

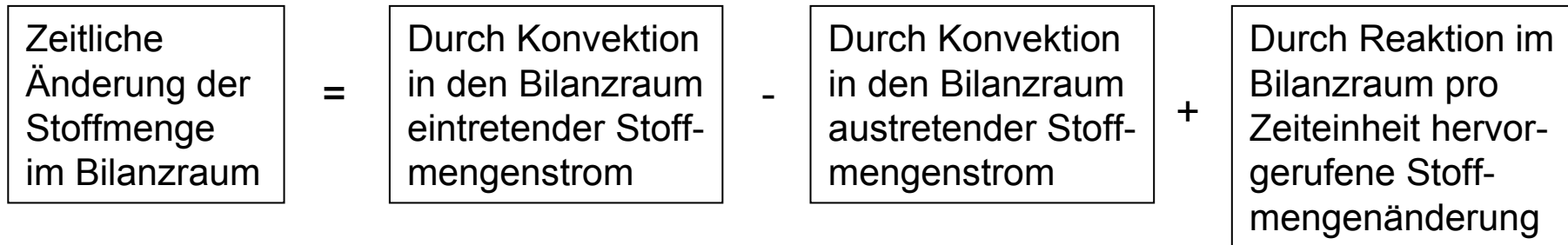
## Übergeordneter Vergleich der Verfahren zur Herstellung von HCN

	Andrussow	BMA
Thermodynamische Limitierungen?	Limit. der Selektivität	Limit. des Umsatz / und Selektivität
Wärmetönung	stark exotherm	stark endotherm
Aktivierungsenergie	sehr hoch	sehr hoch
Reaktionszeit (Kinetik)	< 1 ms	Sekunden
Nebenprodukte	CO, CO <sub>2</sub> , NO <sub>x</sub>	C <sub>x</sub> H <sub>y</sub> , Russ

# Stoffbilanz (für jeden einzelnen Reaktanten)

Reaktionskinetik

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = \frac{\partial(c_i \cdot u)}{\partial z} + \sum_j v_{ij} r_j$$



- $c_i$  = Konzentration des Stoffes  $i$
- $t$  = Zeit
- $u$  = lineare Strömungsgeschwindigkeit
- $z$  = axiale Position im Reaktor
- $r_{ij}$  = Reaktionsgeschwindigkeit der  $i$ -ten Komponente der  $j$ -ten Reaktion

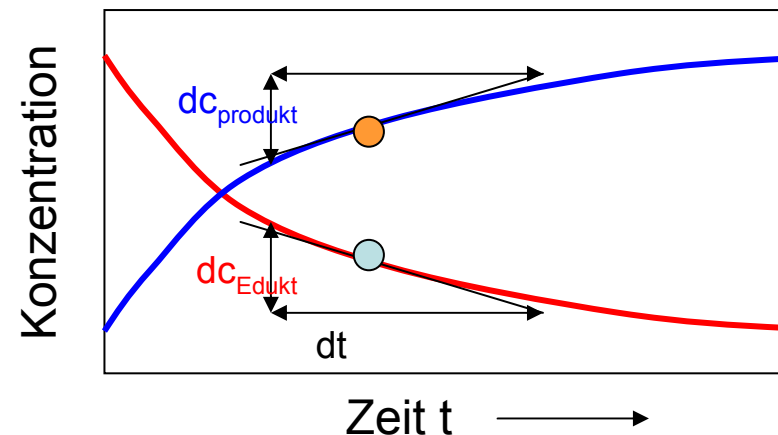
## Definition der Reaktionsgeschwindigkeit

Nach IUPAC Richtlinien ist die *Reaktionsgeschwindigkeit die durch die Reaktion bedingte Änderung der auf den stöchiometrischen Koeffizienten bezogenen Molzahländerung mit der Zeit.*

Es ist aber zweckmäßig die Reaktionsgeschwindigkeiten auf bestimmte für das Reaktionssystem charakteristische Größen zu beziehen. Bei homogenen Reaktionen ist dies im allgemeinen das Volumen oder die Masse. Bei heterogenen Reaktion kann dies auch die Fläche sein, bei katalytischen Reaktionen die Katalysatormasse.

Für homogene Systeme gilt (bezogen auf das Volumen)

$$r_i = \frac{dn_i}{V dt} \quad [\text{Mole} / (\text{Volumen} \cdot \text{Zeit})]$$



Die Reaktionsgeschwindigkeit kann als Produkt eines temperaturabhängigen Terms mit einem konzentrationsabhängigem Term dargestellt werden.

$$r_i = k(T) \cdot f(c_1, c_2, \dots, c_n)$$

Der konzentrationsabhängige Term stellt dabei häufig ein Potenzprodukt der Konzentration dar.

$k(T)$                       temperaturabhängige Geschwindigkeitskonstante

$$f(c_1, c_2, \dots, c_n) \quad = \quad c_1^{a_1} c_2^{a_2} \dots c_n^{a_n}$$

$a_1$  ... Ordnung der Komponente 1

$$(a_1 + a_2 + a_3 + \dots) \quad = \quad n \text{ (Gesamtordnung)}$$

## Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit

Der Einfluß der Temperatur auf die Reaktionsgeschwindigkeit ist meist beträchtlich und kann durch die Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten bei unterschiedlichen Temperaturen beurteilt werden.

Die Temperaturabhängigkeit kann durch den Arrhenius'schen Ansatz wiedergegeben werden.

$$\frac{d \ln k}{dT} = -\frac{E}{RT^2}$$

wobei

E ... Aktivierungsenergie

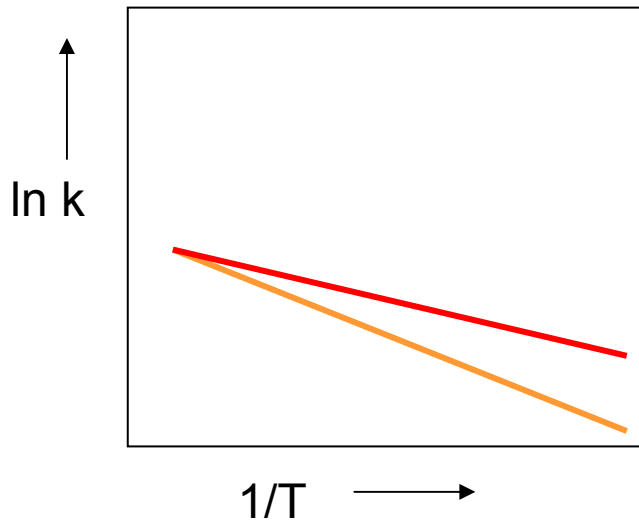
k ... Geschwindigkeitskonstante

T ... absolute Temperatur [K]

Diese Gleichung integriert ergibt unter Annahme, daß E keine Funktion von T ist:

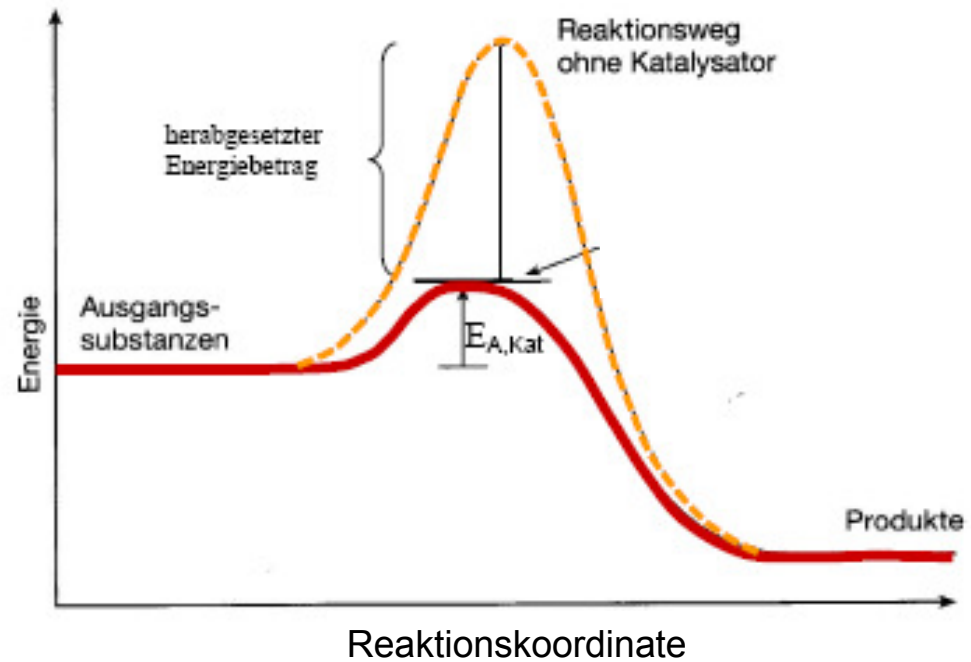

$$\ln k = -\frac{E}{RT} + \text{konst} \quad \text{bzw.} \quad k = A e^{-\frac{E}{RT}}$$

Es gilt also, daß sich  $\ln k$  linear mit  $1/T$  ändert. Der Anstieg wird durch die Aktivierungsenergie bestimmt.

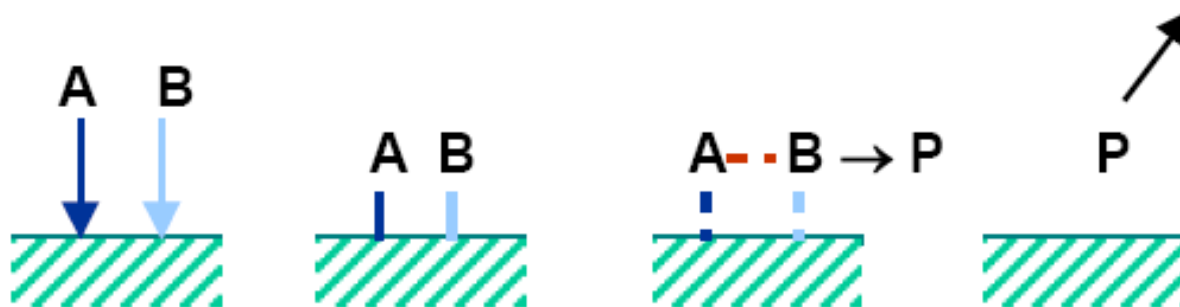
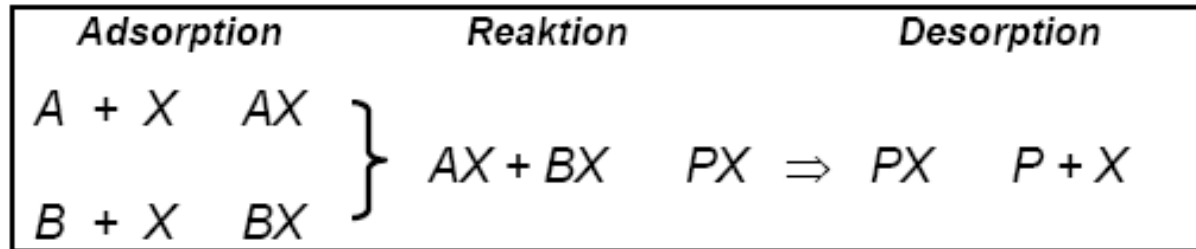


$$\ln k = -\frac{E}{RT} + \text{konst}$$

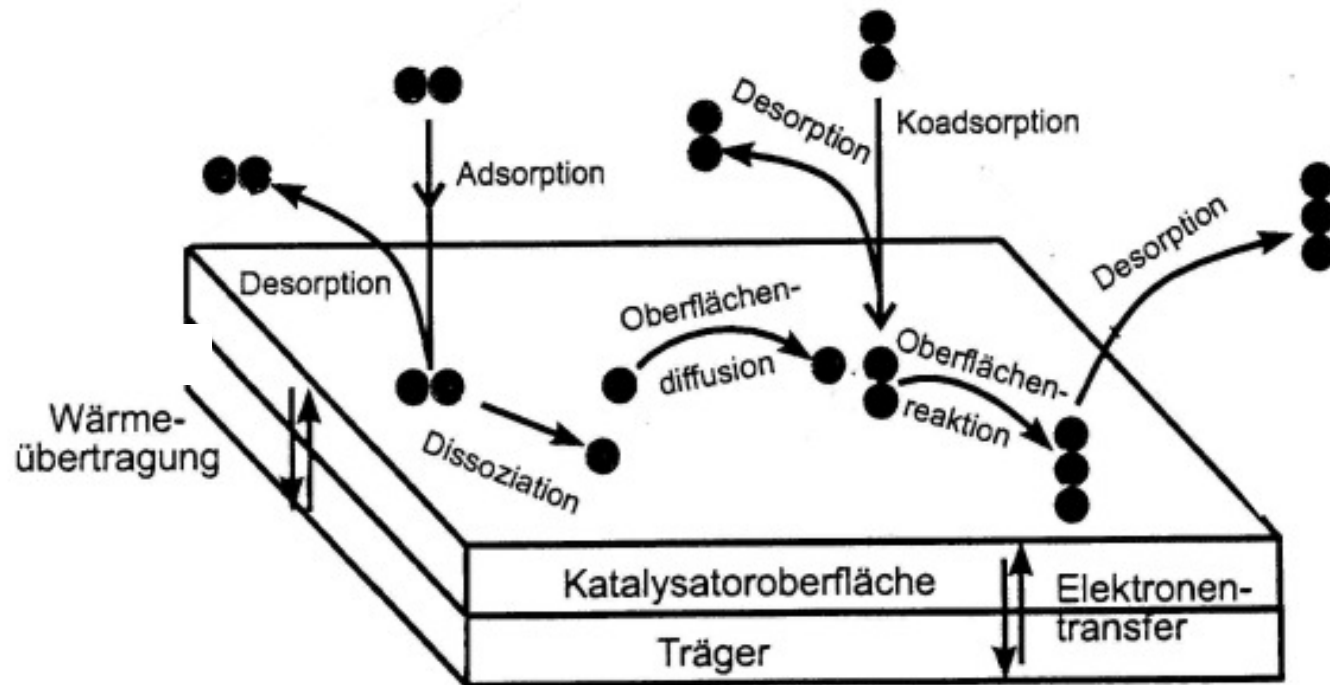
Bedeutung von Katalysatoren für die Heransetzung der Aktivierungsenergie



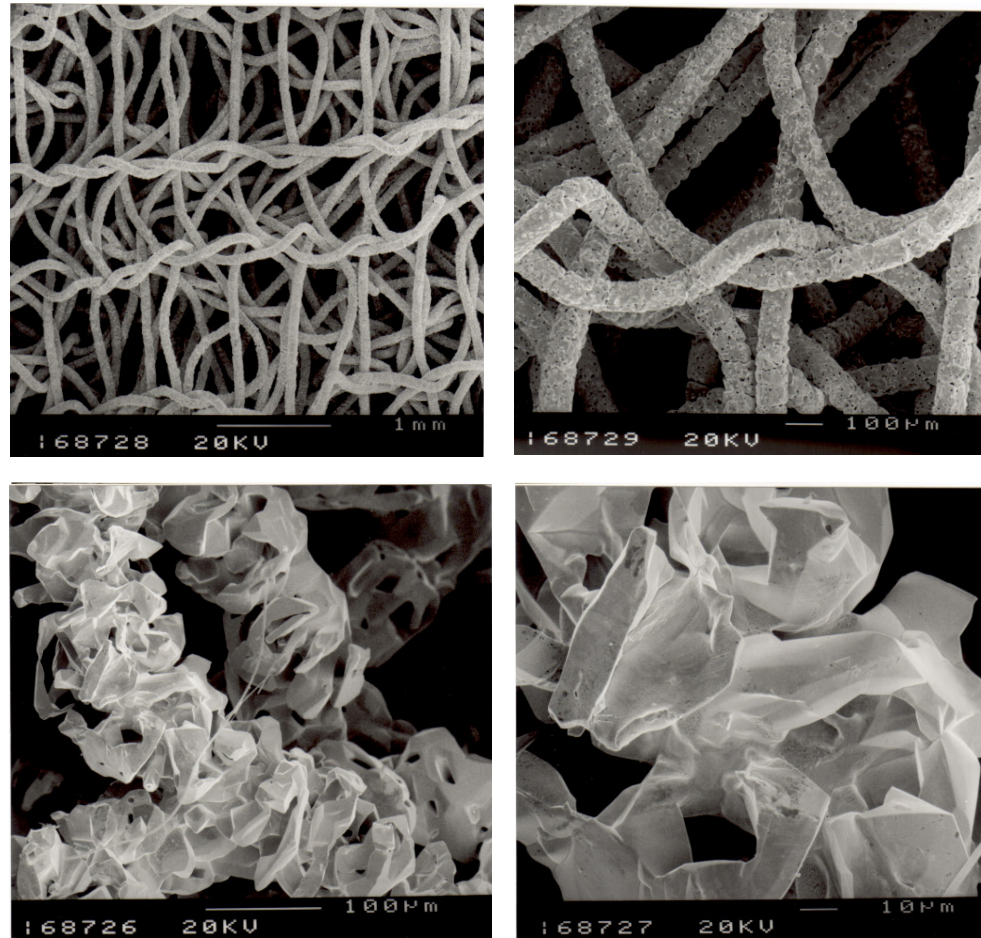
Was macht der Katalysator, wodurch wird die Aktivierungsenergie herabgesetzt ?



... die Komplexität katalytischer Oberflächenprozesse



... die Heterogenität katalytischer Oberflächen (Katalysatornetze)



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

... die Heterogenität katalytischer Oberflächen

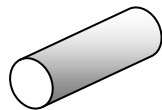
Katalysator oder  
Trägermaterial in  
Pulverform



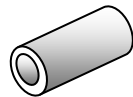
**Formgebung**



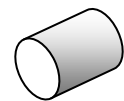
Festbettkatalysatoren



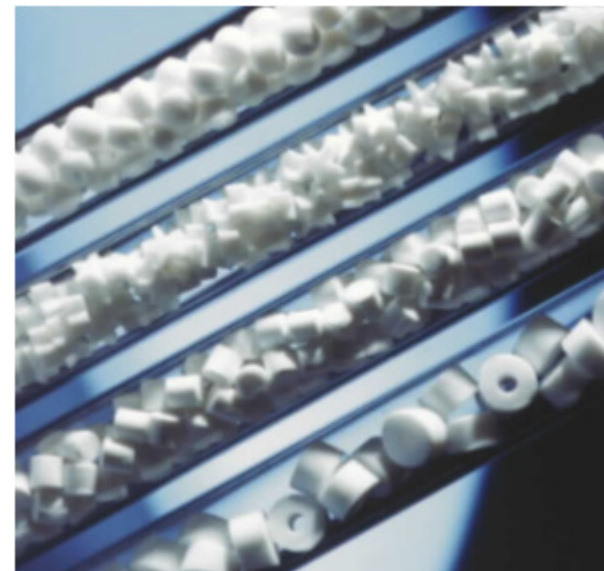
Vollextrudate



Ringextrudate



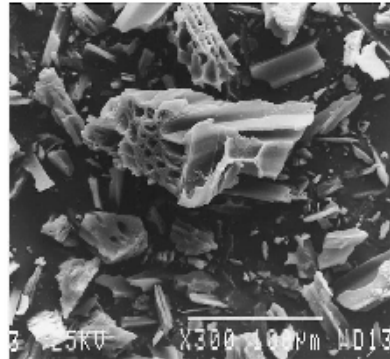
Tabletten



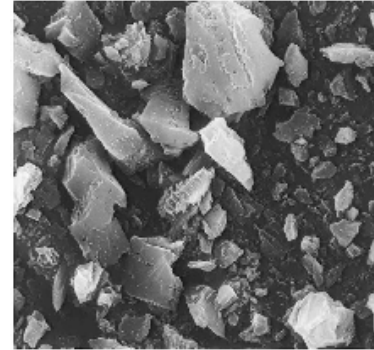
# ... die Heterogenität katalytischer Oberflächen

## Pulverkatalysatoren

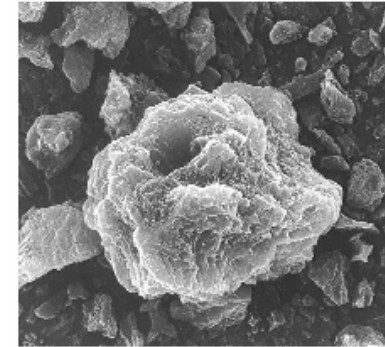
Aktive Metalle werden auf Aktivkohle-trägern aufgebracht



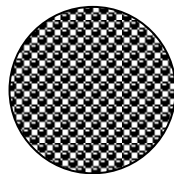
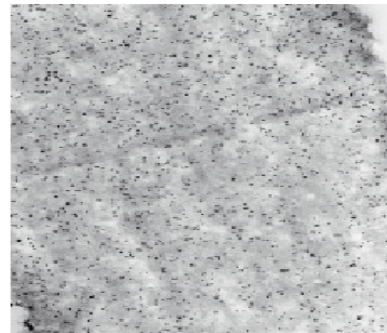
Holz



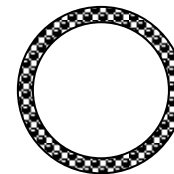
Torf



Kokosnuss



durchimprägniert



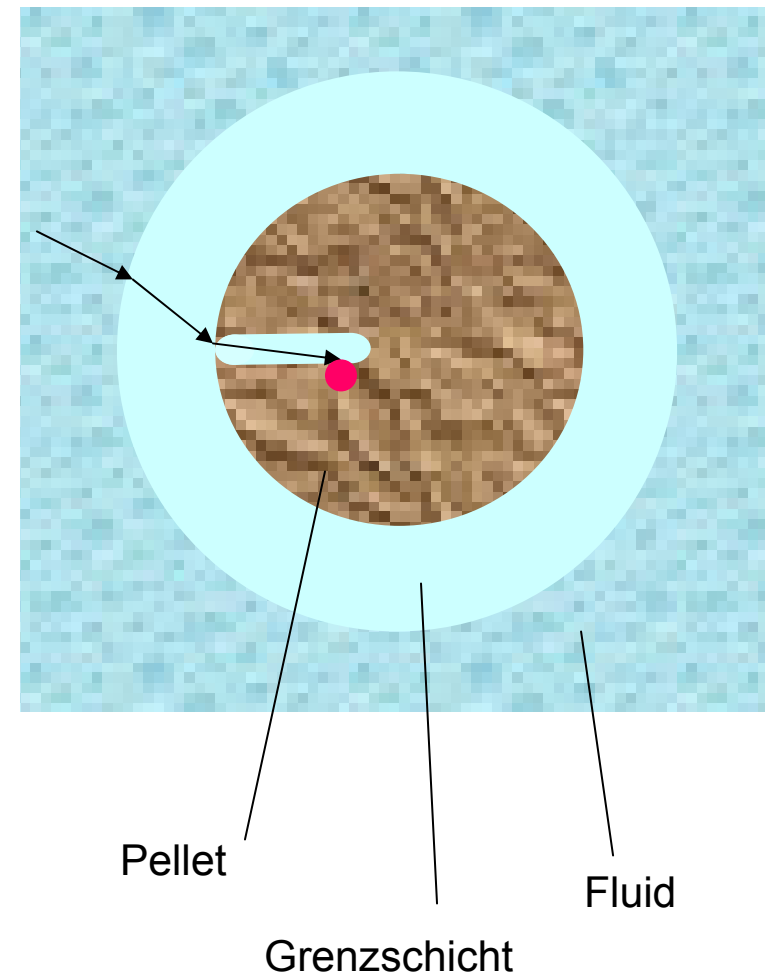
Schalenkatalysator

# Wie lassen sich Komplexität der Oberflächenprozesse und Heterogenität katalytischer Oberflächen beschreiben?

→ Identifizierung des geschwindigkeitsbestimmenden Schrittes

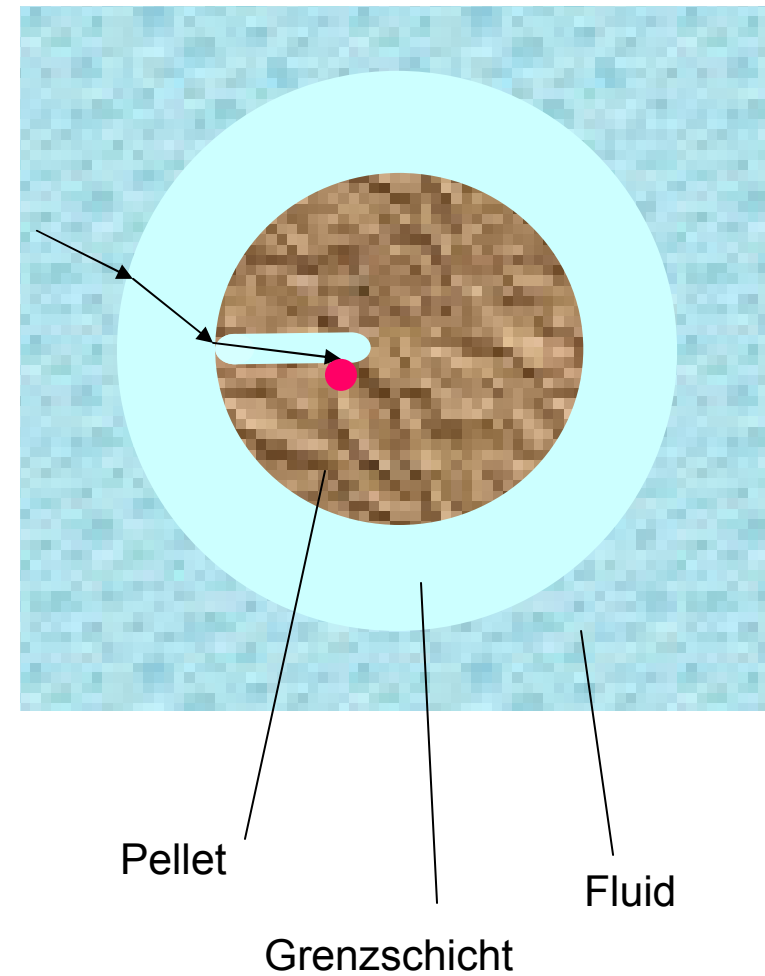
- 1 Oberflächenkinetik
- 2 Porendiffusion
- 3 äußere Diffusion führt zu Konzentrationsgradienten in der Grenzschicht

Für die Voraussage der Änderungen der Konzentrationen im (katalytischen) Reaktor muss herausgefunden werden, welches der langsamste Schritt ist; für diesen muss der Zusammenhang:  
 $r_i = k(T) \cdot f(c_1, c_2, \dots, c_n)$  ermittelt werden



Was ist der Prozess, der die Geschwindigkeit einer chemischen Umsetzung bestimmt – die chemische Reaktion oder der Transport?

- 1 Oberflächenkinetik
- 2 Porendiffusion
- 3 äußere Diffusion führt zu Konzentrationsgradienten in der Grenzschicht



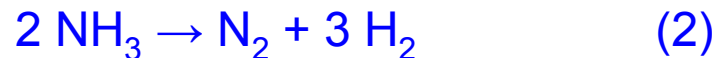
## Ermittlung der Oberflächenkinetik einer Reaktion

Bei komplexen Reaktionsabläufen muss unterschieden werden:

a) Geschwindigkeit eines Reaktionsschrittes: 
$$r_j = k_j e^{-\frac{E_A}{RT}} \prod_i c_i^{a_i}$$

b) Stoffmengenänderungsgeschwindigkeit: 
$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = \sum_j \nu_{ij} r_j$$

### Beispiel - BMA-Reaktion

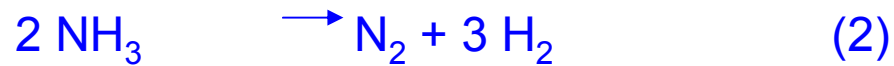


Geschwindigkeit der Reaktionsschritte  
(postulierte Geschwindigkeitsansätze):

$$r_1 = k_1 c_{\text{CH}_4} \cdot c_{\text{NH}_3}$$

$$r_2 = k_2 \cdot c_{\text{NH}_3}^2$$

## BMA-Reaktion



Stoffmengenänderungs-  
geschwindigkeiten

$$\frac{dc_{\text{CH}_4}}{dt} = -r_1 = -k_1 \cdot c_{\text{CH}_4} \cdot c_{\text{NH}_3}$$

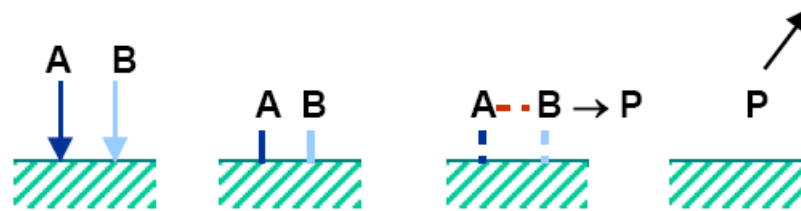
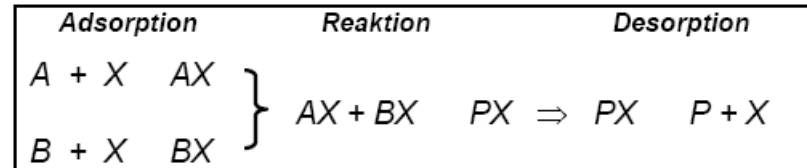
$$\frac{dc_{\text{NH}_3}}{dt} = -r_1 - 2r_2 = -k_1 \cdot c_{\text{CH}_4} \cdot c_{\text{NH}_3} - 2k_2 \cdot c_{\text{NH}_3}^2$$

$$\frac{dc_{\text{HCN}}}{dt} = r_1$$

$$\frac{dc_{\text{N}_2}}{dt} = r_2$$

$$\frac{dc_{\text{H}_2}}{dt} = 3r_1 + 3r_2$$

Wie werden die richtigen Geschwindigkeitsgleichungen für die einzelnen Reaktionsschritten bestimmt?

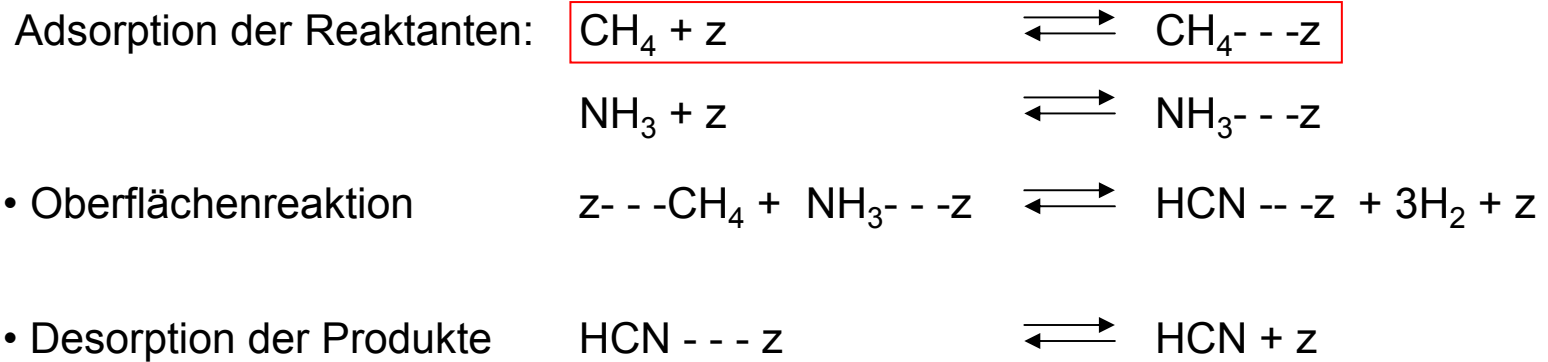


- Adsorption der Reaktanten:  $CH_4 + z \rightleftharpoons CH_4 \text{---} z$   
 $NH_3 + z \rightleftharpoons NH_3 \text{---} z$
  - Oberflächenreaktion  $z \text{---} CH_4 + NH_3 \text{---} z \rightleftharpoons HCN \text{---} z + 3H_2 + z$
  - Desorption der Produkte  $HCN \text{---} z \rightleftharpoons HCN + z$
- 
- $$CH_4 + NH_3 \rightleftharpoons HCN + 3 H_2$$

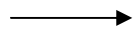


Entwicklung alternativer Modelle unter Annahme bestimmter geschwindigkeitsbestimmender Schritte

# 1. Annahme – Adsorption von Methan ist geschwindigkeitsbestimmend:

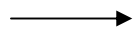


Geschwindigkeits-  
ansatz



$$r = k'_{\text{ad}} p_{\text{CH}_4} z_{\text{frei}} - k'_{\text{des}} z_{\text{CH}_4}$$

Zentrenbilanz



$$z_{\text{ges}} = z_{\text{frei}} + z_{\text{CH}_4} + z_{\text{NH}_3} + z_{\text{HCN}}$$

$$z_{\text{frei}} = z_{\text{ges}} - (z_{\text{CH}_4} + z_{\text{NH}_3} + z_{\text{HCN}}) = \text{const}$$



$$r = k''_{\text{ad}} p_{\text{CH}_4}$$

## 2. Annahme – Oberflächenreaktion ist geschwindigkeitsbestimmend:

- Adsorption der Reaktanten:  $\text{CH}_4 + z \rightleftharpoons \text{CH}_4\text{-}z$   
 $\text{NH}_3 + z \rightleftharpoons \text{NH}_3\text{-}z$
- Oberflächenreaktion  $z\text{-}z\text{-CH}_4 + \text{NH}_3\text{-}z \rightleftharpoons \text{HCN}\text{-}z + 3\text{H}_2 + z$
- Desorption der Produkte  $\text{HCN}\text{-}z \rightleftharpoons \text{HCN} + z$

Geschwindigkeitsansatz  $\longrightarrow r_{\text{OF}} = k_{\text{OF}} z_{\text{CH}_4} z_{\text{NH}_3}$

$z_{\text{ges}} = z_{\text{frei}} + z_{\text{CH}_4} + z_{\text{NH}_3}$

$\theta_{\text{CH}_4} = \frac{z_{\text{CH}_4}}{z_{\text{ges}}}; \quad \theta_{\text{frei}} = \frac{z_{\text{frei}}}{z_{\text{ges}}}; \quad \dots$

Zentrenbilanz  $\longrightarrow 1 = \theta_{\text{frei}} + \theta_{\text{CH}_4} + \theta_{\text{NH}_3}$

Eingestellte Adsorptionsgleichgewichte  $\longrightarrow K_{\text{ad,CH}_4} = \frac{\cancel{z_{\text{ges}}} \cdot \theta_{\text{CH}_4}}{\cancel{z_{\text{ges}}} \cdot \theta_{\text{frei}} \cdot p_{\text{CH}_4}}$

$\searrow K_{\text{ad},i} = \frac{\theta_i}{\theta_{\text{frei}} \cdot p_i} \quad \theta_i = K_{\text{ad},i} \cdot \theta_{\text{frei}} \cdot p_i$

$$r_{\text{CH4,ad}} = k_{\text{OF}} \cdot z_{\text{ges}} \cdot \theta_{\text{CH4}} \cdot z_{\text{ges}} \cdot \theta_{\text{NH3}}$$

$$\theta_i = K_{\text{ad},i} \cdot \theta_{\text{frei}} \cdot p_i \rightarrow$$

$$r_{\text{CH4,ad}} = k'_{\text{OFOF}} \cdot K_{\text{ad,CH4}} \cdot \theta_{\text{frei}} \cdot p_{\text{CH4}} \cdot K_{\text{ad,NH3}} \cdot \theta_{\text{frei}} \cdot p_{\text{NH3}}$$

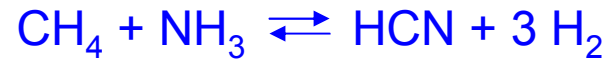
Zentrenbilanz  $\rightarrow$

$$1 = \theta_{\text{frei}} \cdot \left( 1 + \sum_{i=1}^n K_{\text{ad},i} \cdot p_i \right)$$

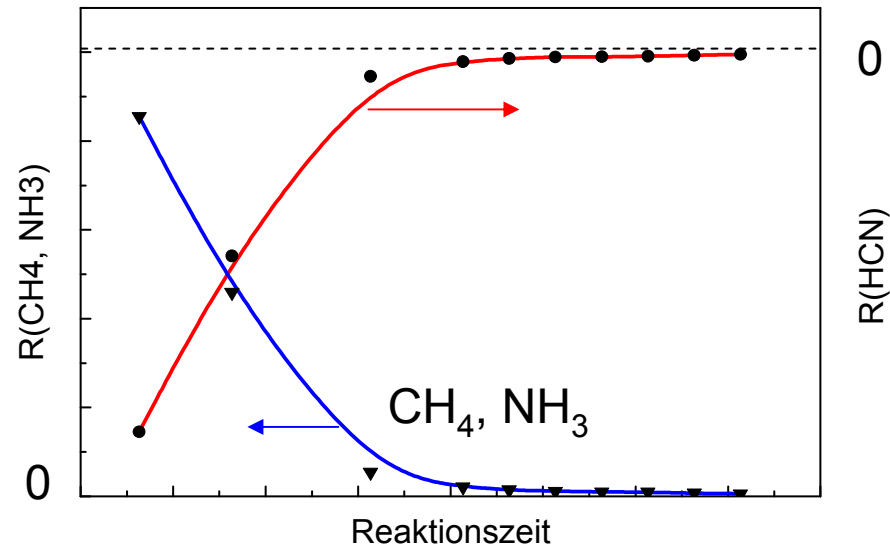
$$\theta_{\text{frei}} = \frac{1}{\left( 1 + \sum_{i=1}^n K_{\text{ad},i} \cdot p_i \right)}$$

$$r_{\text{CH4,ad}} = k''_{\text{OF}} \frac{p_{\text{CH4}} \cdot p_{\text{NH3}}}{\left( 1 + K_{\text{ad,CH4}} \cdot p_{\text{CH4}} + K_{\text{ad,NH3}} \cdot p_{\text{NH3}} \right)^2}$$

Voraussage der zeitlichen Änderung der Partialdrücke im Reaktor?



$$\begin{aligned} \frac{dp_{\text{CH}_4}}{dt} &= \frac{dp_{\text{NH}_3}}{dt} = -\frac{dp_{\text{HCN}}}{dt} = -\frac{1}{3} \frac{dp_{\text{H}_2}}{dt} \\ &= \frac{k_{\text{OF}} p_{\text{CH}_4} p_{\text{NH}_3}}{(1 + K_{\text{CH}_4} p_{\text{CH}_4} + K_{\text{NH}_3} p_{\text{NH}_3})^2} \end{aligned}$$



Für das Strömungsrohr gilt:

$$\text{Reaktionszeit} = \text{Verweilzeit} = \frac{\text{Volumenstrom} [\text{m}^3 \text{s}^{-1}]}{\text{Reaktorlänge} \cdot \text{Reaktorquerschnitt} [\text{m} \cdot \text{m}^2]}$$

Welches ist das optimale Partialdruckverhältnis  $p_{\text{CH}_4}/p_{\text{NH}_3}$  um eine maximale Reaktionsgeschwindigkeit zu erhalten?

(→ hohe Ausbeuten in möglichst kleinem Reaktionsvolumen)

**a) Konkurrierende Adsorption von  $\text{CH}_4$  und  $\text{NH}_3$**

→ **Langmuir-Hinshelwood-Kinetik**

$$r = k_{\text{OF}}' \theta_{\text{CH}_4} \theta_{\text{NH}_3}$$

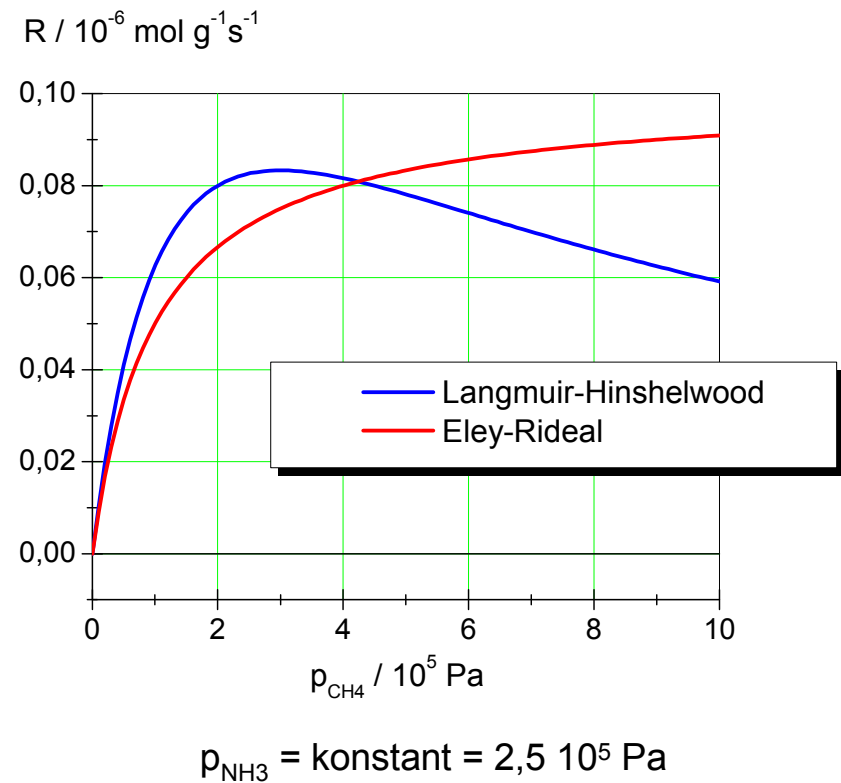
$$r = \frac{k_{\text{OF}} p_{\text{CH}_4} p_{\text{NH}_3}}{(1 + K_{\text{CH}_4} p_{\text{CH}_4} + K_{\text{NH}_3} p_{\text{NH}_3})^2}$$

**b) nur  $\text{CH}_4$  wird adsorbiert**

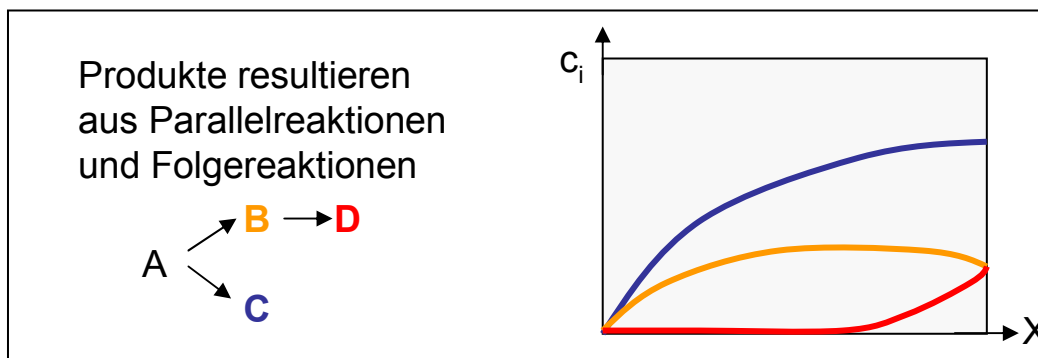
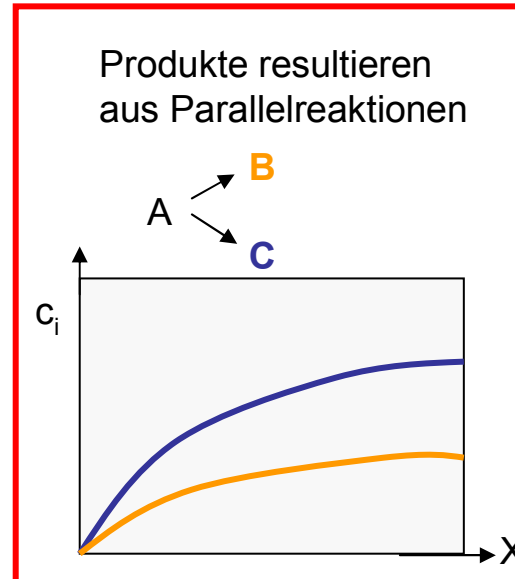
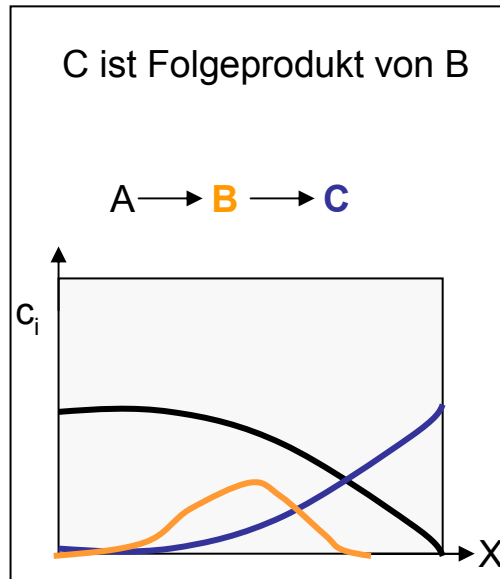
→ **Eley-Rideal-Kinetik**

$$r = k_{\text{OF}}' \theta_1 p_{\text{CH}_4}$$

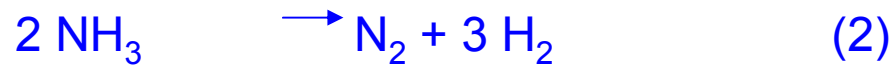
$$r = \frac{k_{\text{OF}} p_{\text{CH}_4} p_{\text{NH}_3}}{(1 + K_{\text{CH}_4} p_{\text{CH}_4})}$$



# Komplexe Reaktionsabläufe – Bestimmung kinetischer Modelle



## BMA-Reaktion



Stoffmengenänderungs-  
geschwindigkeiten

$$\frac{dc_{\text{CH}_4}}{dt} = -r_1 = -k_1 \cdot c_{\text{CH}_4} \cdot c_{\text{NH}_3}$$

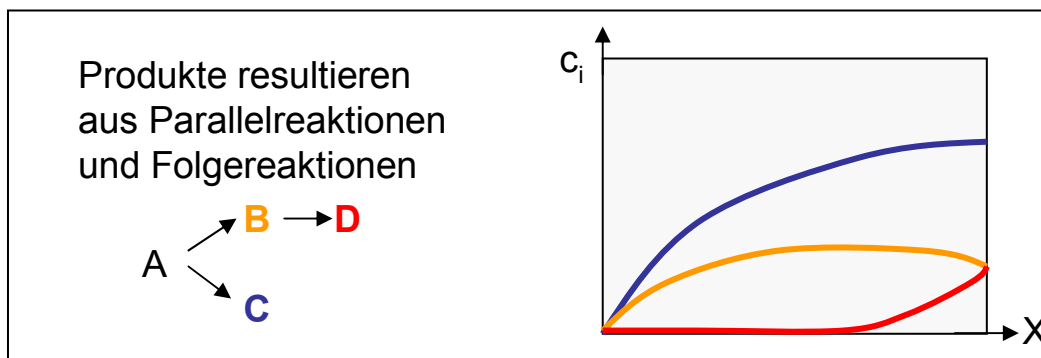
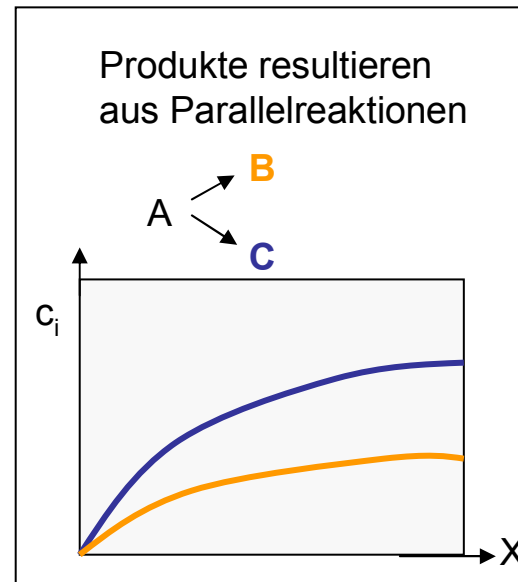
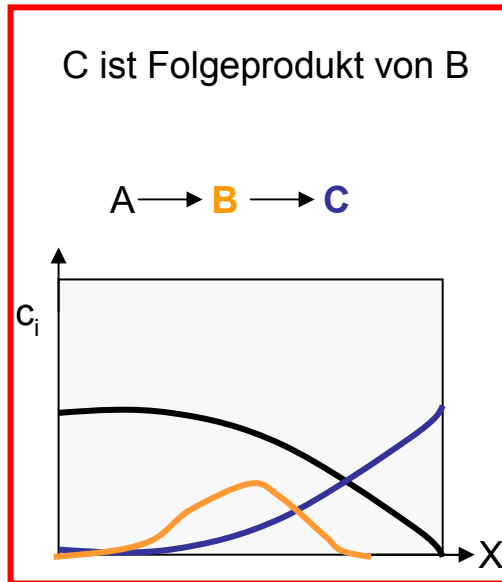
$$\frac{dc_{\text{NH}_3}}{dt} = -r_1 - 2r_2 = -k_1 \cdot c_{\text{CH}_4} \cdot c_{\text{NH}_3} - 2k_2 \cdot c_{\text{NH}_3}^2$$

$$\frac{dc_{\text{HCN}}}{dt} = r_1$$

$$\frac{dc_{\text{N}_2}}{dt} = r_2$$

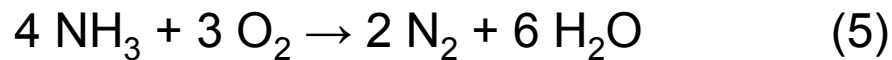
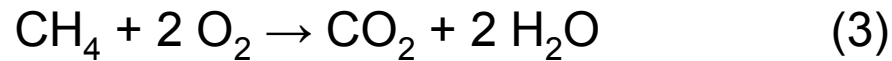
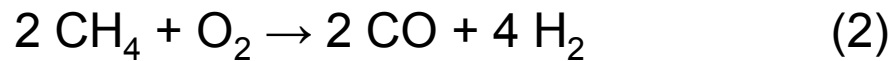
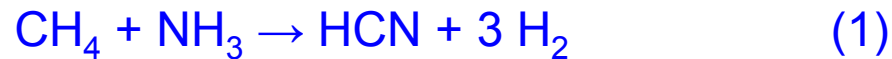
$$\frac{dc_{\text{H}_2}}{dt} = 3r_1 + 3r_2$$

# Komplexe Reaktionsabläufe – Bestimmung kinetischer Modelle



Andrussow-Verfahren:

HCN-Ausbeute wird erst signifikant, wenn Sauerstoff weitgehend vollständig verbraucht ist (Überschuss von  $\text{NH}_3$  und  $\text{CH}_4$  erforderlich)

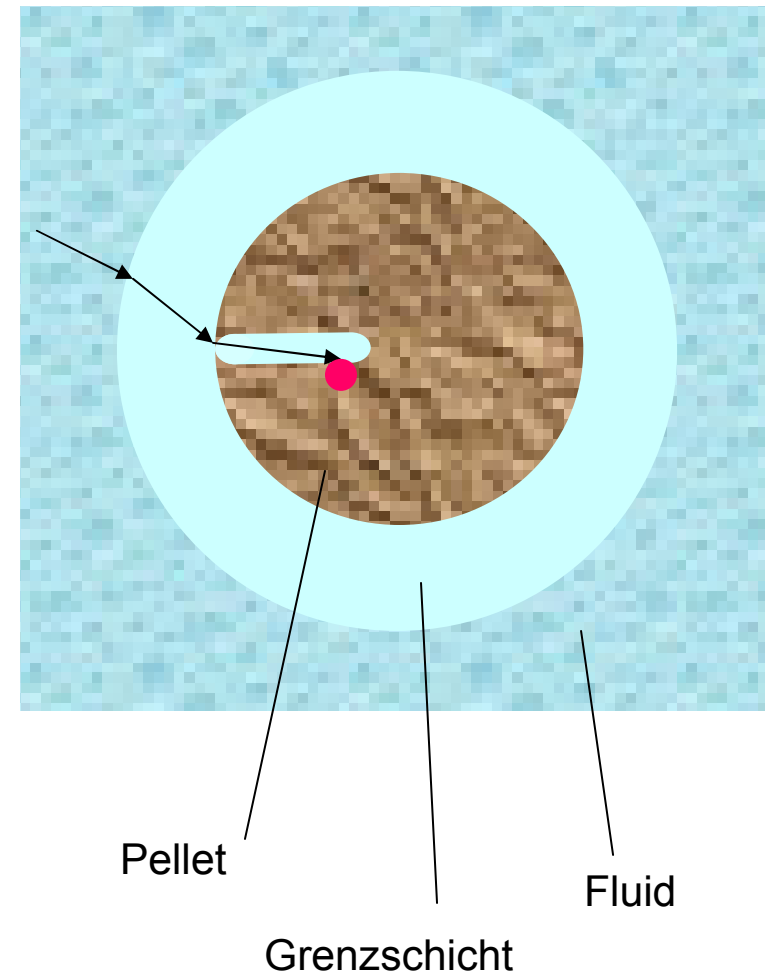


**Was ist der Prozess, der die Geschwindigkeit einer chemischen Umsetzung bestimmt – die chemische Reaktion oder der Transport?**

1 Oberflächenkinetik

② Porendiffusion

3 äußerer Diffusion, führt zu Konzentrationsgradienten in der Grenzschicht



Oberflächenkinetik und Porendiffusion können nicht als nacheinander geschaltete Schritte behandelt werden, sondern sie beeinflussen die Geschwindigkeit der katalytischen Stoffumwandlung simultan.

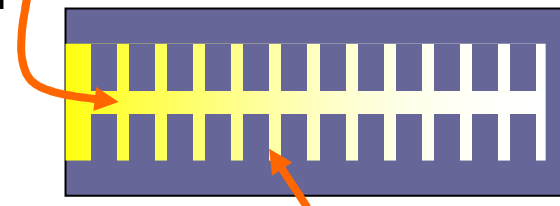
Poren-Diffusionsprozesse:

Molekulare Diffusion

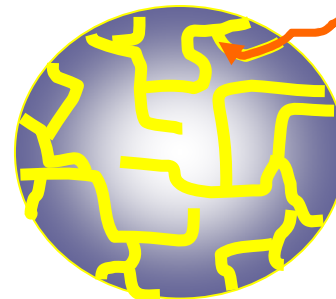
Knudsendiffusion

...

Kornzwischenräume =  
Makroporen



Mikroporen innerhalb eines Korns



## Molekulare Diffusion

---

### 1. Ficksches Gesetz (analog zum freien Gasraum)

$$J_1 = -\frac{D_{12} \varepsilon_P}{\tau} \frac{dc_1}{dy} = -D_{12}^e \frac{dc_1}{dy}$$

J	- Diffusionstromdichte [mol m s <sup>-1</sup> ]
D <sub>12</sub>	- binärer Diffusionskoeffizient [m <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> ];
D <sub>12</sub> <sup>e</sup>	- effektiver molekularer Diffusionskoeffizient
τ	- Tortuositätsfaktor
ε <sub>p</sub>	- Porosität

---

Formel nach Hirschfelder

$$D_{12} = \frac{0,0018583 T^{3/2} [(M_1 + M_2)/(M_1 M_2)]^{0,5}}{p \sigma_{12}^2 \Omega}$$

T	- absolute Temperatur
M <sub>i</sub>	- Molmasse
p	- Gesamtdruck
Ω	- Kollisionsintegral
σ, ε	- Kraftkonstanten der Funktion für das Lennard-Jones-Potential

## Knudsendiffusion

---

tritt ein bei kleinen Gasdrücken und/oder Porendurchmessern;  
Stöße mit der Porenwand sind häufiger als mit andern Molekülen

Abschätzung des Zusammenhangs Porendurchmesser  
und Druck:

$d_p / \text{nm}:$	< 1000	< 100	< 10	< 2
$p (10^5 \text{ Pa}):$	0.1	1	10	50

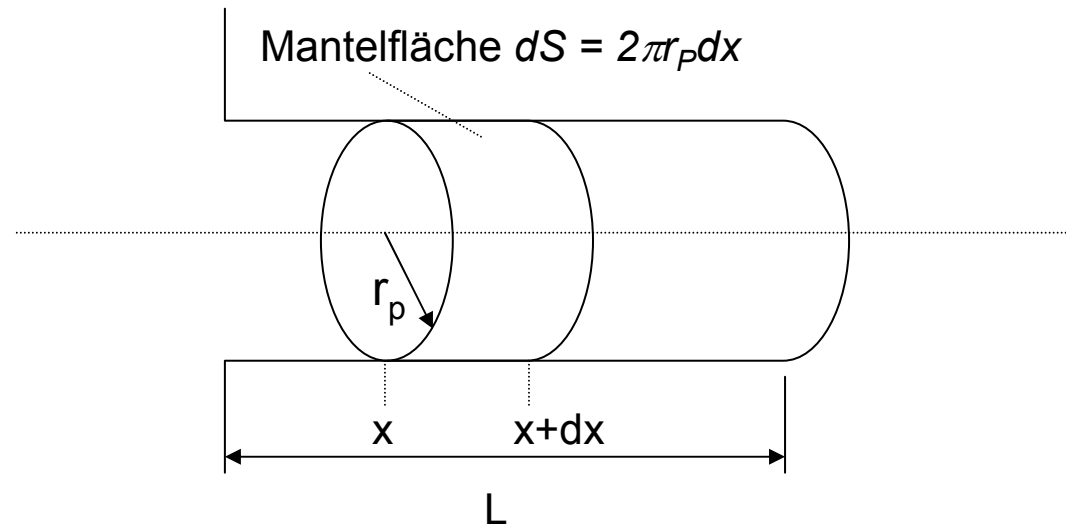
Zylindrische Pore mit Durchmesser  $d_p$ :

$$D_{K,i} = \frac{d_p}{3} \sqrt{\frac{8RT}{\pi M_i}}$$

	Triebkraft	Temperaturabhängigkeit	geometrische o. sonstige Einflüsse
molekulare Diffusion	Konzentrationsgradient entlang der Pore	$\sim T^{3/2}$	<u>Porendurchmesser</u> Gesamtdruck
Knudsen-Diffusion	Konzentrationsgradient entlang der Pore	$\sim \sqrt{T}$	<u>Porendurchmesser</u> Gesamtdruck
Poiseuille	Druckgradient entlang der Pore	$\sim T$	Volumenänderung während Reaktion
Oberflächen-diffusion	Konzentrationsgradient entlang der Porenwand	$\sim e^{\left(-\frac{E}{RT}\right)}$	schwache Adsorption

# Kopplung von Reaktionskinetik und molekularem Transport

Differentielles Volumenelement in einer zylindrischen Pore mit katalytisch aktiver Wand



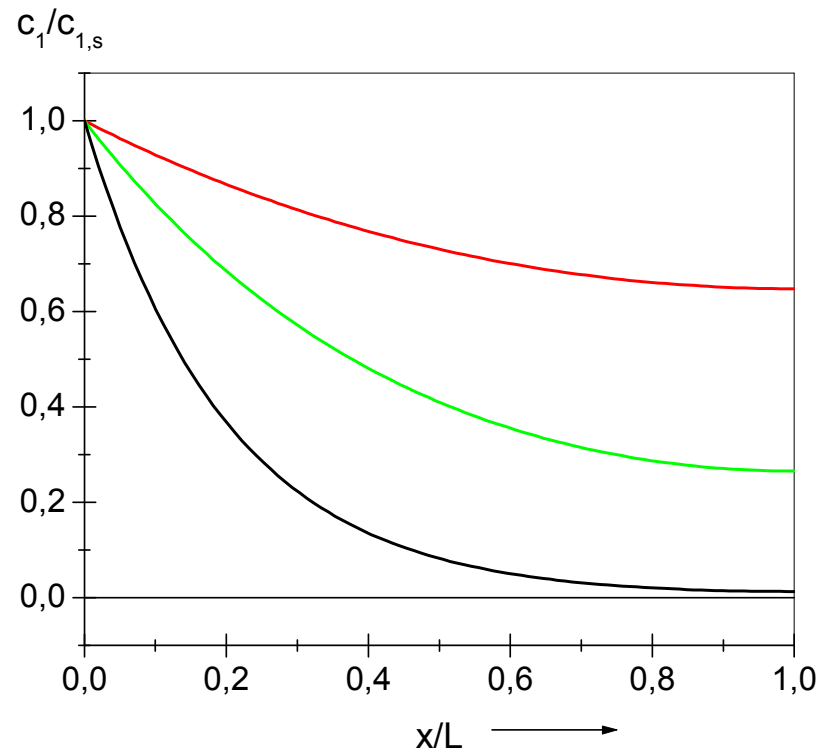
$$\frac{dn_1}{dt} = -D_1 \pi r_p^2 \frac{dc_1}{dx} - \left[ -D_1 \pi r_p^2 \left( \frac{dc_1}{dx} + \frac{d^2 c_1}{dx^2} dx \right) \right] - r_s dS$$

$\longrightarrow r_s = k_s c_1^m$

## Berechnung des Porennutzungsgrades - Betrachtung einer Einzelpore

---

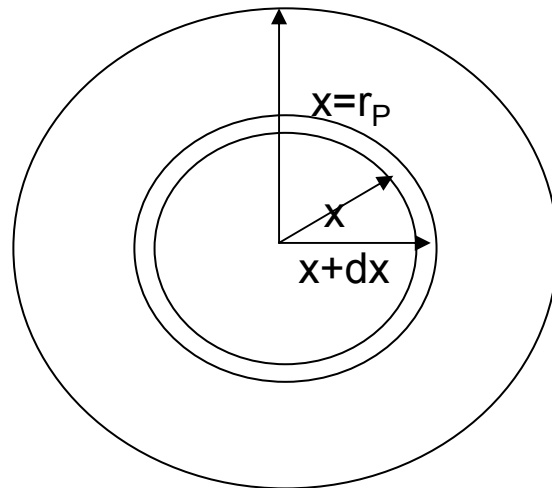
Konzentrationsprofil entlang der Porenlänge für unterschiedliche Verhältnisse von Reaktionsgeschwindigkeit zu Stofftransport



## Betrachtung des Katalysatorpellets

---

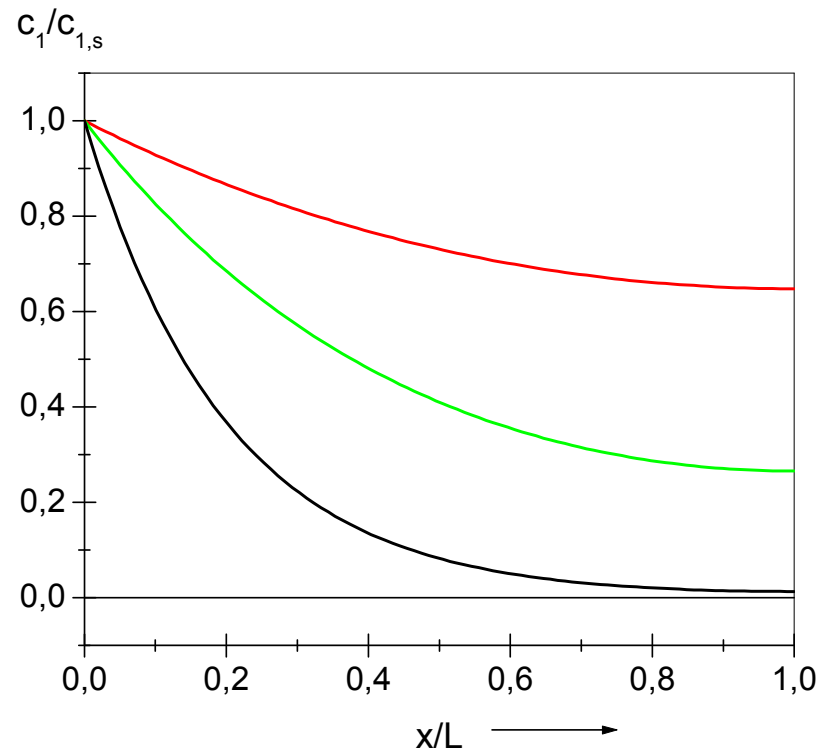
$$\frac{dn_1}{dt} = D_1^e 4\pi(x + dx)^2 \frac{dc_1}{dx} - D_1^e 4\pi x^2 \left( \frac{dc_1}{dx} - \frac{d^2c_1}{dx^2} dx \right) - r_s (4\pi x^2 dx)$$



## Berechnung des Porennutzungsgrades - Betrachtung des Pellets

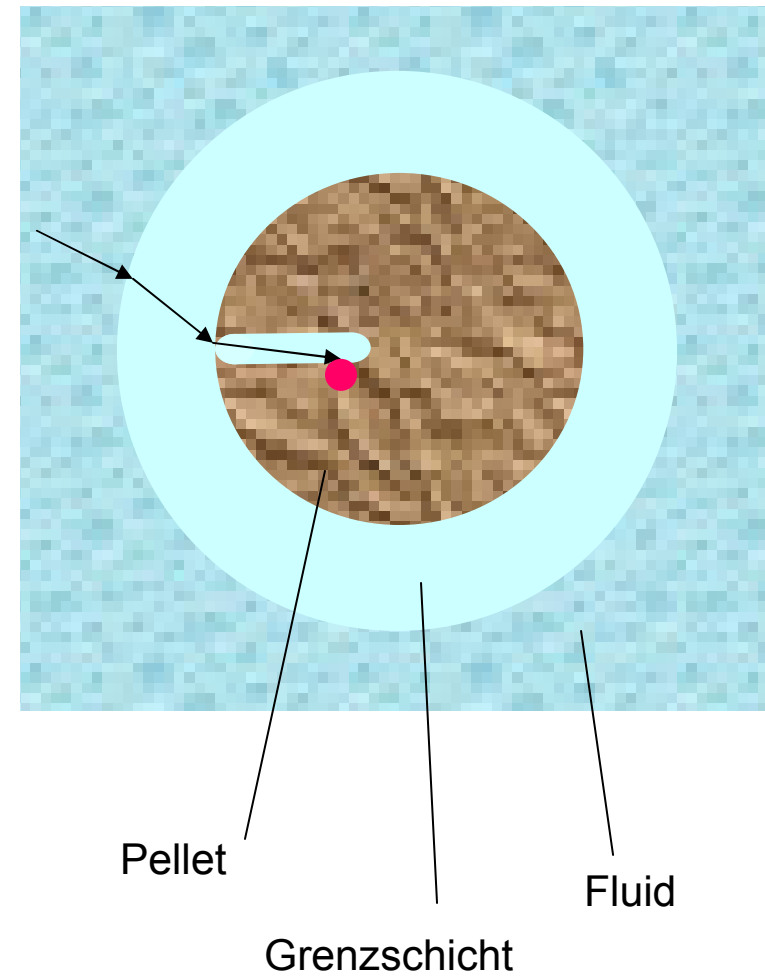
---

Konzentrationsprofil entlang des Pellet-Radius für unterschiedliche Verhältnisse von Reaktionsgeschwindigkeit zu Stofftransport

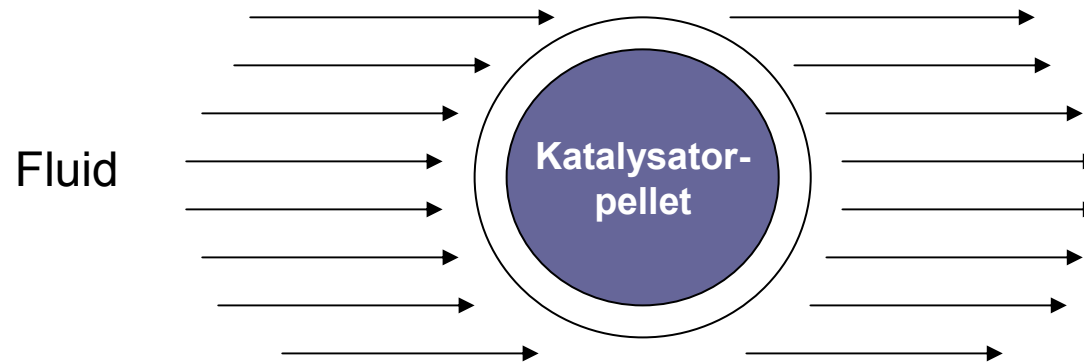


Was ist der Prozess, der die Geschwindigkeit einer chemischen Umsetzung bestimmt – die chemische Reaktion oder der Transport?

- 1 Oberflächenkinetik
- 2 Porendiffusion
- 3 äußerer Diffusion, führt zu Konzentrationsgradienten in der Grenzschicht



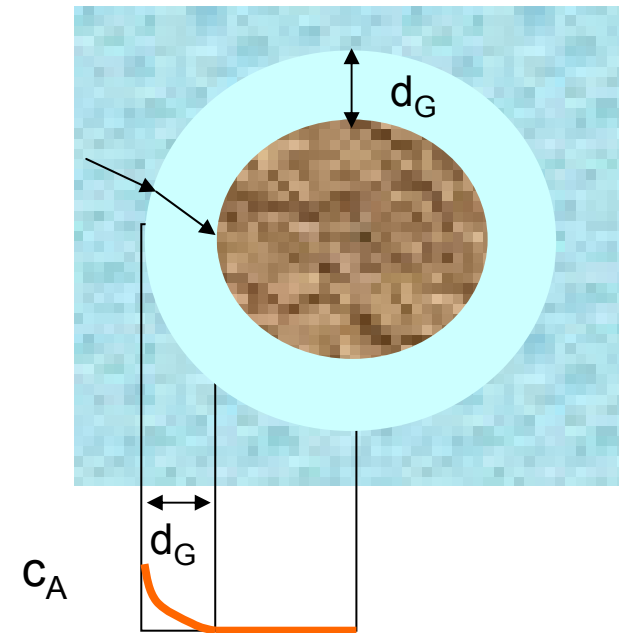
## Stoffübergang Fluid/Feststoff



Geschwindigkeit des Transportes durch die Grenzschicht = Reaktionsgeschwindigkeit

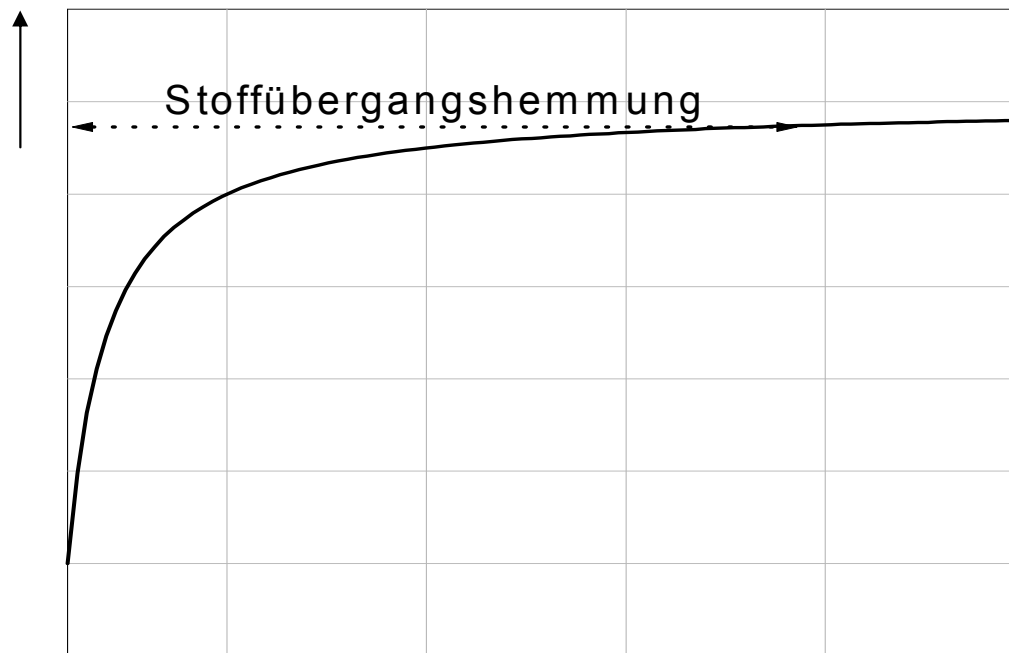
$$r_{\text{eff}} = \frac{D_1}{x} a (c_{1,g} - c_{1,s}) = k_R c_{1,s}^m$$

$= k_g$



# Abschätzung äußerer Transportlimitierungen

Reaktionsgeschwindigkeit



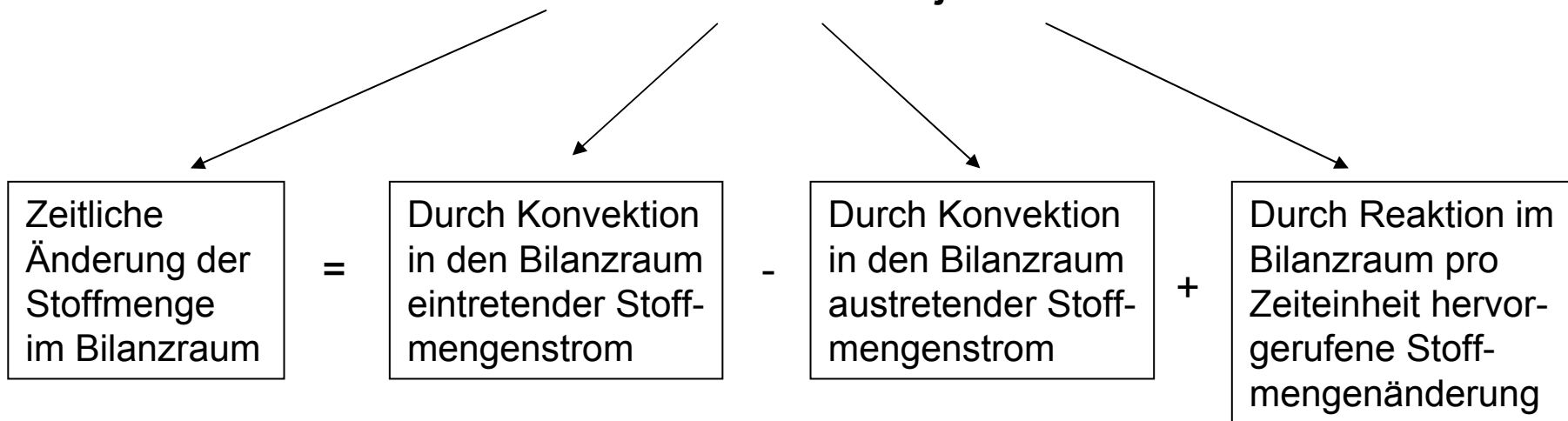
→ Zunehmende Strömungsgeschwindigkeit bei konstanter Verweilzeit

$$\text{Reaktionszeit} = \text{Verweilzeit} = \frac{\text{Volumenstrom} [\text{m}^3 \text{s}^{-1}]}{\text{Reaktorlänge} \cdot \text{Reaktorquerschnitt} [\text{m} \cdot \text{m}^2]}$$

## Stoffbilanz (für jeden einzelnen Reaktanten)

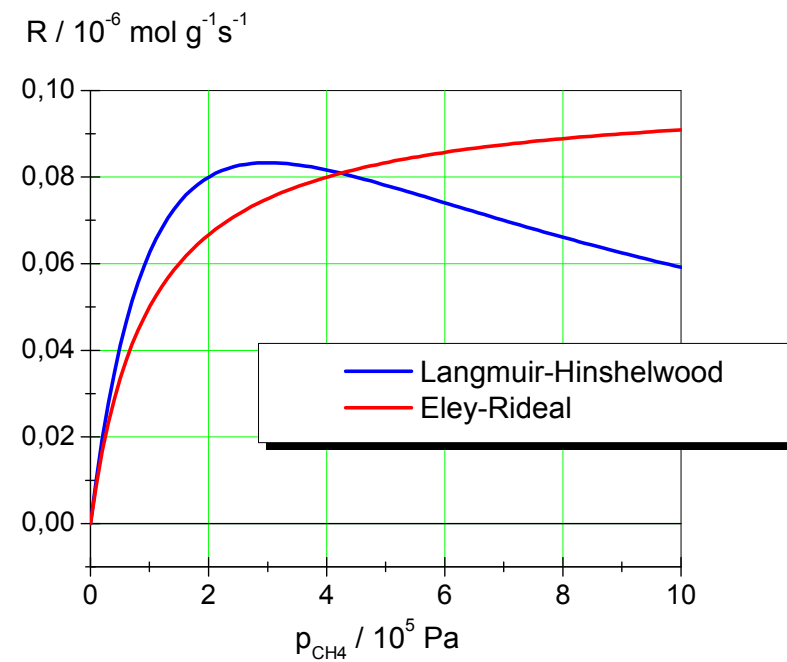
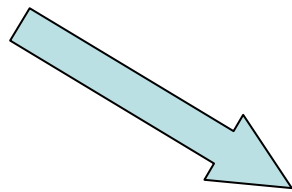
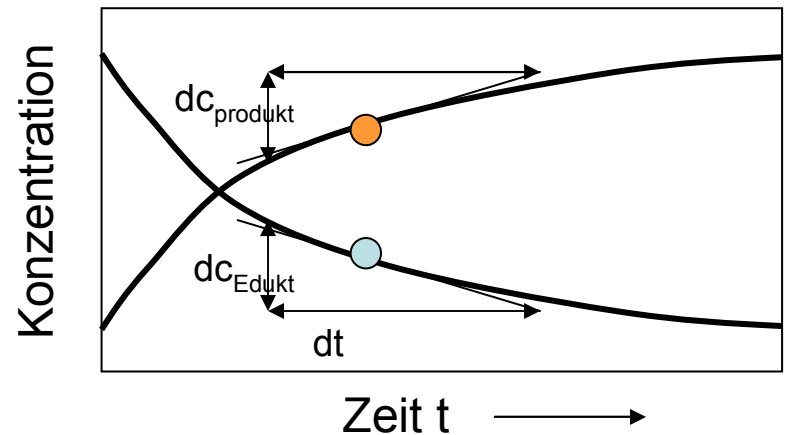
$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = \frac{\partial(c_i \cdot u)}{\partial z} + \sum_j v_{ij} r_j$$

Reaktions-  
und  
Transport-  
kinetik

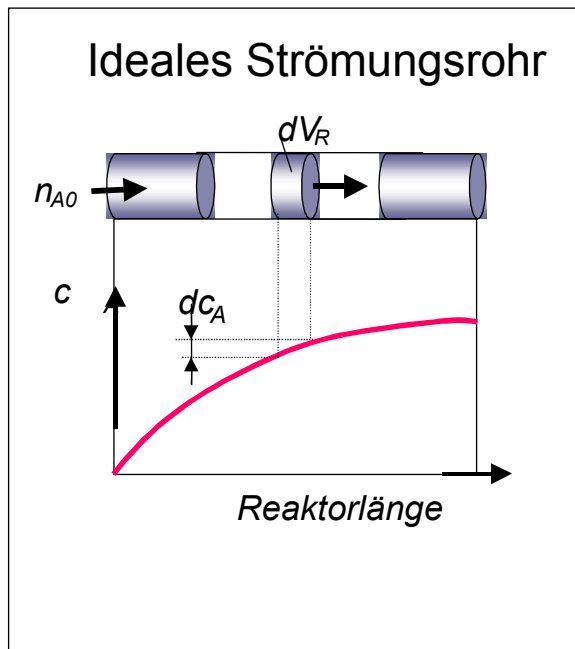


- $c_i$  = Konzentration des Stoffes  $i$
- $t$  = Zeit
- $u$  = lineare Strömungsgeschwindigkeit
- $z$  = axiale Position im Reaktor
- $r_{ij}$  = Reaktionsgeschwindigkeit der  $i$ -ten Komponente der  $j$ -ten Reaktion

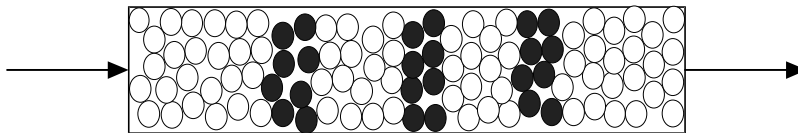
Wie werden Stoffmengenänderungsgeschwindigkeiten in kontinuierlichen Reaktoren experimentell bestimmt?



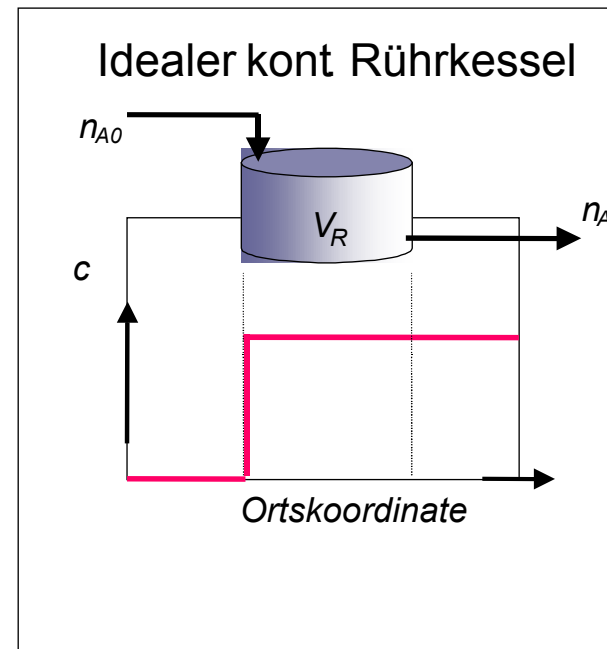
## Untersuchungen im Differenziellen Umsatzbereich



$$\frac{\partial c_i}{\partial \tau} = \frac{\Delta c_i}{\Delta \tau} = - \sum_j v_{ij} r_j$$

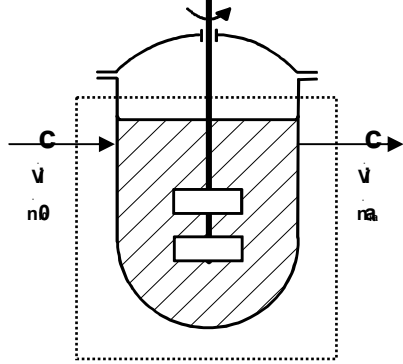


## Verwendung gradientenfreier Reaktoren



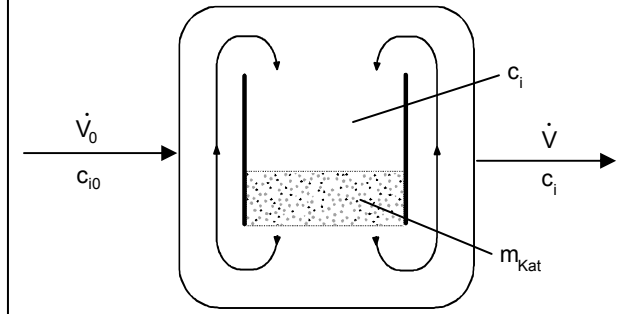
$$\dot{V}^* (c_0 - c) = - \sum_j v_{ij} r_j$$

**Kontinuierlich betriebener  
Rührkesselreaktor**

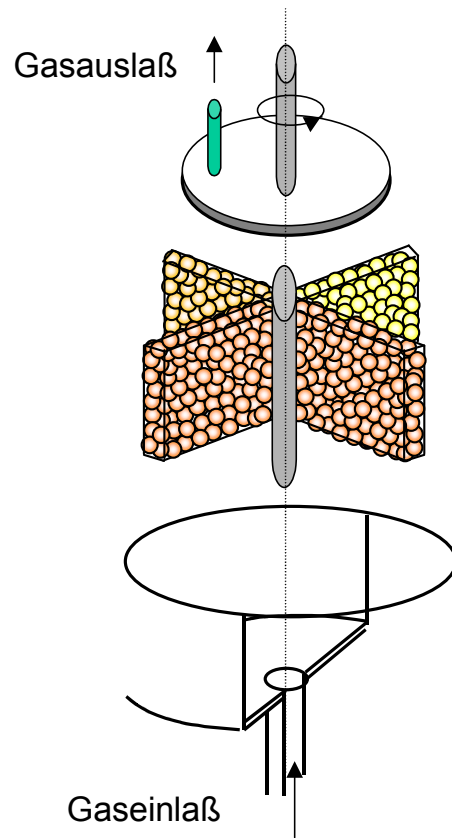


Praktische Realisierung

**interne Gassirkulation:**



## Spinning Basket Reactor



## Berty-Reaktor

