität** angenommen werden. Aus

$$\frac{d c_{R^\dagger}}{d t} = 0 \quad (3.89)$$

folgt unmittelbar mit (3.87)

$$c_{R^\dagger} = \frac{2 f k_Z c_I}{k_{St} c_M} \quad (3.90)$$

und weiter aus

$$-\frac{d c_{P^\dagger}}{d t} = 0 \quad (3.91)$$

ergibt sich mit (3.88)

$$c_{P^\dagger} = \left[\frac{k_{St}}{2 k_A} \right]^{0.5} [c_{R^\dagger} c_M]^{0.5} \quad (3.92)$$

und nach Einsetzen der Beziehung für c_{R^\dagger} (3.90)

$$c_{P^\dagger} = \left[\frac{f k_Z}{k_A} \right]^{0.5} c_I^{0.5} \quad (3.93)$$

Damit erhält man für die zeitliche Änderung der Monomerkonzentration die Gleichung

$$-\frac{d c_M}{d t} = 2 f k_Z c_I + k_W \left[\frac{f k_Z}{k_A} \right]^{0.5} c_I^{0.5} c_M \quad (3.94)$$

Für die Polymerisationen, bei denen im allgemeinen $c_M \gg c_I$ und $k_A \gg k_Z$ gilt, ist der Monomerverbrauch im Startschritt gegenüber dem Wachstumsschritt zu vernachlässigen, so daß der erste Summand der rechten Seite vereinfachend nicht berücksichtigt wird:

$$-\frac{d c_M}{d t} = k_W \left[\frac{f k_Z}{k_A} \right]^{0.5} c_I^{0.5} c_M \quad (3.95)$$

Die Polymerisation ist entsprechend dieser Gleichung von der ersten Ordnung in bezug auf das Monomere und von der 0.5 ten Ordnung bezüglich des Initiators.

Werden nur kleine Zeitintervalle betrachtet oder ist die Polymerisationszeit gegen die Halbwertszeit des Initiators kurz, so kann vereinfachend gesetzt werden:

$$c_I = c_{I,0} = \text{const.} \quad (3.96)$$

Damit liefert die **Integration** von (3.95) mit den Randbedingungen $c_M = c_{M,0}$ bei $t = 0$ und $c_M = c_M$ bei $t = t$ die Gleichung

$$\ln \frac{c_M}{c_{M,0}} = -k_W \left[\frac{f k_Z}{k_A} \right]^{0.5} c_{I,0}^{0.5} t \quad (3.97)$$

Muß die **Zeitabhängigkeit der Initiatorkonzentration** berücksichtigt werden, so ergibt sich die Integration von (3.95) mit

$$-\frac{dc_I}{dt} = k_Z c_I \quad (3.98)$$

und damit

$$c_I = c_{I,0} e^{-k_Z t} \quad (3.99)$$

die Gleichung

$$\ln \frac{c_M}{c_{M,0}} = 2 k_W \left[\frac{f}{k_A k_Z} \right]^{0.5} c_{I,0}^{0.5} (e^{-k_Z t/2} - 1) \quad (3.100)$$

Bei geschlossenen Folgereaktionen wird oft fälschlich vermutet, daß die **Bruttoaktivierungsenergie** mindestens so groß sein müßte, wie die Aktivierungsenergie des Startschrittes. Für das Beispiel der Polymerisation ergibt sich die Bruttoaktivierungsenergie entsprechend dem Geschwindigkeitsgesetz (3.95)

$$-\frac{dc_M}{dt} = k_W \left[\frac{f k_Z}{k_A} \right]^{0.5} c_I^{0.5} c_M$$

und der **Bruttogeschwindigkeitskonstanten** k_{Br}

$$k_{Br} = k_W \left[\frac{f k_Z}{k_A} \right]^{0.5} \quad (3.101)$$

zu

$$E_{Br} = E_W + \frac{1}{2} E_Z - \frac{1}{2} E_A \quad (3.102)$$

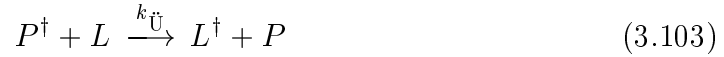
Da E_W (Wachstum) und E_A (Abbruch) wesentlich kleiner sind, als E_Z , liegt die Bruttoaktivierungsenergie in der Größenordnung der **halben Aktivierungsenergie des Initiatorzerfalls**.

Allgemein können in den Reaktionschemata von geschlossenen Folgereaktionen neben den angesprochenen Reaktionsschritten wie Start, Wachstum und Abbruch auch Kettenverzweigungsreaktionen und Kettenübertragungsreaktionen auftreten. **Verzweigungsreaktionen** liegen vor, wenn in einer Teilreaktion mehr Kettenträger erzeugt, als verbraucht werden. Tritt die Verzweigungsreaktion häufig auf, kommt

es zu einem explosionsartigen Verlauf der Reaktion. Bei einer **Übertragungsreaktion** wird ein Kettenträger verbraucht und ein neuer Kettenträger erzeugt, der im normalen Reaktionsschema nicht enthalten ist (Lösungsmittel, Initiator, Polymeres, Monomeres).

Tritt beispielsweise bei der Polymerisation eine **Übertragungsreaktion** auf ein Lösungsmittelmolekül L auf, so sind die stöchiometrischen Gleichungen und deren Zeitgesetze zu berücksichtigen:

Kettenübertragung



$$r_* = -\frac{dc_{P^\dagger}}{dt} = \frac{dc_{L^\dagger}}{dt} = K_{\ddot{U}} c_L c_{P^\dagger} \quad (3.104)$$

anschließende Weiterreaktion



$$-\frac{dc_{L^\dagger}}{dt} = \frac{dc_{P^\dagger}}{dt} = k_c c_M c_{L^\dagger} \quad (3.106)$$

und damit (3.104) und (3.106)

$$\frac{dc_{L^\dagger}}{dt} = k_{\ddot{U}} c_L c_{P^\dagger} - k_c c_M c_{L^\dagger} \quad (3.107)$$

Das Radikal L^\dagger kann als sehr **reaktiver Zwischenstoff** betrachtet werden, so daß für ihn das *Bodensteinsche* Quasi-Stationaritätsprinzip zur Anwendung kommt.

$$\frac{dc_{L^\dagger}}{dt} = 0 \quad (3.108)$$

woraus sich auch ergibt, daß die Konzentration von P^\dagger und damit die Bilanz für P^\dagger auch bei Berücksichtigung der Übertragungsreaktion unverändert bleibt. Ist die Übertragungsreaktion selten gegenüber der Wachstumsreaktion ($K_w \gg k_{\ddot{U}}$), so ist die Veränderung von c_M und c_L zu vernachlässigen und die Bruttopolymerisationsgeschwindigkeit

$$r_{Br} = -\frac{dc_M}{dt} \quad (3.109)$$

wird sich nur unbedeutend verändern.

Durch jede Übertragungsreaktion wird das Wachstum eines Makromoleküls „verzeitigt“ abgebrochen, wodurch die Geschwindigkeit der Übertragungsreaktion den **mittleren Polymerisationsgrad** verringert. Es gilt für den Abbruch durch Disproportionierung für das Zahlenmittel mit (3.82), (3.85) und (3.104)

$$\overline{P}_n = \frac{r_W}{r_A + r_{\ddot{U}}} = \frac{k_W c_M c_{P^\dagger}}{2 k_A c_{P^\dagger}^2 + k_{\ddot{U}} c_L c_{P^\dagger}} \quad (3.110)$$

$$= \frac{k_W c_M}{2 k_A c_{P^\dagger} + k_{\ddot{U}} c_L} \quad (3.111)$$

und mit (3.93)

$$c_{P^\dagger} = \left[\frac{f k_Z}{k_A} \right]^{0.5} c_I^{0.5} \quad (3.112)$$

folgt

$$\overline{P}_n = \frac{k_W c_M}{(2 f k_A k_Z c_I)^{0.5} + k_0 c_L} \quad (3.113)$$

wobei das Verhältnis k_0/k_W in der Literatur gelegentlich als Übertragungskonstante bezeichnet wird und in Tabellenwerken aufzufinden ist.

Tabelle 3.2

	v_a	v_g	$[P^0]$	$1r^a$	$v_{Br}m - d[m]/dt$	ν	$lP_{[\eta]}$	$d[p_j]/d[M]^*$
<i>Reaktionsgeschwindigkeit- keiten</i>	$k_s[P\cdot]$	$f(I)$	$f(I)/k_a$	k_a	$\frac{f(I)k_w}{k_a}[M]$	$\frac{k_w}{k_a}[M]$	$\frac{k_{ii}}{k_a} + \frac{k_a}{k_w[M]}$	$\xi^2(\gamma - \xi)^{-j}$
$r_{St} = v_s$		$2k_i[K]$	$(2k_1/k_a)[K]$	\vdots	$\frac{2k_1k_w}{k_a}[K][M]$	\vdots	\vdots	\vdots
$r_A = v_a$		$k_s[R][M]$	$\frac{k_s}{k_a}[R][M]$	\vdots	$\frac{k_s k_w}{k_a}[R][M]^2$	\vdots	\vdots	\vdots
$r_{Br} = \frac{dC_m}{dt} = v_{Br}$		$k_s[M]^2$	$\frac{k_s}{k_a}[M]^2$	\vdots	$\frac{k_s k_w}{k_a}[M]^3$	\vdots	\vdots	\vdots
		$k_s[M]^3$	$\frac{k_s}{k_a}[M]^3$	\vdots	$\frac{k_s k_w}{k_a}[M]^4$	\vdots	\vdots	\vdots
<i>mittlere Lebensdauer eines Polymerradikal :</i>	$k_a[P\cdot][M]$	$f(I)$	$\frac{f(I)}{k_s[M]}$	$k_a[M]$	$\frac{f(I)k_w}{k_a}$	$\frac{k_w}{k_a}$	$\frac{k_{ii}}{k_w} + \frac{k_a}{k_w}$	$\xi^2(1 + \xi)^{-j}$
$\tau^+ = \frac{C_p^+}{r_{St}^+} = \frac{[p^+]}{v_s}$		$2k_i[K]$	$\frac{2k_1[K]}{k_a[M]}$	\vdots	$\frac{2k_1k_w}{k_a}[K]$	\vdots	\vdots	\vdots
		$k_s[R][M]$	$\frac{k_s}{k_a}[R]$	\vdots	$\frac{k_s k_w}{k_a}[R][M]$	\vdots	\vdots	\vdots
		$k_s[M]^2$	$\frac{k_s}{k_a}[M]$	\vdots	$\frac{k_s k_w}{k_a}[M]^2$	\vdots	\vdots	\vdots
		$k_s[M]^3$	$\frac{k_s}{k_a}[M]^2$	\vdots	$\frac{k_s k_w}{k_a}[M]^3$	\vdots	\vdots	\vdots
<i>mittlere kinetische Kettenlänge</i>	$k_3[P\cdot]^3$	$f(I)$	$\left(\frac{f(I)}{k_a}\right)^{\frac{1}{2}}$	$(f(I)k_a)^{\frac{1}{2}}$	$k_w \left(\frac{f(I)}{k_a}\right)^{\frac{1}{2}}[M]$	$\frac{k_w}{(f(I)k_a)^{\frac{1}{2}}}[M]$	$\frac{k_{ii}}{k_w} + \frac{(f(I)k_a)^{\frac{1}{2}}}{k_w[M]}$	$\xi^2(1 + \xi)^{-j}$
$\bar{\nu} = \frac{r_w}{r_{St}} = \frac{v_w}{v_s}$	<i>(Disproportionierung)</i>	$2k_1[K]$	$\left(\frac{2k_1}{k_a}\right)^{\frac{1}{2}}[K]^{\frac{1}{2}}$	$(2k_1k_a)^{\frac{1}{2}}[K]^{\frac{1}{2}}$	$k_w \left(\frac{2k_1}{k_a}\right)^{\frac{1}{2}}[K]^{\frac{1}{2}}[M]$	$\frac{k_w[M]}{(2k_1k_a)^{\frac{1}{2}}[K]^{\frac{1}{2}}}$	$\frac{k_{ii}}{k_w} + \frac{(2k_1k_a)^{\frac{1}{2}}[K]^{\frac{1}{2}}}{k_w[M]}$	\vdots
		$k_s[R][M]$	$\left(\frac{k_1}{k_a}\right)^{\frac{1}{2}}[R]^{\frac{1}{2}}[M]^{\frac{1}{2}}$	$(k_s k_a)^{\frac{1}{2}}[R]^{\frac{1}{2}}[M]^{\frac{1}{2}}$	$k_w \left(\frac{k_s}{k_a}\right)^{\frac{1}{2}}[R]^{\frac{1}{2}}[M]^{\frac{1}{2}}$	$\frac{k_w[M]^{\frac{1}{2}}}{(k_s k_a)^{\frac{1}{2}}[R]^{\frac{1}{2}}}$	$\frac{k_{ii}}{k_w} + \frac{(k_s k_a)^{\frac{1}{2}}[R]^{\frac{1}{2}}}{k_w[M]^{\frac{1}{2}}}$	\vdots
		$k_s[M]^2$	$\left(\frac{k_5}{k_a}\right)^{\frac{1}{2}}[M]$	$(k_s k_a)^{\frac{1}{2}}[M]$	$k_w \left(\frac{k_s}{k_a}\right)^{\frac{1}{2}}[M]^2$	$\frac{k_w}{(k_s k_a)^{\frac{1}{2}}}$	$\frac{k_{ii}}{k_w} + \frac{(k_s k_a)^{\frac{1}{2}}}{k_w}$	\vdots
		$k_s[M]^3$	$\left(\frac{k_5}{k_a}\right)^{\frac{1}{2}}[M]^{\frac{3}{8}}$	$(k_s k_a)^{\frac{1}{2}}[M]^{\frac{3}{8}}$	$k_w \left(\frac{k_s}{k_a}\right)^{\frac{1}{2}}[M]^{\frac{5}{8}}$	$\frac{k_w}{(k_s k_a)^{\frac{1}{2}}}[M]^{\frac{1}{2}}$	$\frac{k_{ii}}{k_w} + \frac{(k_s k_a)^{\frac{1}{2}}[M]^{\frac{1}{2}}}{k_w}$	\vdots
<i>mittlerer Polymerisa- tionsgrad (Zahlenmittel)</i>	$k_s[P\cdot]^3$	$f(I)$					$\frac{k_{ii}}{k_w} + \frac{1}{2} \frac{(f(I)k_a)^{\frac{1}{2}}}{k_w[M]}$	$\left\{ \frac{1}{2} \frac{(f(I)k_a)^{\frac{1}{2}}}{k_w[M]} \xi^2(j-1) + \frac{k_{ii}}{k_w} \xi \right\} (1 + \xi)^{-1}$
$\overline{P_{(n)}} = \frac{v_w}{v_{ii} + v_a}$	<i>(kombination)</i>	$2k_1[K]$					$\frac{k_{ii}}{k_w} + \frac{1}{2} \frac{(2k_1k_a)^{\frac{1}{2}}[K]^{\frac{1}{2}}}{k_w[M]}$	$\left\{ \frac{1}{2} \frac{(2k_1k_a)^{\frac{1}{2}}[K]^{\frac{1}{2}}}{k_w[M]} \xi^2(j-1) + \frac{k_{ii}}{k_w} \xi \right\} (1 + \xi)^{-1}$
		$k_s[R][M]$					$\frac{k_{ii}}{k_w} + \frac{1}{2} \frac{(k_s k_a)^{\frac{1}{2}}[R]^{\frac{1}{2}}}{k_w[M]^{\frac{1}{2}}}$	$\left\{ \frac{1}{2} \frac{(k_s k_a)^{\frac{1}{2}}[R]^{\frac{1}{2}}}{k_w[M]^{\frac{1}{2}}} \xi^2(j-1) + \frac{k_{ii}}{k_w} \xi \right\} (1 + \xi)^{-1}$
		$k_s[M]^2$					$\frac{k_{ii}}{k_w} + \frac{1}{2} \frac{(k_s k_a)^{\frac{1}{2}}}{k_w}$	$\left\{ \frac{1}{2} \frac{(2k_s k_a)^{\frac{1}{2}}}{k_w} \xi^2(j-1) + \frac{k_{ii}}{k_w} \xi \right\} (1 + \xi)^{-1}$
		$k_s[M]^3$					$\frac{k_{ii}}{k_w} + \frac{1}{2} \frac{(k_s k_a)^{\frac{1}{2}}[M]^{\frac{1}{2}}}{k_w}$	$\left\{ \frac{1}{2} \frac{(k_s k_a)^{\frac{1}{2}}[M]^{\frac{1}{2}}}{k_w} \xi^2(j-1) + \frac{k_{ii}}{k_w} \xi \right\} (1 + \xi)^{-1}$
<i>tiny * $\xi = 1/\bar{P}$ außer bei Abbruch durch Kombination; in diesem Falle ist für ξ der gleiche Ausdruck einzusetzen, der für $1/\bar{P}$ bei gleicher Startreaktion aber Abbruch durch Disproportionierung gilt.</i>								

Tabelle 3.3

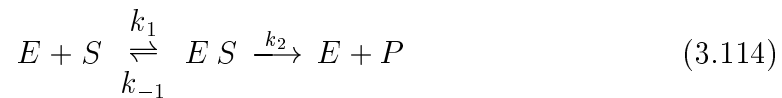
v_a	v_s	$[M]/[M]_0$	$\bar{P}_{(n)}$	$[P_j]/([M]_0 - [M])$
$k_a[P\cdot]$	$f(I)$	$\exp\left(\frac{-f(I)k_w t}{k_a}\right)$	$\frac{k_w}{2k_a}([M]_0 + [M])$	$\frac{k_a}{jk_w([M]_0 - [M])} \left\{ \exp\left(-\frac{jk_a}{k_w[M]_0}\right) - \exp\left(-\frac{jk_a}{k_w[M]}\right) \right\}$
	$2k_1[K]$	$\exp\left(-\frac{2k_1k_w[K]t}{k_a}\right)$	\vdots	\vdots
	$k_s[R][M]$	$(1 + k_s k_w [R][M]_0 t / k_a)^{-1}$	\vdots	\vdots
	$k_s[M]^2$	$(1 + 2k_s k_w [M]_0^2 t / k_a)^{-\frac{1}{2}}$	\vdots	\vdots
$k_s[P\cdot][M]$	$f(I)$	$(1 - f(I)k_w t / k_a [M]_0)$	k_w / k_a	$(k_a / k_w)^2 (1 + k_a / k_w)^{-j}$
	$2k_1[K]$	$(1 - 2k_1 k_w [K]t / k_a [M]_0)$	\vdots	\vdots
	$k_s[R][M]$	$\exp\left(-\frac{k_s k_w [K]t}{k_a}\right)$	\vdots	\vdots
	$k_s[M]^2$	$(1 + k_s k_w [M]_0 t / k_a)^{-1}$	\vdots	\vdots
$k_s[P\cdot]^2$ (Disproportionierung)	$f(I)$	$\exp\left(-k_w (f(I) / k_a)^{\frac{1}{2}} t\right)$	$\frac{k_w ([M]_0 + [M])}{2(2k_1 k_a)^{\frac{1}{2}} [K]^{\frac{1}{2}}}$	$\frac{(f(I) k_a)^{\frac{1}{2}}}{jk_w ([M]_0 - [M])} \left\{ \exp\left(-\frac{j(f(I) k_a)^{\frac{1}{2}}}{k_w [M]_0}\right) - \exp\left(-\frac{j(f(I) k_a)^{\frac{1}{2}}}{k_w [M]}\right) \right\}$
	$2k_1[K]$	$\exp\left(-k_w \left(\frac{2k_1}{k_a}\right)^{\frac{1}{2}} [K]^{\frac{1}{2}} t\right)$	$\frac{k_w ([M]_0 + [M])}{2(f(I) k_a)^{\frac{1}{2}}}$	$\frac{(2k_1 k_a)^{\frac{1}{2}} [K]^{\frac{1}{2}}}{jk_w ([M]_0 - [M])} \left\{ \exp\left(-\frac{j(2k_1 k_a)^{\frac{1}{2}} [K]^{\frac{1}{2}}}{k_w [M]_0}\right) - \exp\left(-\frac{j(2k_1 k_a)^{\frac{1}{2}} [K]^{\frac{1}{2}}}{k_w [M]}\right) \right\}$
	$k_s[R][M]$	$\left\{ 1 + \frac{k_w t}{2} \left(\frac{k_s [R][M]_0}{k_a}\right)^{\frac{1}{2}} \right\}^{-2}$	$\frac{2k_w [M]_0^{\frac{1}{2}} - [M]^{\frac{3}{2}}}{3(k_s k_a)^{\frac{1}{2}} [R]^{\frac{1}{2}} [M]_0 - [M]}$	$\frac{\xi^2}{[M]_0 - [M]} \int_{[M]}^{[M]_0} \frac{d[M]}{[M]} \left(1 + \frac{\xi}{[M]^{\frac{1}{2}}}\right)^j$; $\xi = \frac{(k_s k_a [R])^{\frac{1}{2}}}{k_w}$
	$k_s[M]^2$	$\left\{ 1 + k_w \left(\frac{k_s}{k_a}\right)^{\frac{1}{2}} [M]_0 t \right\}^{-1}$	$\frac{k_w}{(k_s k_a)^{\frac{1}{2}}}$	$\frac{k_s k_a}{k_w^2} \left(1 + \frac{(k_s k_a)^{\frac{1}{2}}}{k_w}\right)^{-j}$
$k_s[P\cdot]^2$ (Kombination)	$f(I)$	$\exp\left\{-k_w \left(\frac{f(I)}{k_a}\right)^{\frac{1}{2}} t\right\}$	$\frac{k_w ([M]_0 + [M])}{(f(I) k_a)^{\frac{1}{2}}}$	$\frac{f(I) k_a}{2k_w^2} \left[\left\{ [M]^{-1} + \frac{k_w}{j(f(I) k_a)^{\frac{1}{2}}} \right\} \exp\left(-\frac{j(f(I) k_a)^{\frac{1}{2}}}{k_w [M]}\right) \right]_{[M]}^{[M]_0}$
	$2k_1[K]$	$\exp\left\{-k_w \left(\frac{2k_1}{k_a}\right)^{\frac{1}{2}} [K]^{\frac{1}{2}} t\right\}$	$\frac{k_w [M]_0 + [M]}{(2k_1 k_a)^{\frac{1}{2}} [K]^{\frac{1}{2}}}$	$(\text{entsprechend mit } 2k_1[K] \text{ statt } f(I))$
	$k_s[R][M]$	$\left\{ 1 + \frac{k_w t}{2} \left(\frac{k_s [R][M]_0}{k_a}\right)^{\frac{1}{2}} \right\}^{-2}$	$\frac{4k_w [M]_0^{\frac{3}{2}} - [M]^{\frac{3}{2}}}{3(k_s k_a)^{\frac{1}{2}} [R]^{\frac{1}{2}} [M]_0 - [M]}$	$\frac{k_s k_a [R]}{k_w^2 ([M]_0 - [M])} \left\{ \exp\left[-\frac{j}{k_w} \left(\frac{k_s k_a [R]}{[M]_0}\right)^{\frac{1}{2}}\right] - \exp\left[-\frac{j}{k_w} \left(\frac{k_s k_a [R]}{[M]}\right)^{\frac{1}{2}}\right] \right\}$
	$k_s[M]^2$	$\left\{ 1 + k_w \left(\frac{k_a}{k_s}\right)^{\frac{1}{2}} [M]_0 t \right\}^{-1}$	$\frac{2k_w}{(k_s k_a)^{\frac{1}{2}}}$	$\frac{1}{2} \left\{ \frac{(k_s k_a)^{\frac{1}{2}}}{k_w} \right\}^2 (j-1) \left(1 + \frac{(k_s k_a)^{\frac{1}{2}}}{k_w}\right)^{-j}$

3.2.5 Kombination zusammengesetzter Reaktionen

(*Michaelis - Menten* - Kinetik)

In den vorangegangenen Abschnitten dieses Kapitels wurden reversible Reaktionen, Parallelreaktionen sowie offene und geschlossene Folgereaktionen angesprochen. Selbstverständlich sind auch **Kombinationen** dieser verschiedenen Typen von zusammengesetzten Reaktionen möglich, die jedoch nur in einfachen Fällen noch einer geschlossenen mathematischen Lösung zugänglich sind. Grundsätzlich ist eine Lösung der Differentialgleichungssysteme immer dann möglich, wenn alle Teilreaktionen nach erster Ordnung verlaufen.

Als Beispiel einer einfachen Kombination von zusammengesetzten Reaktionen wird im folgenden die **Kinetik der Enzymreaktionen**, ohne die eine Entfaltung eine Folgereaktion mit vorgelagerter Gleichgewichtsreaktion entsprechend der stöchiometrischen Gleichung



Das **Enzym** E bindet im ersten Teilschritt der Reaktion das **Substrat** S (Ausgangsstoff), so daß ein **Enzym-Substrat-Komplex** ES ausgebildet wird. Im zweiten geschwindigkeitsbestimmenden Teilschritt zerfällt der Enzym-Substrat-Komplex unter Bildung des Produktes P und Rückbildung des Enzyms. Das Enzym ist also als **Katalysator** (Biokatalysator, Ferment) im Reaktionsschema enthalten. Enzyme zeichnen sich durch ihre hohe **Substrat-Spezifität** aus. Sie sind mit einem Moleküldurchmesser > 100 Angström Katalysatoren von **kolloider Größe** und somit weder den homogen-katalysierten noch den heterogen-katalysierten Reaktionen zuzuordnen; man spricht deshalb von der **Enzymkatalyse**.

Ist, wie bereits angedeutet, der zweite Teilschritt der geschwindigkeitsbestimmende, so daß die Bedingungen $k_2 \gg k_1$ und $k_2 \gg k_{-1}$ gelten, stellt sich das vorgelagerte Gleichgewicht näherungsweise ein, und es kann das Massenwirkungsgesetz angewendet werden:

$$\frac{c_E c_S}{c_{ES}} = \frac{k_{-1}}{k_1} = K_M \quad (3.115)$$

Die „Dissoziationskonstante“ des Enzym-Substrat-Komplexes K_M wird als „*Michaelis Menten* Konstante“ (*Michaelis* - Konstante) bezeichnet.

Die Konzentration an freiem Enzym c_E ist aus der stöchiometrischen Bilanz zu ermitteln

$$c_E = c_{E,0} - c_{ES} \quad (3.116)$$

$$\frac{c_{E,0} - c_{ES}}{c_{ES}} c_S = K_M \quad (3.117)$$

oder in expliziter Schreibweise

$$c_{ES} = \frac{c_{E,0} c_S}{K_M + c_S} \quad (3.118)$$

Diese Gleichung entspricht, wie noch gezeigt wird, der **Langmuirschen Adsorptionsisotherme**, wobei das Verhältnis $c_{ES}/c_{ES,\infty}$ eine dem Belegungsgrad analoge Größe darstellt, die den Anteil der „besetzten“ Enzymmoleküle angibt.

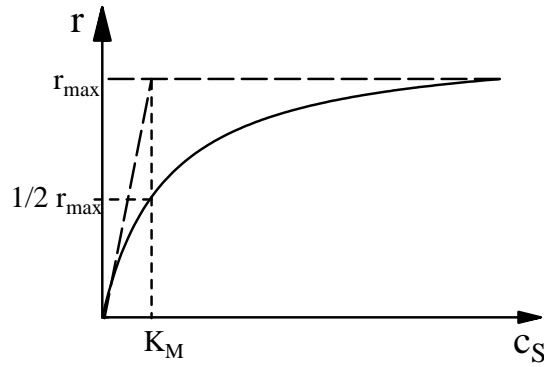


Abbildung 3.15:

Aus der Bildungsgeschwindigkeit des Produktes P folgt

$$r_P = \frac{dc_P}{dt} = k_2 c_{ES} \quad (3.119)$$

und nach Einsetzen obiger Beziehung erhält man mit

$$\frac{dc_P}{dt} = k_2 \frac{c_{E,0} c_S}{K_M + c_S} \quad (3.120)$$

die **Michalis - Menten - Gleichung** für die Reaktionsgeschwindigkeit entsprechend der Beziehung

$$\frac{dc_P}{dt} = \frac{k_2 c_{E,0}}{K_M} c_S = \text{const. } c_S \quad (3.121)$$

der Substratkonzentration proportional, während für große c_S mit $c_S \gg K_M$ die Beziehung

$$\frac{dc_P}{dt} = k_2 c_{E,0} = r_{\max} = \text{const.} \quad (3.122)$$

gilt, so daß sich eine konstante Reaktionsgeschwindigkeit einstellt. Wird diese Gleichung in die *Michaelis - Menten - Gleichung* eingesetzt, so folgt

$$r_P = \frac{r_{\max} c_S}{K_M + c_S} \quad (3.123)$$

und für $c_S = K_M$

$$r_P = \frac{1}{2} r_{\max} \quad (3.124)$$

Die *Michaelis - Menten - Konstante* ist also gleich derjenigen Substratkonzentration, für die die Reaktionsgeschwindigkeit die Hälfte des Maximalwertes erreicht. In Abbildung 3.15 ist die Reaktionsgeschwindigkeit als Funktion der Substratkonzentration dargestellt.

3.3 Kinetik heterogener Reaktionen, Katalyse

Der Gesamtvorgang der heterogenen Katalyse setzt sich aus einer **Reihe von Teilschritten** zusammen, die in Abbildung 3.16 veranschaulicht sind.

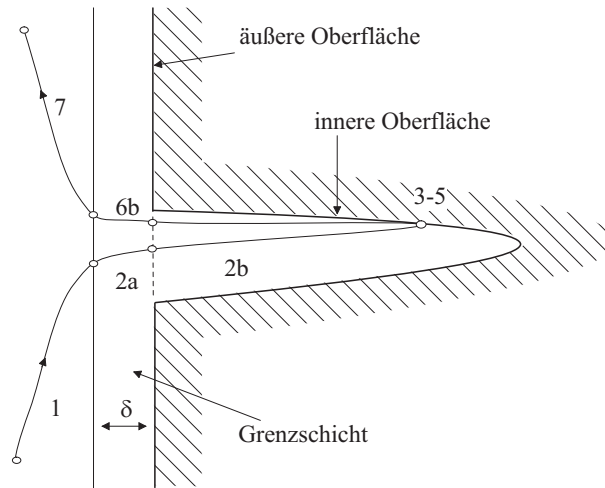


Abbildung 3.16: Die sieben Teilschritte der heterogenen Gaskatalyse

Die sieben Schritte der Katalyse

- 1 Transport des Reaktionspartners aus der Strömung an die hydrodynamische Grenzschicht
- 2a Diffusion des Reaktionspartners durch die Grenzschicht an die äußere Oberfläche des Kontaktkornes
- 2b Diffusion von der äußeren an die innere Oberfläche des Kontaktkornes
- 3 Chemisorption bzw. Adsorption des Reaktionspartners
- 4 Chemische Reaktion
- 5 Desorption des Reaktionsproduktes
- 6a Diffusion des Reaktionsproduktes von der inneren an die äußere Oberfläche des Kontaktkornes
- 6b Diffusion des Reaktionsproduktes durch die hydrodynamische Grenzschicht
- 7 Transport des Reaktionsproduktes von der Grenzschicht in die Strömung

Dabei wird davon ausgegangen, daß die chemische Umsetzung vorwiegend in den **Poren des Katalysatorkorns**, also an der **inneren Oberfläche**, stattfindet, da diese im allgemeinen um ein Vielfaches größer als die **äußere Oberfläche** ist. Die sieben bzw. neun dargestellten Teilschritte können als Teilschritte einer Folgereaktion aufgefaßt werden. Grundsätzlich beeinflussen zwar alle Teilschritte die Bruttogeschwindigkeit der Umsetzung, jedoch ist der Teilschritt mit dem größten Reaktionswiderstand auch der geschwindigkeitsbestimmende Schritt. Während die Teilschritte 1 und 2 bzw. 6 und 7 der **Konvektion, der Film- und Porendiffusion** Vorgänge rein **physikalischer Natur** sind, können Adsorption (3) und Desorption (5) sowohl als physikalische wie auch chemische Vorgänge interpretiert werden. Die **physikalische Adsorption (Physisorption)** ist mit einer Kondensation vergleichbar. (Van-der-Waals-Wechselwirkungskräfte). Es treten Adsorptionswärmen in der Größenordnung von 20 kJ/mol auf. Bei der **chemischen Adsorption (Chemisorption)** werden molare Adsorptionswärmen von ca. 40 kJ/mol bis 400 kJ/mol

freigesetzt, die nur durch eine **Bindung des Sorbenden** (Reaktanden) an einen **Gitterplatz** der Katalysatoroberfläche (chemische Valenzkräfte) zu erklären sind.

Der vierte Teilschritt, die eigentliche **chemische Reaktion**, soll in den folgenden Betrachtungen als langsamster, **geschwindigkeitsbestimmender Schritt** angesehen werden. Damit kann die vorgelagerte, reversible Adsorption näherungsweise als im Gleichgewicht befindlich angesehen werden, so daß die Konzentration der Reaktanden auf der Katalysatoroberfläche für eine konstante Temperatur durch die entsprechende Gleichgewichtsbeziehung zu beschreiben ist. Diese Gleichgewichtsbeziehung wird **Adsorptionsisotherme** genannt. Für die Adsorptionsisotherme existieren eine Reihe theoretisch abgeleiteter bzw. empirisch ermittelter Formulierungen (Langmuir, Freundlich, Brunauer, Emmett und Teller (BET) usw.)³, von denen hier nur die **Langmuirsche Adsorptionsisotherme** angesprochen werden soll.

3.3.1 Langmuirsche Adsorptionsisotherme

Langmuir beschreibt die **Adsorption von Gasen** unter den folgenden vereinfachten Voraussetzungen:

1. Jedes Adsorbens (hier: Katalysator) hat auf seiner Oberfläche eine **bestimmte Anzahl von Plätzen**.
2. Jeder dieser Plätze kann nur durch **ein** Molekül des Sorbenden (Reaktanden) besetzt werden; daher ist maximal eine **monomolekulare Bedeckung** der Oberfläche möglich.
3. Im Gleichgewicht ist ein bestimmter Bruchteil θ dieser Plätze besetzt, der Anteil $(1 - \theta)$ ist unbesetzt. Dieser Bedeckungsgrad θ hängt von der Temperatur sowie vom Partialdruck des Sorbenden ab.
4. Alle Plätze sind **energetisch gleichwertig**.
5. Die Wirksamkeit eines Platzes ist unabhängig davon, ob der Nachbarplatz besetzt oder unbesetzt ist.

Daß diese Annahmen Idealisierungen der tatsächlichen Verhältnisse darstellen, soll hier am Punkt 4 verdeutlicht werden, wonach die Adsorptionswärme unabhängig vom Bedeckungsgrad sein müßte. Die Abbildung 3.17 zeigt die experimentell ermittelten Werte der Adsorptionswärme für die Wasserstoffadsorption an Metallfilmen.

Wie zu erwarten, werden zunächst die energetisch günstigsten Gitterplätze besetzt und mit wachsendem Bedeckungsgrad θ wird die Adsorptionswärme geringer.

Wie oben bereits angemerkt, stellt sich nach Langmuir das **Gleichgewicht zwischen Adsorption und Desorption** ein, wobei die Adsorptionsgeschwindigkeit des Stoffes A proportional seinem Partialdruck und der freien Oberfläche (Oberflächenanteil) ist:

$$r_{ad} = k_{ad} p_A (1 - \theta_A). \quad (3.125)$$

³J.M. Thomas, W.J. Thomas: Introduction to the Principles of Heterogeneous Catalysis. Academic Press, London 1967

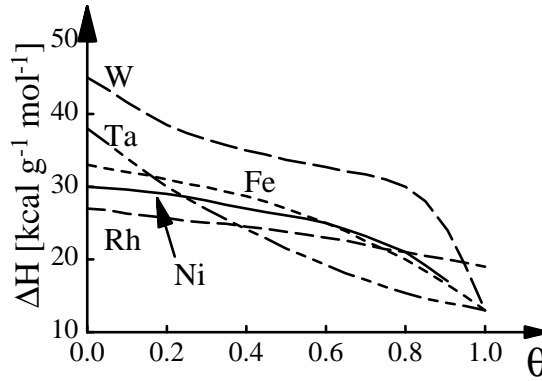


Abbildung 3.17:

Entsprechend gilt für die Desorptionsgeschwindigkeit

$$r_{des} = k_{des} \theta_A \quad (3.126)$$

und im Gleichgewicht ist

$$r_{ad} = r_{des} \quad (3.127)$$

$$\frac{k_{ad}}{k_{des}} = K_A = \frac{\theta_A}{p_A (1 - \theta_A)}, \quad (3.128)$$

wobei K_A die Gleichgewichtskonstante der Adsorption des Gases A ist. Wird diese Gleichung nach θ_A aufgelöst, so ergibt sich die **Langmuirsche Adsorptionsisotherme**.

$$\theta_A = \frac{K_A p_A}{1 + K_A p_A} \quad (3.129)$$

Aus der folgenden Abbildung 3.18 ist ersichtlich, daß im Bereich **kleiner Drücke** $K_A p_A \ll 1$ der Bedeckungsgrad θ_A der Partialdruck p_A proportional ist:

$$\theta_A = K_A p_A \quad (3.130)$$

und im Bereich **hoher Partialdrücke** von A $K_A p_A \gg 1$ eine Sättigung erreicht wird

$$\theta_A = 1 \quad (3.131)$$

Für die **gleichzeitige Adsorption mehrerer Gase** gilt analog für den Anteil der von A besetzten Gitterplätze

$$\theta_A = \frac{K_A p_A}{1 + \sum_i K_i p_i} \quad (3.132)$$

wobei der Index i für die i -te Komponente des Gasgemisches steht. Die Adsorption der Komponente A wird also durch Adsorption weiterer Komponenten i gehemmt (Nenner wächst).

In einigen Fällen können jedoch auch **verschiedene Sorbenden unabhängig voneinander sorbiert** werden. Die einzelnen Substanzen besetzen dann **verschiedene Arten von Gitterplätzen**, und die Langmuir-Adsorptionsisotherme ist für jede Komponente getrennt anzusetzen.

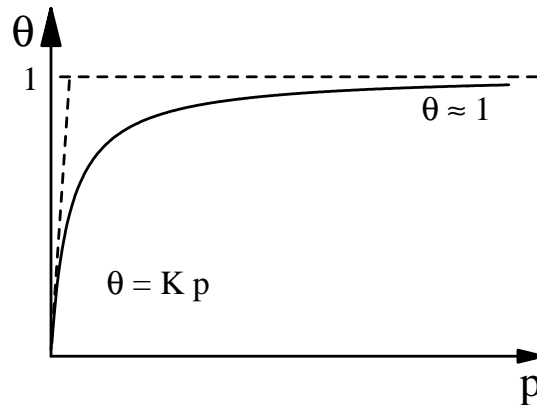
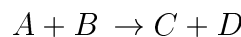


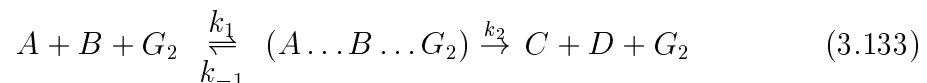
Abbildung 3.18:

3.3.2 Biomolekulare Reaktionen am Katalysator (Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus)

Für den Fall einer **biomolekularen Reaktion am Katalysator** entsprechend der stöchiometrischen Gleichung



ist bei vorgelagerter Adsorption von A und B an der Katalysatoroberfläche und anschließender Reaktion zu C und D der **Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus** anzusetzen. Dabei wird die Adsorption von A und B an zwei benachbarte Gitterplätze G_2 in Analogie zu der Michaelis-Menton-Kinetik (Kapitel 3.2.5) in einem vorgelagerten, sich schnell einstellenden Gleichgewicht gefolgt von der **geschwindigkeitsbestimmenden Bildungsreaktion** von C und D formuliert:



Die Desorption der Produkte erfolgt unmittelbar nach ihrer Bildung. Die Bildungsgeschwindigkeit der Produkte ist proportional der Konzentration von $(A \dots B \dots G_2)$ und damit proportional den Bedeckungsgraden θ_A und θ_B . Daraus folgt

$$r = k_2 \theta_A \theta_B = \frac{k_2 K_A K_B p_A p_B}{(1 + K_A p_A + K_B p_B)^2} \quad (3.134)$$

Liegen **beide Reaktanden mit geringen Partialdrücken** vor und werden sie nur schwach adsorbiert, gilt $K_A p_A \ll 1$ und $K_B p_B \ll 1$ und damit

$$r = k_2 K_A K_B p_A p_B \quad (3.135)$$

d.h. es folgt ein **Zeitgesetz 2. Ordnung**.

Wird hingegen **B schwach adsorbiert**, während **A stark adsorbiert** wird und p_A ausreichend groß ist, folgt mit $K_A p_A \gg 1 \gg K_B p_B$

$$r = \frac{k_2 K_B p_B}{K_A p_A} \quad (3.136)$$

so daß die Reaktionsordnung ist bezug auf **B gleich Eins** und in bezug auf **A minus Eins** ist.

Bei konstantem p_B durchläuft die Reaktionsgeschwindigkeit r mit wachsendem p_A ein Maximum (Abb. 3.19), da zunächst der Belegungsgrad von A steigt, bei höheren Partialdrücken jedoch B zu desorbieren beginnt. Der Partialdruck p_A , für den die Reaktionsgeschwindigkeit ihren maximalen Wert hat, ergibt sich aus der Extremwertbedingung

$$\left(\frac{\partial r}{\partial p_A} \right)_{p_B} = 0 \quad (3.137)$$

zu

$$r_{A,\max} = \frac{1 + K_B p_B}{K_A} \quad (3.138)$$

Eine analoge Beziehung ergibt sich für den Fall, daß p_A konstant bleibt und p_B variiert wird.

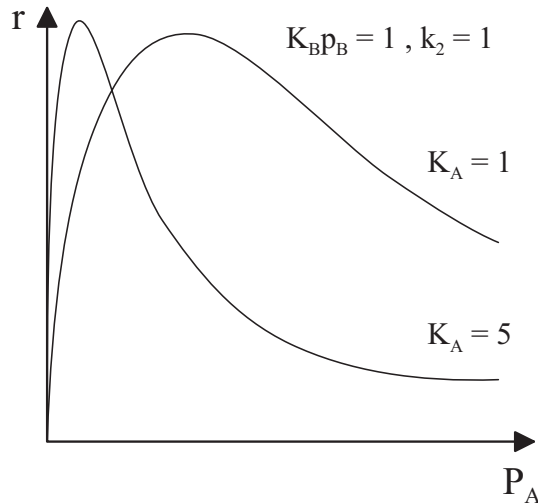
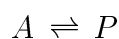


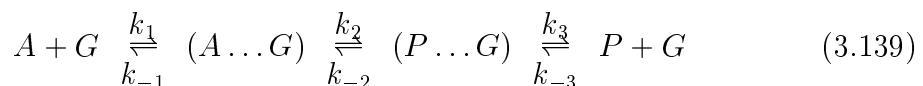
Abbildung 3.19:

Die Langmuir-Hinshelwood-Kinetik wurde im vorangegangenen Teil dieses Kapitels für eine irreversible chemische Reaktion mit sich schnell einstellendem vorgelagertem Adsorptionsgleichgewicht abgeleitet. Dabei wurde die chemische Reaktion als geschwindigkeitsbestimmender Schritt angenommen.

Wird nun auch die **Rückreaktion** der noch adsorbierten Produkte zu den Ausgangsstoffen zugelassen und der **Desorptionsschritt** berücksichtigt, so ergibt sich für die einfache Reaktion



das allgemeine Reaktionsschema



und damit die Zeitgesetze für die **Adsorption**

$$r_{ad} = r_1 - r_{-1} = k_1 p_A (1 - \theta_A - \theta_P) - k_{-1} \theta_A \quad (3.140)$$

die **chemische Reaktion**

$$r_{\text{reakt}} = r_2 - r_{-2} = k_2 \theta_A - k_{-2} \theta_P \quad (3.141)$$

und die **Desorption**

$$r_{des} = r_3 - r_{-3} = k_3 \theta_P - k_{-3} p_P (1 - \theta_A - \theta_P) \quad (3.142)$$

Der langsamste Teilschritt im Reaktionsschema muß nicht die chemische Reaktion sein, sondern ebenso können die **Adsorption des Ausgangsstoffes A** bzw. die **Desorption des Produktes P** geschwindigkeitsbestimmend sein.

Für den Fall, daß die **Adsorption der geschwindigkeitsbestimmende Schritt** ist, können sich die nachgelagerten Gleichgewichte näherungsweise einstellen, so daß im Gleichgewicht

$$\begin{aligned} r_{\text{reakt}} &= r_2 - r_{-2} = 0 \\ r_{des} &= r_3 - r_{-3} = 0 \end{aligned}$$

angesetzt werden kann. Mit Einführen der Gleichgewichtskonstanten K_2 (Reaktion) und K_3 (Desorption) ergibt sich nach dem Massenwirkungssatz analog zu Gleichung (??)

$$\frac{k_2}{k_{-2}} = K_2 = \frac{\theta_P}{\theta_A} \quad (3.143)$$

bzw.

$$\theta_A = \frac{\theta_P}{K_2} \quad (3.144)$$

und

$$\frac{k_3}{k_{-3}} = K_3 = \frac{p_P (1 - \theta_A - \theta_P)}{\theta_P} \quad (3.145)$$

und weiter nach Einsetzen von (3.144) in (3.145)

$$\frac{k_3}{k_{-3}} = K_3 = \frac{r_P \left(1 - \frac{1}{K_2} \theta_P - \theta_P\right)}{\theta_P} \quad (3.146)$$

Diese Gleichung kann nach θ_P aufgelöst werden

$$\theta_P = \frac{K_2 p_P}{K_2 K_3 + K_2 p_P + p_P} \quad (3.147)$$

Das Brutto-Zeitgesetz des Reaktionsmechanismus kann mit (3.140) nach Einsetzen von (3.144) geschrieben werden

$$r_{br} = k_1 p_A \left(1 - \frac{\theta_P}{K_2} - \theta_P\right) - k_{-1} \frac{\theta_P}{K_2} \quad (3.148)$$

Nach Einsetzen des Bedeckungsgrades des Produktes θ_P (3.147) folgt nach Umformen für die Brutto-Reaktionsgeschwindigkeit die Gleichung

$$r_{br} = \frac{k_1 K_2 K_3 p_A - k_{-1} p_P}{K_2 K_3 + K_2 p_P + p_P} \quad (3.149)$$

und nach Division durch $K_2 K_3$

$$r_{br} = \frac{k_1 \left(p_A - \frac{k_{-1}}{k_1 K_2 K_3} p_P \right)}{1 + \frac{p_P}{K_3} + \frac{p_P}{K_2 K_3}} \quad (3.150)$$

Um zu einem übersichtlicheren Ausdruck zu gelangen, wird die Konstante K eingeführt, die als Gleichgewichtskonstante zu verstehen ist und das Verhältnis des Partialdrucks des Produktes P zum Partialdruck des Eduktes A im Gleichgewichtszustand angibt.

$$K = \frac{K_{\text{Reakt.}} K_A}{K_P} = \frac{p_{P=}}{p_{A=}} \quad \text{mit} \quad \begin{array}{l} K_{\text{Reakt.}} = K_2 \\ K_A = K_1 \end{array} \quad (3.151)$$

Dabei ist zu beachten, daß K_P analog zu Gleichung (3.131) als Gleichgewichtskonstante der Adsorption des Produktes P aufgefaßt wird und nicht als Desorptionskonstante. Daraus folgt

$$K_P = \frac{1}{K_3} \quad (3.152)$$

und

$$K = \frac{K_2 k_1 K_3}{k_{-1}} \quad (3.153)$$

Für die Brutto-Reaktionsgeschwindigkeit ergibt sich damit (3.153) in (3.150)

$$r_{br} = \frac{k_1 \left(p_A - \frac{p_P}{K} \right)}{1 + K_P p_P + \frac{K_A}{K} p_P} \quad (3.154)$$

Der in diesem Beispiel beschriebene Rechenweg kann **grundsätzlich** besprochen werden, wobei jeweils ausgehend von den eingestellten Gleichgewichten der beiden schnellen Teilschritte in das Zeitgesetz des geschwindigkeitsbestimmenden Teilschrittes eingesetzt wird. Unabhängig von der Art des geschwindigkeitsbestimmenden Teilschrittes ergibt sich ein wie im Beispiel (3.154) zusammengesetzter Ausdruck für das Brutto-Zeitgesetz

$$r_{br} = \frac{\text{(kinetischer Term)} \text{ (potentieller Term)}}{\text{(Adsorptionsterm)}^n} \quad (3.155)$$

Dieser allgemeine Aufbau des Zeitgesetzes ergibt sich nicht nur, wie im Beispiel gezeigt, für **monomolekulare Reaktionen** am Katalysator, sondern ebenso für **bimolekulare Reaktionen nach dem Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus** und **bimolekulare Reaktionen nach dem Langmuir-Rideal-Mechanismus**.

Den nachfolgenden Tabellen sind für verschiedene Reaktionen die einzelnen Terme und die Exponenten n des Adsorptionstermes für eine Reihe von geschwindigkeitsbestimmenden Teilschritten zu entnehmen.

Tabelle 3.4

Triebkraft für heterogene Reaktionen				
Reaktion	$A \rightleftharpoons R$	$A \rightleftharpoons R + S$	$A + B \rightleftharpoons R$	$A + B \rightleftharpoons R + S$
Adsorption von A bestimmend	$p_A - (p_R/K)$	$p_A - (p_R p_S/K)$	$p_A - (p_R/K p_S)$	$p_A - (p_R p_S/K p_S)$
Adsorption von B bestimmend	–	–	$p_S - (p_R/K p_A)$	$p_B - (p_R p_S/K p_A)$
Desorption von R bestimmend	$p_A - (p_R/K)$	$p_A/p_S - (p_R/K)$	$p_A p_B - (p_R/K)$	$(p_A p_B/p_S) - (p_R/K)$
Oberflächenreaktion bestimmend	$p_A - (p_R/K)$	$p_A - (p_R p_S/K)$	$p_A p_B - (p_R/K)$	$p_A p_B - (p_R p_S/K)$
Zusammenstoß von A bestimmend, A nicht adsorbiert	–	–	$p_A p_B - (p_R/K)$	$p_A p_B - (p_R p_S/K)$
homogene Reaktion	$p_A - (p_R/K)$	$p_A - (p_R p_S/K)$	$p_A p_B - (p_R/K)$	$p_A p_B - (p_R p_S/K)$

Tabelle 3.5

Kinetischer Term für heterogene Reaktionen				
Jeder der unten stehenden Ausdrücke wird mit Ω multipliziert, ausgenommen homogene Reaktionen.				
Adsorption von A bestimmend			k_A	
Adsorption von B bestimmend			k_B	
Desorption von R bestimmend			$k_R K$	
Adsorption von A bestimmend mit Dissoziation			$(s/2) k_A$	
Zusammenstoß von A bestimmend			$k_A k_B$	
Homogene Reaktionen			k_A	
Oberflächenreaktion bestimmend:				
Reaktion	$A \rightleftharpoons R$	$A \rightleftharpoons R + S$	$A + B \rightleftharpoons R$	$A + B \rightleftharpoons R + S$
ohne Dissoziation von A	$k_s K_A$	$k_s s K_A$	$k_R s K_A K_B$	$k_S s K_A K_B$
mit Dissoziation von A	$k_s K_A$	$k_s s K_A$	$k_s s(s-1) K_A K_B$	$k_s s(s-1) K_A K_B$
B nicht adsorbiert	$k_s K_A$	$k_s s K_A$	$k_s K_A$	$k_s s K_A$
B nicht adsorbiert, A dissoziiert	$k_s s K_A$	$k_s s K_A$	$k_s s K_A$	$k_s K_A s$
Ω ist hierbei der Wirksamkeitsfaktor und s die Anzahl der aktiven Zentren, die sich an der Reaktion beteiligen				

Tabelle 3.6

Adsorptionsterm für heterogene Reaktionen				
In dem allgemeinen Adsorptionsausdruck $(1 + K_A p_A + K_B p_B + K_R p_R + K_s p_s + K_1 p_1)^n$ ist jeweils zu ersetzen:				
Reaktion	$A \rightleftharpoons R$	$A \rightleftharpoons R + S$	$A + B \rightleftharpoons R$	$A + B \rightleftharpoons R + S$
Wenn Adsorption von A bestimmend, wird $K_A p_A$ ersetzt durch	$(K_A p_R / K)$	$(K_A p_R p_s / K)$	$(K_A p_R / K p_B)$	$(K_A p_R p_s / K p_B)$
Wenn Adsorption von B bestimmend, wird $K_B p_B$ ersetzt durch	–	–	$(K_B p_R / K p_A)$	$(K_B p_R p_s / K p_A)$
Wenn Desorption von R bestimmend, wird $K_R p_R$ ersetzt durch	$(K K_R p_A)$	$(K K_R p_A / p_s)$	$(K K_R p_A p_B)$	$K K_R p_A p_B / p_s$
Wenn Adsorption von A mit Dissoziation von A bestimmend, wird $K_A p_A$ ersetzt durch	$(K_A p_R / K)^{1/2}$	$(K_A p_R p_s / K)^{1/2}$	$(K_A p_R / K p_B)^{1/2}$	$(K_A p_R p_s / K p_B)^{1/2}$
Wenn Gleichgewichtsadsorption von A mit Dissoziation von A auftritt, wird $K_A p_A$ ersetzt durch	$(K_A p_A)^{1/2}$	$(K_A p_A)^{1/2}$ Analog für die anderen Komponenten	$(K_A p_A)^{1/2}$	$(K_A p_A)^{1/2}$
Wenn A nicht adsorbiert ist, wird $K_A p_A$ ersetzt durch	0	0	0	0

Tabelle 3.7

Exponent für heterogene Reaktionen					
Adsorption von A bestimmt, ohne Dissoziation					$n = 1$
Adsorption von R bestimmt					$n = 1$
Adsorption von A bestimmt, mit Dissoziation					$n = 2$
Zusammenstoß von A bestimmt, ohne Dissoziation $A + B \rightleftharpoons R$					$n = 1$
Zusammenstoß von A bestimmt, ohne Dissoziation $A + B \rightleftharpoons R + S$					$n = 2$
homogene Reaktion					$n = 0$
Oberflächenreaktion bestimmend:					
Reaktion	$A \rightleftharpoons R$	$A \rightleftharpoons R + S$	$A + B \rightleftharpoons R$	$A + B \rightleftharpoons R + S$	
ohne Dissoziation von A	1	2	2	2	
Dissoziation von A	2	2	3	3	
Dissoziation von A, B nicht adsorbiert	2	2	2	2	
ohne Dissoziation von A, B nicht adsorbiert	1	2	1	2	

3.4 Stofftransport bei der heterogenen Katalyse

3.4.1 Porendiffusion und Reaktion im kugelförmigen Katalysatorkorn

Im vorigen Kapitel 3.3 wurde vorausgesetzt, daß die Diffusion zum Reaktionsort, der inneren Katalysatoroberfläche, für den Reaktionsverlauf keine Rolle spielt. Ist die Reaktionsgeschwindigkeit an der inneren Katalysatoroberfläche eines Kornes sehr klein, so kann die Diffusion jederzeit genug Ausgangsstoff zum Reaktionsort transportieren. Innerhalb des Katalysatorkorns wird sich kein Konzentrationsgradient ausbilden.

Bei **höheren Reaktionstemperaturen** bzw. **größerer Geschwindigkeitskonstante** der „Oberflächenreaktion“, die die chemische Reaktion sowie die vorgelegte Adsorption und die nachfolgende Desorption beinhaltet, wird der **Diffusionstransport** zur die Reaktion **limitierenden Größe**, und es stellt sich als Folge eine **Reaktandenverarmung** ein, d.h. die Reaktanden sind schon durch die Reaktion verbraucht, bevor sie tiefer ins Kontaktkorn eindringen können. In Abbildung 3.20 ist der Konzentrationsverlauf des Reaktanden in der **Modellkugel eines Katalysatorkorns** qualitativ dargestellt.

Zur **mathematischen Beschreibung der Porendiffusion** wird von diesem **Ku-**

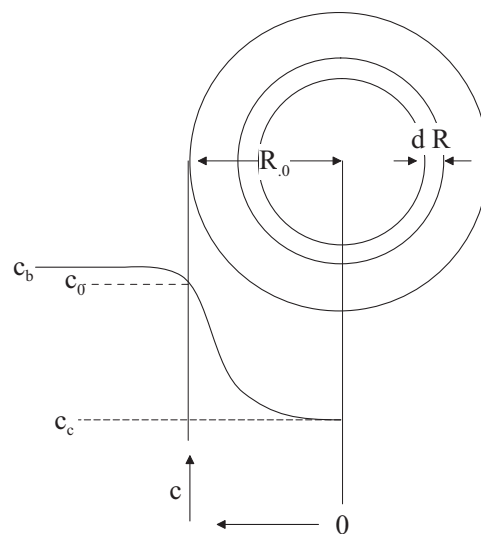


Abbildung 3.20:

gelmodell des Kontaktkorns ausgegangen, wobei der Kugelradius R_0 ist, die Konzentration der Reaktanden an der äußeren Oberfläche des Kornes C_0 herrscht und der Diffusionsvorgang in den Poren durch einen **effektiven Diffusionskoeffizienten** D_{eff} zu beschreiben ist.

Der effektive Diffusionskoeffizient unterscheidet sich vom molekularen Diffusionskoeffizienten durch einen Faktor, der die **Porosität** ε_P (Hohlraumanteil) und einen

Labyrinth-Faktor τ' (Zick-Zack-Faktor) berücksichtigt.

$$D_{eff} = D \frac{\varepsilon_P}{\tau'} \quad (3.156)$$

Die Porositäten gebräuchlicher Katalysatoren liegen um den Wert 0.5, die Labyrinth-Faktoren haben Werte zwischen 1 und 10. Daraus ergibt sich, daß der effektive Diffusionskoeffizient um den Faktor 5 bis 50 kleiner ist als der molekulare Diffusionskoeffizient.

Im stationären Zustand, also nach Ausbilden eines stationären Konzentrationsprofils im Korn, kann die differentielle Materialbilanz für eine Kugelschale der Dicke dR formuliert werden:

$$r_{diff}(R + dR) - r_{diff}(R) = r_{Kugelschale} \quad (3.157)$$

Analog zum 1. Fickschen Gesetz

$$\frac{dn}{dt} = D_{eff} F \frac{dc}{dR} \quad (3.158)$$

und für eine einfache Reaktion n-ter Ordnung

$$r = k c^n \quad (3.159)$$

ergibt sich

$$4\pi(R + dR)^2 D_{eff} \left(\frac{dc}{dR} \right)_{R+dR} - 4\pi R^2 D_{eff} \left(\frac{dc}{dR} \right)_R = 4\pi R^2 dR k c^n \quad (3.160)$$

und weiter mit

$$\left(\frac{dc}{dR} \right)_{R+dR} = \left(\frac{dc}{dR} \right)_R + \left(\frac{d^2c}{dR^2} \right)_R dR \quad (3.161)$$

folgt nach Division der Gleichung durch $4\pi R^2 dR D_{eff}$ für $(dR)^2 \rightarrow 0$ die Differentialgleichung

$$\frac{d^2c}{dR^2} + \frac{2}{R} \frac{dc}{dR} = \frac{k c^n}{D_{eff}} \quad (3.162)$$

die nach Einführen des **Thiele Modulus**

$$\Phi_0 = R_0 \sqrt{\frac{k c_0^{n-1}}{D_{eff}}} \quad (\text{dimensionslos}) \quad (3.163)$$

zu

$$\frac{d^2c}{dR^2} + \frac{2}{R} \frac{dc}{dR} = \frac{\Phi_0^2}{R_0^2} \frac{c^n}{c_0^{n-1}} \quad (3.164)$$

umgeschrieben werden kann. Die Lösung dieser Differentialgleichung lautet mit den Randbedingungen für die Kugeloberfläche $R = R_0$ und $c = c_0$ und für die Kugelmitte $R = 0$ und $dc/dR = 0$ für eine **Reaktion 1. Ordnung** ($n=1$)

$$\frac{c}{c_0} = \frac{R_0}{R} \frac{\sinh\left(\frac{R}{R_0} \Phi_0\right)}{\sinh \Phi_0} \quad (3.165)$$

mit

$$\Phi_0 = R_0 \sqrt{\frac{k}{D_{\text{eff}}}} \quad (3.166)$$

Diese Beziehung beschreibt den **Konzentrationsverlauf im Katalysatorkorn**, der nur vom Thiele Modulus und dem reduzierten Radius abhängt.

Um zu einer **mittleren Reaktionsgeschwindigkeit für das gesamte Katalysatorkorn** zu kommen, müßte man die der jeweiligen vom Radius abhängigen Konzentration entsprechende Reaktionsgeschwindigkeit über den gesamte Radius integrieren. Einfacher wird davon ausgegangen, daß die **gesamte Reaktionsgeschwindigkeit im Kugelinneren gleich der Stofftransportgeschwindigkeit in das Korn** sein muß. Es gilt:

$$r_{\text{eff}} = 4 \pi R_0^2 D_{\text{eff}} \left(\frac{dc}{dR} \right)_{R_0} \quad (3.167)$$

Für $R = R_0$ erhält man mit

$$\left(\frac{dc}{dR} \right)_{R_0} = \frac{c_0 (\Phi_0 \cosh \Phi_0 - \sinh \Phi_0)}{R_0 \sinh \Phi_0} \quad (3.168)$$

und nach Einsetzen von $\sinh \Phi_0 / \cosh \Phi_0 = \tanh \Phi_0$ und damit

$$\left(\frac{dc}{dR} \right)_{R_0} = \frac{c_0 \Phi_0}{R_0} \left[\frac{1}{\tanh \Phi_0} - \frac{1}{\Phi_0} \right] \quad (3.169)$$

den Ausdruck für die **Reaktionsgeschwindigkeit im kugelförmigen Korn** bei Behinderung durch Porendiffusion für eine **Reaktion 1. Ordnung** (3.169) in (3.167)

$$r_{\text{eff}} = 4 \pi R_0 c_0 \Phi_0 D_{\text{eff}} \left[\frac{1}{\tanh \Phi_0} - \frac{1}{\Phi_0} \right] \quad (3.170)$$

Für große Thiele-Moduli $\Phi_0 > 5$ geht der Klammerausdruck gegen Eins.

Die **maximale Reaktionsgeschwindigkeit** tritt auf, wenn **kein Konzentrationsgradient** vorhanden ist und im gesamten Korn die Reaktandenkonzentration c_0 herrscht. Für die maximale Reaktionsgeschwindigkeit gilt nach (3.160):

$$r_{\text{max}} = \frac{4}{3} \pi R_0^3 k c_0 \quad (\text{Reaktion 1. Ordnung}) \quad (3.171)$$

wobei zu beachten ist, daß k eine volumenbezogene Geschwindigkeitskonstante ist, so daß mit dem Kugelvolumen zu multiplizieren ist.

Das Verhältnis der beiden Reaktionsgeschwindigkeiten wird als **Porenausnutzungsgrad η (Porennutzungsgrad)** bezeichnet

$$\eta = \frac{r_{\text{eff}}}{r_{\text{max}}} = \frac{3}{\Phi_0} \left[\frac{1}{\tanh \Phi_0} - \frac{1}{\Phi_0} \right] \quad (3.172)$$

und ist in der folgenden Abbildung 3.21 als Funktion des Thiele-Modulus aufgetragen.

Aus der Abbildung ist zu entnehmen, daß für $\Phi_0 < 1$ die **Porendiffusion ohne Bedeutung** ist. Solche Werte werden erreicht, wenn der Kornradius R_0 bzw. die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante k_V klein bzw. der effektive Diffusionskoeffizient groß genug sind. Umgekehrt wird die Porenausnutzung schlecht bei großem Korndurchmesser, großer Reaktionsgeschwindigkeit oder kleiner Diffusionsgeschwindigkeit. **Sehr aktive Kontakte**, wie sie in der Praxis angestrebt werden, haben also kleine Porenausnutzungsgrade.

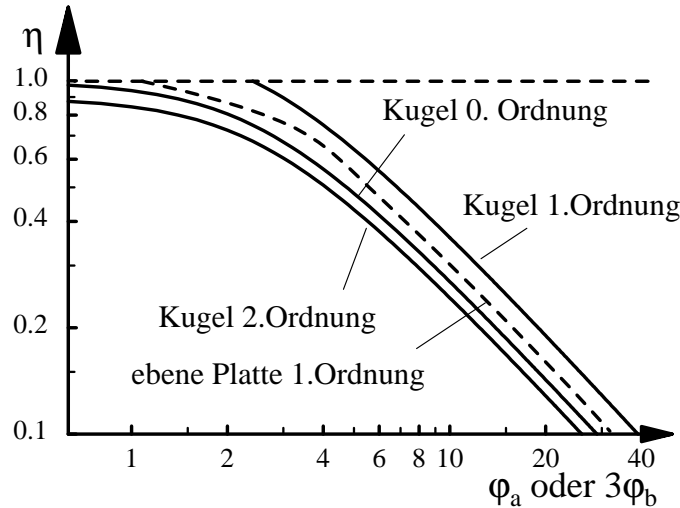


Abbildung 3.21: Porenausnutzungsgrad für Reaktionen 0., 1. und 2. Ordnung als Funktion des Thiele-Modul

Für große Werte des Thiele Modulus nimmt die auf das Katalysatorvolumen bezogene Reaktionsgeschwindigkeit einer Reaktion n -ter Ordnung mit der Quadratwurzel der Geschwindigkeitskonstanten k zu, da für $\Phi_0 > 5$ bzw. $\eta < 0.3$ gilt

$$\eta = \text{const.} \frac{1}{\Phi_0} = \text{const.} \sqrt{\frac{D_{\text{eff}}}{k}} \left[\frac{1}{c_0^{n-1}} \right]^{0.5} \quad (3.173)$$

Und damit folgt für die Reaktionsgeschwindigkeit mit (3.175)

$$r_{\text{eff}} = r_{\text{max}} \eta = \text{const.} k c_0^{n\eta} = \text{const.} \sqrt{k D_{\text{eff}}} \left[\frac{c_0^{2n}}{c_0^{n-1}} \right]^{0.5} \quad (3.174)$$

oder

$$r_{\text{eff}} = \text{const.} \sqrt{k D_{\text{eff}}} c_0^{0.5(n+1)} \quad (3.175)$$

Aus dieser Gleichung folgt, daß Reaktionen 1. Ordnung bei Limitierung durch Porendiffusion auch Reaktionen 1. Ordnung bleiben, während eine Reaktion 0. Ordnung nach der scheinbaren Reaktionsordnung 0.5 und eine Reaktion 2. Ordnung nach der scheinbaren Reaktionsordnung 1.5 verläuft. **Durch Porendiffusion wird die**

Reaktionsordnung also stets in Richtung auf eine scheinbare 1. Ordnung abgewandelt:

n_{wahr}	\longrightarrow	$n_{\text{scheinbar}}$
0		0.5
1		1
2		1.5

Neben der Reaktionsordnung wird auch die **Aktivierungsenergie** der Reaktion verändert. Setzt man die Arrhenius-Gleichung für die Temperaturabhängigkeit von k und D_{eff} an, so folgt analog zu (3.8)

$$k = A e^{-E_A/RT} \quad (3.176)$$

$$D_{\text{eff}} = B e^{-E_D/RT} \quad (3.177)$$

und damit entsprechend (3.175)

$$\sqrt{k D_{\text{eff}}} = e^{-(E_A+E_D)/2RT} \quad (3.178)$$

D.h. bei kleinen Porenausnutzungsgraden ist die effektive Aktivierungsenergie scheinbar gleich dem arithmetischen Mittel der Aktivierungsenergien der chemischen Reaktion und der Diffusion, und da $E_D \ll E_A$ ist, ist die effektive Aktivierungsenergie scheinbar nur etwa halb so groß wie bei der Oberflächenreaktion:

$$E_{\text{eff}} \simeq \frac{1}{2} E_{A,(\text{chem. Reaktion})} \quad (3.179)$$

Damit ist auch eine nachträgliche Erklärung für den auf Seite 3 angesprochenen Kurvenverlauf im Arrhenius-Diagramm gegeben. (??)

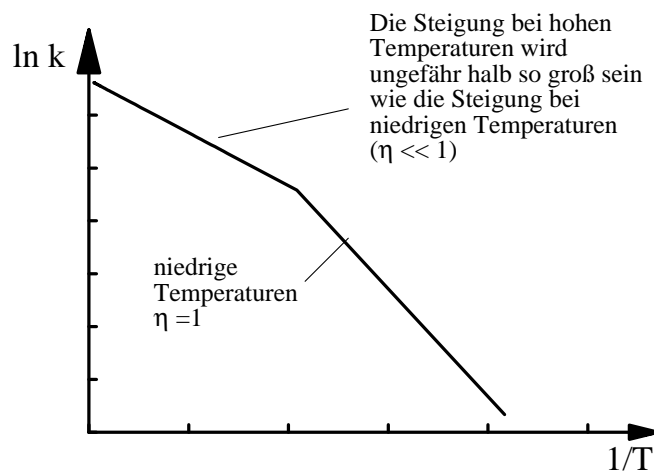


Abbildung 3.22:

Schließlich ist noch anzumerken, daß sich **durch die Porendiffusion auch eine Änderung der Selektivität von Parallel- und Folgereaktionen** ergeben kann. (Siehe hierzu: Levenspiel Seite 492 ff, Hill Seite 468 ff)

3.4.2 Filmdiffusion und Reaktion

Analog zur Porendiffusion kann eine Limitierung der Reaktion an der Katalysatoroberfläche auch durch **Filmdiffusion bei großen Reaktionsgeschwindigkeiten**, im allgemeinen also im Bereich hoher Temperaturen, erfolgen.

Bei einer schnellen Wandreaktion (Oberflächenreaktion) tritt an der Wand ein Konzentrationabfall auf, wodurch ein Stoffstrom aus der bulk-Phase (Konzentration c_0) zur Wand (Konzentration c_W) entsprechend dem 1. Fickschen Gesetz erfolgt

$$\dot{n}_{\text{diff}} = \frac{D}{\delta} (c_0 - c_W) \quad (3.180)$$

wobei \dot{n}_{diff} die Dimension ($\text{mol}/\text{m}^2 \text{ s}$) hat, also **flächenbezogen** ist und δ die „Filmdicke“ darstellt. Wie aus der Abbildung 3.23 zu entnehmen ist, wird davon ausgegangen, daß der gesamte Konzentrationsabfall auf einen laminaren Grenzfilm konzentriert ist, was nur bei turbulenter Strömung angenähert zutrifft.

Mit der Definition der **Stoffübergangszahl** β und Einführen eines Überlappungsfaktors f zur Berücksichtigung der teilweisen gegenseitigen Abdeckung der Oberfläche in einer Koranschüttung folgt

$$\beta = \frac{D}{\delta} (m/s) \quad (3.181)$$

$$\dot{n}_{\text{diff}} = \beta (c_0 - c_W) f \quad (3.182)$$

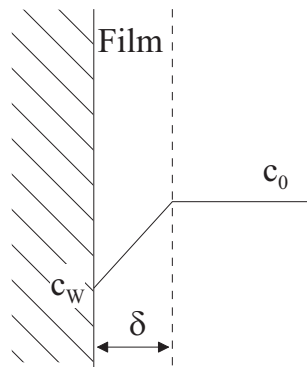
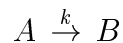


Abbildung 3.23:

Für eine irreversible Reaktion 1. Ordnung



mit dem Zeitgesetz analog (3.7)

$$r_{\text{eff}} = k c_W \quad (3.183)$$

ergibt sich im stationären Zustand

$$\dot{n}_{\text{diff}} = r_{\text{eff}} \quad (3.184)$$

und mit (3.182) und (3.183)

$$\beta (c_o - c_W) f = k c_W \quad (3.185)$$

Hieraus läßt sich die „Wandkonzentration“ c_W berechnen

$$c_W = \frac{\beta f}{\beta f + k} c_o \quad (3.186)$$

und zur Formulierung der **effektiven Reaktionsgeschwindigkeit** einsetzen

$$r_{\text{eff}} = k c_W = k \frac{\beta f}{\beta f + k} c_o = k_{\text{eff}} c_o \quad (3.187)$$

Der reziproke Wert der effektiven Geschwindigkeitskonstante k_{eff} , der **effektive Gesamtwiderstand** der Reaktion, setzt sich analog zu den Kirchhoffschen Gesetzen **additiv aus den Einzelwiderständen** der Wandreaktion (chemische Reaktion) und des Stoffübergangs zusammen

$$\frac{1}{k_{\text{eff}}} = \frac{1}{k} + \frac{1}{\beta f} \quad (3.188)$$

Damit folgt für die effektive Reaktionsgeschwindigkeit mit (3.187)

$$r_{\text{eff}} = \frac{1}{\frac{1}{k} + \frac{1}{\beta f}} c_o \quad (3.189)$$

Im Gegensatz zur Porendiffusion sind bei der Filmdiffusion die **Einzelwiderstände hintereinandergeschaltet**.

3.4.3 Stofftransport und Reaktion in Slurry-Reaktoren

Zu den bisher genannten Transportwiderständen tritt ein weiterer Stofftransport-schritt bei **Dreiphasen - Suspensions - Reaktoren**, den sogenannten „**Slurry-Reaktoren**“, die vielfältige industrielle Anwendung finden (Polymerisation von Olefinen mit Ziegler-Katalysatoren, Fischer-Tropsch-Synthese, Oxidation von Xylol zu Terephthalsäure und DMT (Polykondensation), Hydrierung von Fetten zu Fettalkoholen usw.) In Slurry-Reaktoren wird der **feste Katalysator in der flüssigen Phase suspendiert** und der **Reaktand als Gas** zugeführt (begaster Rührkessel, Blasensäule). Durch die dabei zu überwindenden Transportwiderstände ergibt sich ein in der folgenden Abbildung 3.24 qualitativ wiedergegebenes Konzentrationsprofil, zu dessen Berechnung die **Zweifilmtheorie** herangezogen wird, auf die hier nicht näher eingegangen werden soll.

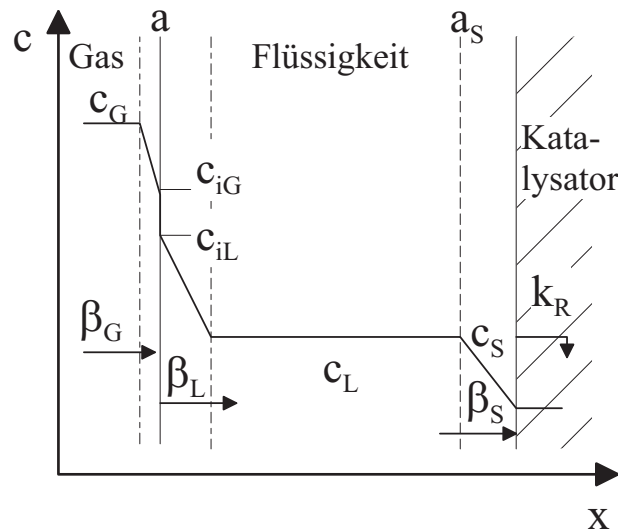


Abbildung 3.24:

Wie bereits im vorangegangenen Abschnitt 3.4.2 wird auch hier auf das Konzept der „Serienschaltung“ von Teilwiderständen zurückgegriffen. Der gasförmige Reaktand muß die Transportwiderstände

1. Stoffübergang vom Kern der Gasphase an die Phasengrenzfläche gas/flüssig (Durchtritt durch den gaseitigen Grenzfilm)

$$\dot{N}_{\text{diff},1} = \beta_G a (c_G - c_{iG}) \quad (3.190)$$

2. Stoffübergang von der Phasengrenzfläche in den Kern der flüssigen Phase (**Durchtritt durch den flüssigkeitsseitigen Grenzfilm** um die Gasblase)

$$\dot{N}_{\text{diff},2} = \beta_L a (c_{iL} - c_L) \quad (3.191)$$

3. Stofftransport durch den **Film um das Katalysatorkorn**

$$\dot{N}_{\text{diff},3} = \beta_S a_S (c_L - c_S) \quad (3.192)$$

überwinden, bis er in der **Reaktion** am Katalysator verbraucht wird (irreversible Reaktion 1. Ordnung)

$$\dot{N}_{\text{reakt}} = k_R a_S c_S \quad (3.193)$$

Dabei ist mit \dot{N}_{diff} bzw. \dot{N}_{reakt} der **auf das Volumen bezogene Molenstrom** mit der Dimension ($\text{mol}/\text{m}^3 \text{ s}$) bezeichnet, $\beta_L, \beta_G, \beta_S$ sind die **Stoffübergangszahlen**, die im Gegensatz zur totalen Stoffübergangs- oder **Stoffdurchgangszahl** k_L (m/s) auch als partielle Stoffübergangszahlen bezeichnet werden, und a bzw. a_S sind die spezifischen Phasengrenzflächen (m^2/m^3). Für den Zusammenhang zwischen der Stoffdurchgangszahl und den Stoffübergangszahlen gilt mit Berücksichtigung des **Henryschen Gesetzes**

$$\frac{1}{k_L} = \frac{1}{H \beta_G} + \frac{1}{\beta_L} \quad (3.194)$$

wobei H die Henry-Konstante ist. Da der **Widerstand des gaseitigen Grenzfilms im allgemeinen vernachlässigbar klein** ist, bleiben der Durchtritt des Reaktanden durch die flüssigkeitsseitigen Grenzfilme um die Blase und das Katalysatorkorn sowie die Oberflächenreaktion am Katalysator für das gesamte Reaktionsgeschehen bestimmend. Werden c_L und c_S aus dem Gleichungssystem eliminiert und nach der flüssigkeitsseitigen Grenzflächenkonzentration c_{iL} , die über das Henrysche Gesetz und den Partialdruck des Reaktanden in der Gasphase zu erhalten ist, aufgelöst, so ergibt sich

$$\frac{c_{iL}}{\dot{N}} = \frac{1}{\beta_L a} + \frac{1}{\beta_S a_S} + \frac{1}{k_R a_S} = \frac{p_G H}{\dot{N}} \quad (3.195)$$

wobei p_G der Partialdruck in der Gasphase ist. Wenn sowohl für die Gasblasen als auch die Katalysatorpartikeln **Kugelgeometrie** angenommen wird, folgt für die spezifische **Phasengrenzfläche gas/flüssig** mit dem Phasenverhältnis h (**hold-up**) der Gasphase zur Suspension (m^3/m^3) und dem Blasendurchmesser d_B

$$a = \frac{6 h}{d_B} \quad (3.196)$$

und für die **Phasengrenzfläche flüssig/fest**

$$a_S = \frac{6 c_{\text{Kat}}}{\rho_P d_P} \quad (3.197)$$

wobei c_{Kat} die Katalysatorkonzentration (kg/m^3) (loading) in der Suspension und ρ_P bzw. d_P Katalysatordichte bzw. -Partikeldurchmesser sind.

Nach Einsetzen der beiden Beziehungen (3.196) und (3.197) erhält man

$$\frac{c_{iL}}{\dot{N}} = \frac{d_B}{6 \beta_L h} + \frac{\rho_P d_P}{6 c_{\text{Kat}}} \left[\frac{1}{\beta_S} + \frac{1}{k_R} \right] \quad (3.198)$$

Bei Auftragen von $\frac{c_{iL}}{\dot{N}}$ vs. $\frac{1}{c_{\text{Kat}}}$ wie im folgenden Bild 3.25 ergeben sich Geraden mit der Steigung

$$\frac{\rho_P d_P}{6} \left[\frac{1}{\beta_S} + \frac{1}{k_R} \right]$$

und dem Ordinatenabschnitt

$$\frac{d_B}{6 \beta_L h}$$

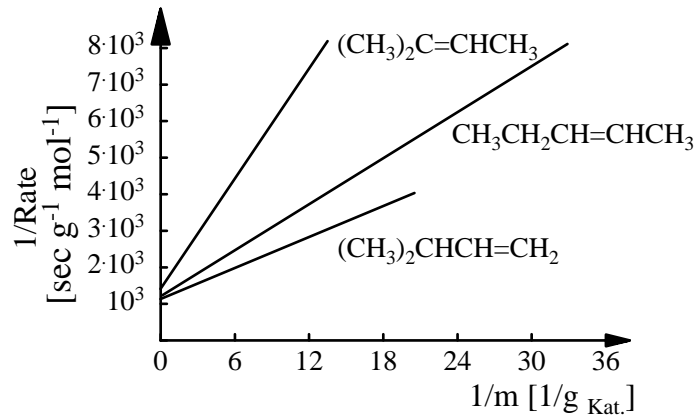


Abbildung 3.25:

Als **Grenzfälle**, die zu vereinfachten Gleichungen führen, können diskutiert werden:

1. **Hochaktive Katalysatoren** ($k_R \gg \beta_S$), schnelle Gasabsorption (großer Wert von $\beta_L a c_{iL} = c_L$)

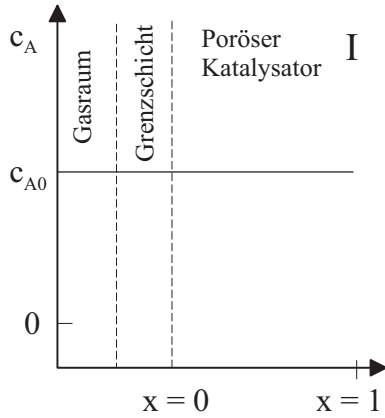
$$\dot{N} = \beta_S a_S c_{iL} = \frac{6 c_{\text{Kat}} c_L \beta_S}{\rho_P d_P} \quad (3.199)$$

2. **Hohe Katalysatorkonzentration** (großer Wert von c_{Kat}), Gasabsorption geschwindigkeitsbestimmend

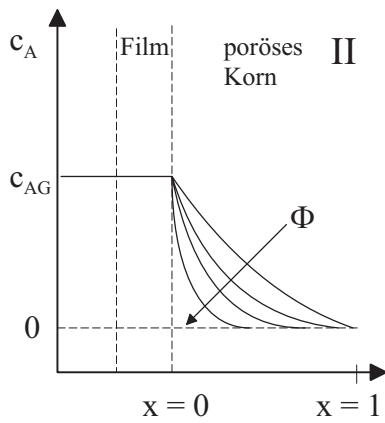
$$\dot{N} = \frac{6 \beta_L h c_{iL}}{d_B} \quad (3.200)$$

Die **Vorteile von Slurry-Reaktoren** gegenüber Festbett-Reaktoren liegen in der **Temperaturkonstanz** des Reaktors bei exothermen Reaktionen (keine Temperaturspitzen („hot spots“) und kein Temperaturanstieg („runaway“) wie oft im Festbett), den geringen Korndurchmessern des Katalysatormaterials, die **hohe effektive Reaktionsgeschwindigkeiten** bewirken, und den einfacheren Möglichkeiten **einer Regenerierung des Katalysators** im kontinuierlichen Betrieb. Außerdem entfallen die Pelletierungskosten zur Herstellung mechanisch stabiler, einheitlicher Katalysatorpartikeln (Pellets).

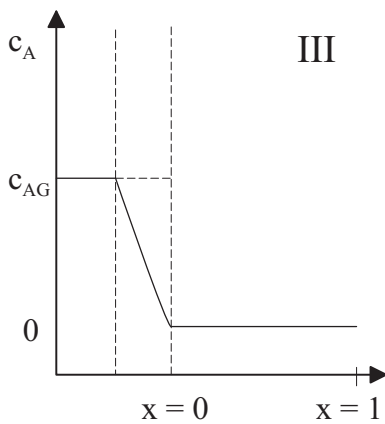
Zusammenfassend sollen die wichtigsten Aussagen des vorangegangenen Kapitels noch einmal in den folgenden Abbildungen veranschaulicht werden.



Kein Konzentrationsabfall des Reaktanden, gleiche Reaktandenkonzentration in der fluiden Phase, der Grenzschicht und den Katalysatorporen. D.h. schneller Stofftransport, Oberflächenreaktion (einschließlich Adsorption und Desorption) ist der geschwindigkeitsbestimmende Teilschritt. Kinetisch kontrollierte Reaktion.



Konzentrationsabfall im porösen Korn, Porendiffusion und chemische Reaktion in vergleichbarer Größenordnung. Beschreibung des Verhältnisses von Reaktion und Porendiffusion durch den Thiele-Modulus. Für große Thiele-Moduli wird nicht mehr die gesamte Oberfläche ausgenutzt (Porenverarmungseffekt) und es resultieren kleine Porenausnutzungsgrade ($\eta \approx 1/\Phi$). Diffusionskontrollierter Bereich.



Sehr hohe Reaktionsgeschwindigkeiten, Reaktion läuft ausschließlich an der äußeren Katalysatoroberfläche ab. Diffusion durch die hydrodynamische Grenzschicht ist geschwindigkeitsbestimmend (Filmdiffusion). Stofftransportkontrollierter Bereich.