



## Praktikum TC I Chemische Reaktionstechnik

# Methanolzerfall am Zinkoxid

## 1 Einleitung

Zur Dimensionierung chemischer Reaktoren ist neben der Kenntnis von Daten des Stoff- und Wärmetransportes auch die Kenntnis von thermodynamischen und reaktionskinetischen Daten notwendig.

In der vorliegenden Aufgabe soll vorgeführt werden, wie mittels eines isotherm betriebenen Reaktors für eine einfache heterogen katalysierte Reaktion reaktionskinetische Daten beschafft werden können, und welchen Einfluß Stofftransporteffekte auf die reaktionskinetischen Daten haben.

## 2 Grundlagen

Eine allgemeine Formulierung der Reaktionsgeschwindigkeit ist

$$R_A = \varphi(c_A) \cdot \chi(T, \varepsilon, \mu, \text{Katalysator}, \dots)$$

Dabei beschreibt  $\varphi(c_A)$  den Einfluß der Konzentration der Reaktionskomponente A auf die Reaktionsgeschwindigkeit;  $\chi(T, \varepsilon, \mu, \text{Katalysator}, \dots)$  beschreibt den Einfluß der "Umgebung" ( $T$  = Temperatur,  $\varepsilon$  = Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels,  $\mu$  = Zähigkeit). Da  $\chi(T, \dots)$  keine Funktion der Konzentration der Reaktionskomponenten ist, wird es im allgemeinen zur Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten  $k$  zusammengefaßt, sofern sich die "Umgebung" während der Reaktion nicht ändert.

Bei heterogen katalysierten Reaktionen haben nicht nur Art und Menge des Katalysators im Reaktionsraum Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit, kompliziert kommt noch der Einfluß des reaktionsgeschwindigkeitsbestimmenden Schrittes hinzu.

Der Verlauf einer heterogen katalysierten Reaktion läßt sich in folgende Teilschritte zerlegen:

- Transport der Reaktanden aus der freien Gasphase an die hydrodynamische Grenzschicht (Konvektion)
- Diffusion durch die hydrodynamische Grenzschicht an die äußere Oberfläche (Fick, Stefan)
- Diffusion von der äußeren an die innere Oberfläche (Knudsen)
- Chemisorption der Reaktionspartner
- Chemische Reaktion an der aktiven Oberfläche
- Desorption der Reaktionsprodukte
- Diffusion von der inneren an die äußere Oberfläche
- Diffusion durch die hydrodynamische Grenzschicht
- Stofftransport in die freie Gasphase

Jeder dieser Schritte kann geschwindigkeitsbestimmend für die Bruttoreaktionsgeschwindigkeit sein. In der Praxis zeigt sich aber, daß hauptsächlich die Schritte b, c, e, g, h geschwindigkeitsbestimmend werden können.

Stofftransportvorgänge und Reaktionsgeschwindigkeit der chemischen Reaktion an der aktiven Oberfläche unterliegen verschiedenen starken Temperatureinflüssen, dabei ist der Einfluß der Temperatur auf die Reaktionsgeschwindigkeit der Oberflächenreaktion erheblich stärker - nämlich exponentiell nach der Arrheniusschen Gleichung - als auf die Stofftransportvorgänge.

Für den Fall, daß die chemische Reaktion der langsamste Schritt ist, d.h. geschwindigkeitsbestimmend, kann kein Konzentrationsgradient längs der Poren auftreten, d.h. die gemessene Kinetik wird mit der wahren Kinetik übereinstimmen (kinetischer Bereich).

Für die volumenbezogene Reaktionsgeschwindigkeit in einer Pore mit der Ortskoordinate  $x$  und der Länge  $L$  sowie mit dem Radius  $r$  ergibt sich dann für eine Reaktion erster Ordnung:

$$R_o = - \frac{1}{V} \left( \frac{dn_i}{dt} \right)_x$$

$$R_o = - \left( \frac{dc_i}{dt} \right)_x = k \cdot c_i(x)$$

mit  $c_i(x) = c_{i0}$  für alle  $x$

$$R_o = - \frac{dc_i}{dt} = k \cdot c_{i0} \quad (1)$$

Da bei heterogen katalytischen Reaktionen die Reaktionsgeschwindigkeit im allgemeinen auf die Oberfläche des Katalysators bezogen wird, ist die Geschwindigkeitskonstante der volumenbezogenen Reaktionsgeschwindigkeit über folgende Umrechnung durch die Geschwindigkeitskonstante der oberflächenbezogenen Reaktionsgeschwindigkeit  $k_A$  zu ersetzen:

$$k \cdot V = k_A \cdot A$$

$$k = \frac{2 \pi r L}{\pi r^2 L} k_A$$

$$- \frac{dc_i}{dt} = \frac{2}{r} k_A \cdot c_{i0} \quad (1a)$$

$c_i$  = Konzentration der Reaktionskomponente

$c_{i0}$  = Konzentration der Reaktionskomponente  $i$  im freien Gasraum

Für  $k_A$  läßt sich Arrhenius ansetzen:  $k_A = k_{A0} \cdot \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right)$ .

Wird die chemische Reaktion an der aktiven Oberfläche schneller als der Stofftransport, so bildet sich längs der Poren im Kontaktkern ein Konzentrationsgefälle aus. Mit Einführung einer mittleren Konzentration  $\bar{c}_i$  längs der Poren lassen sich die kinetischen Ansätze formal weiter anwenden. Die Vorgänge sind in der Abb. 2 dargestellt. Es gilt dann

$$- \left( \frac{dc_i}{dt} \right)_x = \frac{2}{r} k_A \cdot \bar{c}_i$$

$\bar{c}_i$  = mittlere Konzentration der Komponente  $i$  längs der Pore.

$\bar{c}_i$  ist Messungen kaum zugänglich. Man setzt daher eine kinetische Gleichung an, die von der Konzentration im freien Gasraum ausgeht:

$$- \frac{dc_i}{dt} = \frac{2}{r} k_{A'} \cdot c_{i0} \quad (2)$$

wobei  $k_{A'}$  eine neue Reaktionsgeschwindigkeitskonstante ist, die die Stoffeigenschaften enthält.

Auch für  $k_{A'}$  läßt sich formal die Arrheniussche Gleichung ansetzen

$$k_{A'} = k_{A'0} \cdot \exp\left(-\frac{E_{A'}}{RT}\right)$$

Das Verhältnis der beiden Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten wird als Katalysatornutzungsgrad bezeichnet

$$\eta = \frac{k_{A'}}{k_A} \quad (3)$$

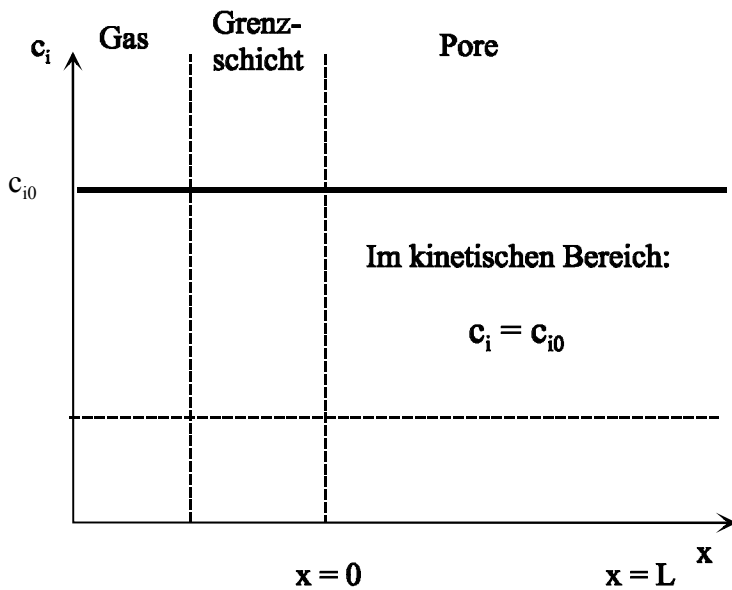


Abb. 1: kinetischen Bereich

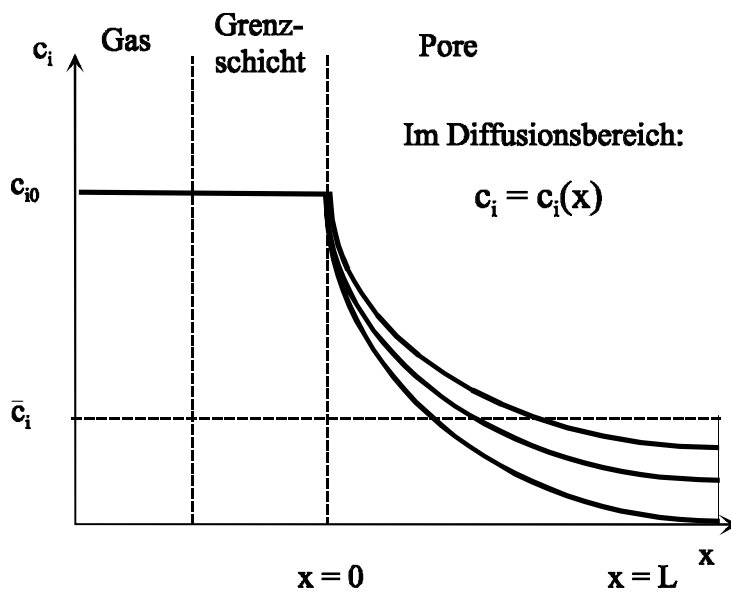


Abb. 2: Diffusionsbereich

Für den Massentransport in einer Pore der in Abb. 2 beschriebenen Art gilt:

$$n_A = - \pi r^2 \cdot D_{eff} \frac{dc_i}{dx}$$

$D_{eff}$  = effektiver Diffusionskoeffizient, mit dem die komplizierten Diffusionsverhältnisse in der Pore (Fick, Knudsen, Oberflächendiffusion) beschrieben werden.

Die Stoffbilanz am Volumenelement  $dV$  mit der Länge  $dx$  ergibt für die Änderung des Massenstromes

$$\begin{aligned} \dot{n}_x - \dot{n}_{x+dx} &= \dot{n}_x - \left( \dot{n}_x + \frac{d\dot{n}_x}{dx} dx \right) = - \frac{d\dot{n}_x}{dx} dx \\ - \frac{d\dot{n}_x}{dx} dx &= - \pi r^2 D_{eff} \left( \frac{d^2 c_i}{dx^2} \right) dx \\ \frac{d\dot{n}_x}{dx} &= \pi r^2 D_{eff} \frac{d^2 c_i}{dx^2} \quad (4) \end{aligned}$$

Diese Änderung des Massenstromes muß gleich der durch die chemische Reaktion am Oberflächenelement bewirkten Änderung des Massenstromes sein (Senke):

$$\begin{aligned} \dot{n}_x &= R_o \pi r^2 \cdot x \\ \frac{d\dot{n}_x}{dx} &= R_o \pi r^2 \\ \pi r^2 D_{eff} \left( \frac{d^2 c_i}{dx^2} \right) &= 2 \pi r k_A \cdot c_i \\ \frac{d^2 c_i}{dx^2} &= \frac{2 k_A}{r \cdot D_{eff}} c_i \quad (5) \end{aligned}$$

Die Lösung dieser Differentialgleichung (Anhang) mit den Randbedingungen

$$\frac{dc_i}{dx} = 0,0 \quad x = L \text{ (am Korn)}$$

$$c_i = c_{i0}, \quad x = 0 \text{ (am Porenmund)}$$

$$c_i = c_{i0} \frac{\cos h \left( L \cdot \sqrt{\frac{2 k_A}{r D_{eff}}} \left( 1 - \frac{x}{L} \right) \right)}{\cos h \left( L \cdot \sqrt{\frac{2 k_A}{r D_{eff}}} \right)} \quad (6)$$

ist

$$h_1 = L \cdot \sqrt{\frac{2 k_A}{r D_{eff}}} = L \cdot \sqrt{\frac{k}{D_{eff}}} \quad (7)$$

Die dimensionslose Größe  $L \cdot \sqrt{\frac{2 k_A}{r D_{eff}}}$  wird als Thielemodulus  $h_1$  bezeichnet

$$\eta = \frac{k_A'}{k_A} = \frac{R(x)}{R_o} \quad (8)$$

Für den Katalysatornutzungsgrad läßt sich ansetzen

$R = R(x)$  Reaktionsgeschwindigkeit in Abhängigkeit von der Konzentration längs der Pore (Diffusionsbereich)

$R_0$  Reaktionsgeschwindigkeit bei  $c_i = c_{i0} = \text{konst.}$  längs der Pore, d. h. Stofftransport ist nicht der geschwindigkeitsbestimmende Schritt (Kinetikbereich)

Die Reaktionsgeschwindigkeit  $R(x)$  ergibt sich aus dem Massenfluß an der Stelle  $x = 0$  zu

$$R(x) = - D_{eff} \frac{\pi r^2}{\pi r^2 L} \frac{dc_i(x)}{dx} \Big|_{x=0}$$

$$R(x) = - D_{eff} \frac{1}{L} \frac{dc_i(x)}{dx} \Big|_{x=0}$$

$$R(x) = \frac{D_{eff}}{L^2} c_{io} h_i \tanh(h_i) \quad (9a)$$

$$R(x) = c_{io} \sqrt{2 k_A \cdot D_{eff} / r L^2} \tanh(h_i) \quad (9b)$$

Als Lösung für Gleichung (8) findet man mit Gleichung (1) und (9)

$$\eta = \frac{1}{h_1} \tanh(h_1). \quad (10)$$

Für  $h_1 > 5 \rightarrow \tanh(h_1) \sim 1$ . Diese Bedingung ist für schnelle Reaktionen und enge Poren erfüllt. Dann gilt

$$\eta = \frac{k_A'}{k_A} = \frac{1}{h_1} \sim \frac{1}{\sqrt{k_A}}$$

$$k_A' \sim \sqrt{k_A}$$

$$k_A' \sim \sqrt{k_A} \cdot \exp\left(-\frac{E_A}{2RT}\right)$$

$$E_A' = \frac{E_A}{2} \quad (11)$$

.h. in einem Temperaturbereich, in dem der Stofftransport in den Poren (Diffusionsbereich) geschwindigkeitsbestimmend ist, findet man eine gegenüber dem kinetischen Bereich halbierte Aktivierungsenergie.

Wenn durch Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit der Oberflächenreaktion infolge Temperaturerhöhung  $c_i$  nicht mehr in der Porenmitte, sondern bei weiterer Zunahme der Reaktionsgeschwindigkeit, weiter vorn den Wert Null annimmt, dann wird nicht mehr die gesamte innere Oberfläche zur Reaktion ausgenutzt. Der Kontakt wirkt dann wie ein an Poren ärmerer Katalysator. Deshalb spricht man in diesem Bereich von Porenverarmungseffekt. Bei gegenüber der Diffusion sehr schnellen Reaktionen kann der Fall eintreten, daß die Reaktion ausschließlich an der äußeren Oberfläche und am Porenmund stattfindet. Hier wird dann der Stofftransport durch die laminare Grenzschicht, der sogenannte Stoffübergang, geschwindigkeitsbestimmend (Abb. 3).

Es ist ausschließlich Fick'sche Diffusion anzutreffen, deren Geschwindigkeit mit steigender Temperatur nur sehr langsam anwächst. Bei einer vorliegenden Reaktion kann man mit steigender Temperatur alle drei Bereiche:

1. kinetischer Bereich
2. Diffusionsbereich mit Porenverarmungseffekt
3. Stoffübergangsbereich

durchlaufen.

In diesem vorliegenden Praktikumsversuch werden die Bereiche 1 und 2 erfaßt.

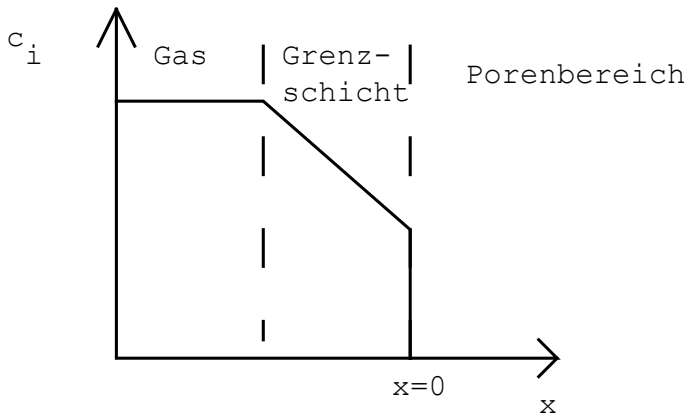


Abb. 3: Stoffübergangsbereich

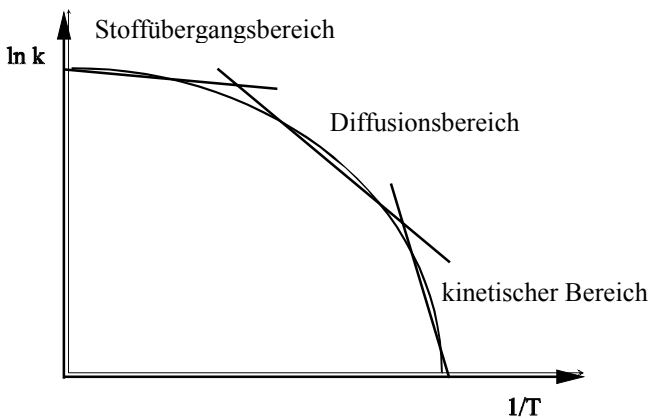
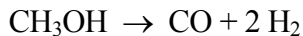


Abb. 4

Eine experimentelle Bestätigung für das Auftreten verschiedener Bereiche bei heterogenkatalytischen Reaktionen stellt die Temperaturabhängigkeit solcher Reaktionen dar. Abb. 4 zeigt die bekannte Auftragung von  $\ln k$  gegen  $1/T$ . Im kinetischen Bereich ist die Steigung am größten, man findet die volle Aktivierungsenergie der katalytischen Reaktion. Im Diffusionsbereich erhält man nur noch die Hälfte der Aktivierungsenergie. Im Stoffübergangsbereich ist die Reaktionsgeschwindigkeit praktisch konstant, da der Diffusionskoeffizient nur schwach temperaturabhängig ist.

### 3 Aufgabenstellung

Als Testreaktion wird der katalytische Methanolzerfall an einem Mischkatalysator Zinkoxid/-Chromoxid verwendet.



Da die Reaktion nicht volumenkonstant ist, sondern unter Molzahlvermehrung abläuft, kann bei konstantem Reaktorvolumen an einem Manometer der Druck in Abhängigkeit von der Zeit verfolgt werden.

Die Druck-Zeit-Abhängigkeit soll bei den folgenden 10 verschiedenen Temperaturen gemessen werden: 280, 300, 320, 340, 360, 380, 400, 430, 460 °C.

Der Verlauf der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten als Funktion der Temperatur ist zu bestimmen. Weiterhin ist das Verhältnis der Aktivierungsenergien im Diffusionsbereich zum kinetischen Bereich zu berechnen und der Katalysatornutzungsgrad in Abhängigkeit von den Meßtemperaturen im Diffusionsbereich ist anzugeben.

Im Reaktor erfolgt der Stofftransport außerhalb des Katalysators - freien Gasraum - durch Thermosiphonwirkung.

### 4 Versuchsdurchführung

#### 4.1 Messung mit dem Kompressionsvakuummeter

Zur Kontrolle des Druckes in der vor und zwischen den Messungen zu evakuierenden Apparatur dient ein Kompressionsvakuummeter nach Kammerer. Das Vakuummeter wird mit der Apparatur zusammen ausgepumpt. Drucke über 1 mbar werden an dem eingebauten U-Rohr-Vakuummeter abgelesen. Bei richtiger Einregelung des U-Rohres zur Skala wird der vorhandene Druck von einem Schenkel angezeigt und kann direkt abgelesen werden (keine Differenzdruckablesung). Zur Messung niedriger Drucke wird der Kompressionsteil des Gerätes verwendet:

Handrad nach links drehen; hierdurch wird die Membranpumpe betätigt und das Quecksilber steigt in die Kugel.

Das Handrad so lange langsam weiter nach links drehen, bis das Quecksilber in der linken - neben der Kapillare liegenden - Kapillare in Höhe des oberen Striches der Skala steht. Der Druck kann dann an der Höhe der Quecksilbersäule in der anderen Kapillare auf der Skala unmittelbar in mbar abgelesen werden.

Nach der Messung muß das Quecksilber durch Rechtsdrehung des Handrades wieder zurückgepumpt werden.

Bei der Messung, insbesondere mit fabrikneuen Instrumenten, ist die Gasabgabe des Membranmaterials der Membranpumpe zu beachten. Diese Gasabgabe kann anfangs stark sein und eine Undichtigkeit des Gerätes vortäuschen. Die Druckmessung kann verfälscht werden, wenn beim Meßvorgang zufällig eine von dem Membranteil kommende Gasblase mitgeführt wird. In diesem Falle: Das Handrad so weit zurückdrehen, bis der Quecksilberspiegel etwas unterhalb der Abzweigung am Glasteil stehenbleibt (die Abzweigung muß offen sein). Nach ca. 30 Sekunden Meßvorgang durch Hochpumpen des Quecksilbers wiederholen. Der in der Kapillare angezeigte Druck ist nunmehr richtig. Es ist allgemein empfehlenswert, wenn viele Druckmessungen in zeitlich geringen Abständen ausgeführt werden sollen, das Quecksilber jeweils nur bis etwas unterhalb der Abzweigung abzusenken.

## 4.2 Allgemeine Hinweise

1. Während des Versuches ist eine Schutzbrille zu tragen
2. Der am Regler eingestellte Sollwert liegt um ca. 20 °C über der tatsächlichen Ofentemperatur. Der am Schreiber entnommene Spannungswert kann mit Hilfe einer  $U = f(T)$ -Tabelle (s. Abb. 6) in die tatsächliche Temperatur umgerechnet werden.
3. Der an der Membranmeßzelle entstehende Spannungswert kann wie folgt umgerechnet werden:  
 $100 \text{ mbar} = 200 \text{ mV}$   
Der Nullpunkt am Schreiber darf nicht verstellt werden!

## 4.3 Bedienung der Apparatur

1. Kühlwasser für Thermostat und Kreislaufrohr anstellen
2. Thermostat auf 20°C und die beiden Schreiber anstellen
3. Heizofen an, Regler auf  $T = 280 \text{ °C}$  (1. Wert einstellen).
4. Katalysatorrohr einbauen, (Schliff darf nur im unteren Drittel gefettet sein).
5. Flüssigen Stickstoff in Kühlfalle der Pumpe füllen, während des Versuches immer wieder nachfüllen
6. Alle Ventile bis ,auf V-Belüftung, V-Verdampfer und V-Pumpenbelüftung öffnen, Vakuumpumpe anstellen und die Apparatur evakuieren
7. Nach Einstellen der Druckkonstanz  $p < 0,5 \text{ mbar}$  ( $\approx 15 \text{ min}$ ), V-Pumpe schließen, V-Pumpenbelüftung öffnen und die Pumpe ausschalten. Die Druckkonstanz wird während eines Zeitraumes von 10 min. (später auch maximale Meßdauer) mittels Membranmeßzelle und Schreiber überprüft. Abweichung  $\Delta p < 0,5 \text{ mbar}$
8. Bei Vakuumdichtigkeit des Reaktionsraumes wird nun V-Vorrat, V-Ausgleich, V-Verbindung, V-Messung und V-Reaktion geschlossen, und V-Belüftung geöffnet.
9. Ca. 5 ml Methanol durch den Seitenstutzen in den Verdampfer bringen und mit fl. Stickstoff einfrieren, V-Verdampfer auf.
10. V-Belüftung, V-Pumpenbelüftung zu, Pumpe an, V-Pumpe auf und solange evakuieren, bis das Kompressionsmanometer  $p_{\text{Ges}} < 0,5 \text{ mbar}$  anzeigt, dann V-Pumpe und V-Verdampfer zu, V-Pumpenbelüftung auf und die Pumpe ausstellen.
11. Das Dewargefäß vom Verdampfer wegnehmen, mit Luft anblasen, dann mit Wasser anwärmen.
12. V-Verbindung, V-Vorrat, V-Verdampfer und V-Messung auf, bis der Druckmesser 65 mbar anzeigt. Dann *V-Verdampfer* und *V-Vorrat* schließen.
13. V-Ausgleich und dann V-Vorrat vorsichtig soweit öffnen, daß das Ausgleichsgefäß mit 35 mbar gefüllt wird. Danach *V-Vorrat* und V-Verbindung zu.
14. V-Reaktion langsam auf, bis sich ein Anfangsdruck von ca. 30 mbar eingestellt hat (1 - 2 sec), dann *V-Ausgleich* sofort zu. Dieses stellt den Meßbeginn  $t = 0$  dar. Der Schreiber der Membranmeßzelle wird solange verfolgt, bis der Manometerdruck von 30 mbar Anfangsdruck auf ca. 60 mbar gestiegen ist, höchstens jedoch ca. 10 min.
15. Den nächsten Temperaturwert am Regler einstellen (300, 320, 340, 360, 380, 400, 430, 460 °C).
16. V-Pumpenbelüftung zu, V-Pumpe, V-Verbindung, V-Ausgleich auf, die Pumpe anstellen und evakuieren, bis das Kompressionsmanometer  $p_{\text{Ges}} < 0,5 \text{ mbar}$  anzeigt. Dann V-Pumpe zu, V-Pumpenbelüftung auf und Pumpe aus.
17. Warten bis sich Temperaturkonstanz eingestellt hat. V-Pumpenbelüftung zu, V-Pumpe auf, die Pumpe anstellen und erneut evakuieren bis  $p_{\text{Ges}} < 0,5 \text{ mbar}$  ist. Dann V-Pumpe, V-Ausgleich und V-Reaktion zu, V-Pumpenbelüftung auf, Pumpe aus und wie ab 12 beschrieben weiter verfahren.
18. Nach dem Ende der letzten Messung wird die Apparatur belüftet, die elektrischen Geräte und das Kühlwasser abgestellt.

## 5 Auswertung

Aus der herzuleitenden Gleichung

$$p_{CH_3OH} = \frac{3p_0 - p}{2}$$

$p_{CH_3OH}$  = Partialdruck des Methanols zum Zeitpunkt t

p = Gesamtdruck im Reaktor zum Zeitpunkt t

$p_0$  = Anfangsdruck im Reaktor

$$P_{CH_3OH} = P_{CH_3OH}(t)$$

werden für die einzelnen Meßtemperaturen die einzelnen Funktionen berechnet. Aus diesen Gleichungen werden unter Annahme einer bestimmten Reaktionsordnung die entsprechenden Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten bestimmt und aus dem Verlauf die Aktivierungsenergien des kinetischen Bereichs und Diffusionsbereichs berechnet.

$$\ln k = f\left(\frac{1}{T}\right)$$

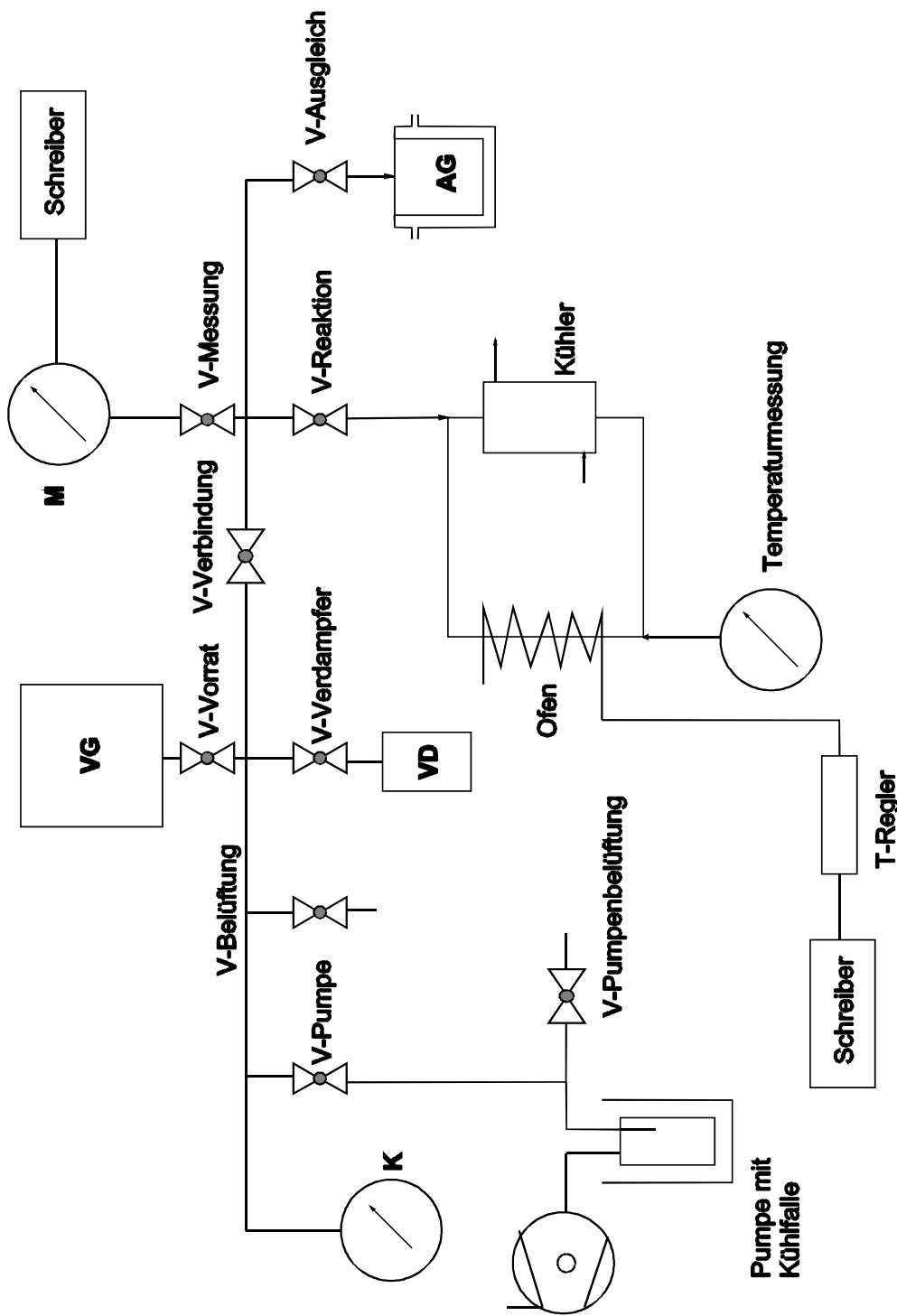
Durch lineare Extrapolation des Verlaufs der Funktion  $\ln k = f\left(\frac{1}{T}\right)$  im kinetischen Bereich auf den Diffusionsbereich lassen sich die k-Werte für die dort eingestellten Temperaturen ablesen, welche die Reaktion ohne Diffusionshemmung dort hätte. Hieraus läßt sich der Katalysatornutzungsgrad für die entsprechenden Meßtemperaturen bestimmen.

## 6 Literaturverzeichnis

1. Pattat - Kirchner           Praktikum der technischen Chemie
2. Brötz                        Grundriß der chemischen Reaktionstechnik
3. Fitzer - Fritz             Technische Chemie  
Eine Einführung in die chemische Reaktionstechnik
4. Denbigh, Turner         Einführung in die chemische Reaktionstechnik
5. Pippel, Ischl             Technisch chemisches Praktikum

## 7 Symbolverzeichnis

A	[cm <sup>2</sup> ]	Katalysatoroberfläche
$c_i$	[mol/cm <sup>3</sup> ]	Konzentration des Reaktanden i
$D_{eff}$	[cm <sup>2</sup> /sec]	effektiver Diffusionskoeffizient
$E_A$	[kJ/mol]	Aktivierungsenergie
$E_A'$	[kJ/mol]	scheinbare Aktivierungsenergie
$h_1$		Thielemodulus
k	[sec <sup>-1</sup> ]	Reaktionsgeschwindigkeitskonstante
$k_A$	[cm/sec]	Reaktionsgeschwindigkeitskonstante
$k_{A_0}, k_{A_0}'$	[sec <sup>-1</sup> ], [cm/sec]	Stoßfaktor
r	[cm]	Radius
R	[J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> ]	allgem. Gaskonstante
$R_0, R(x)$	[mol/cm <sup>3</sup> sec]	Reaktionsgeschwindigkeit
T	[K]	Temperatur
V	[cm <sup>3</sup> ]	Volumen
x	[cm]	Ortskoordinate
$\eta$		Katalysatornutzungsgrad



**Abb. 5:** Skizze der Meßapparatur  
 AG = Ausgleichsgefäß  
 M = Membranmeßzelle  
 VD = Verdampfer  
 K = Kompressionsmanometer  
 V = Ventil  
 VG = Vorratsgefäß

## 8 Anhang

Lösung der Differentialgleichung (6)

$$\frac{d^2 c_i}{dx^2} = \frac{2}{r} \cdot \frac{k_A}{D_{eff}} \cdot c_i(x) \quad (a)$$

Randbedingungen

$$x = L \quad \frac{dc_i}{dx} = 0 \quad (b)$$

$$x = 0 \quad c_i(x=0) = c_{i0} \quad (c)$$

**Exponentialansatz:**

$$c_i(x) = A e^{nx} \quad \frac{dc_i}{dx} = n \cdot A \cdot e^{nx} = 0$$

$$\frac{d^2 c_i}{dx^2} = n^2 \cdot A \cdot e^{nx} = 0 \quad (d)$$

$$n^2 \cdot A \cdot e^{nx} = \frac{2}{r} \frac{k_A}{D_{eff}} \cdot A \cdot e^{nx} \quad (e)$$

$$n_{1/2} = \pm \sqrt{\frac{2}{r} \frac{k_A}{D_{eff}}} = \pm \frac{h}{L} \quad (f)$$

Einsetzen von (d) in (a) liefert:

Dann lautet die allgemeine Lösung der Differentialgleichung:

$$c_i(x) = A_1 \cdot e^{n_1 x} + A_2 \cdot e^{n_2 x} \quad (g)$$

$$= A_1 \cdot e^{\frac{h}{L} x} + A_2 \cdot e^{-\frac{h}{L} x} \quad (h)$$

Mit der Randbedingung (c) ergibt sich

$$c_i(x=0) = A_1 + A_2 = c_{i0} \quad (i)$$

Aus der Randbedingung (b) erhält man mit (h)

$$\frac{dc_i}{dx} = A_1 \cdot \frac{h}{L} \cdot e^{\frac{h}{L} x} + A_2 \cdot e^{-\frac{h}{L} x} = 0 \quad (j)$$

$$(c_{i0} - A_2) \frac{h}{L} \cdot e^{\frac{h}{L} x} + A_2 \cdot e^{-\frac{h}{L} x} = 0 \quad (k)$$

$$A_2 = c_{i0} \frac{e^h}{e^h + e^{-h}} \quad (l)$$

Einsetzen in die allgemeine Lösung (h) ergibt

$$c_i(x) = c_{i0} \left( 1 - \frac{e^h}{e^h + e^{-h}} \right) \cdot e^{\frac{h}{L} x} + c_{i0} \frac{e^h}{e^h + e^{-h}} \cdot e^{-\frac{h}{L} x} \quad (m)$$

$$c_i(x) = c_{i0} \frac{e^{-h(1-\frac{x}{L})} + e^{h(1-\frac{x}{L})}}{e^h + e^{-h}} \quad (n)$$

$$\text{Mit } \cosh a = \frac{e^a + e^{-a}}{2}$$

$$c_i(x) = c_{i0} \frac{\cosh \left( h \left( 1 - \frac{x}{L} \right) \right)}{\cosh h} \quad (o)$$

## 9 Sicherheitshinweise

### flüssiger Stickstoff

Während des Abfüllens von fl. Stickstoff ist unbedingt eine Schutzbekleidung (z.B. Kittel) sowie eine Schutzbrille und die speziellen Schutzhandschuhe zu tragen. Ferner ist es untersagt, Metallteile wie Ringe, Uhren usw. während des Abfüllens von fl. Stickstoff zu tragen, damit eventuell auf die Hände gelangter Stickstoff nicht zu Frostbeulen führt.

### Katalysator

Bei dem Katalysator handelt es sich um ein Gemisch aus Cr(III)-Oxid, Cr(IV)-Oxid und Zn-Oxid. Da es sich hier um canzerogene Stoffe der Gefahrstoffverordnung handelt, ist besondere Vorsicht geboten und ein Berühren mit der Haut unerlässlich. Beim Wechsel des Katalysators sollten daher Handschuhe getragen werden.

### 9.1 Sicherheitshinweise zum Umgang mit Vakuumapparaturen:

Jede Glasapparatur, die unter Vakuum steht, ist potentiell implosionsgefährdet. Darum empfiehlt sich große Vorsicht

1. beim Herstellen von Unterdruck in Glasgefäßen (Evakuieren).
2. bei Versuchen mit Kondensation des Dampfes.
3. bei Springbrunnenversuchen

#### *besondere Hinweise:*

- keine dünnwandigen Glasgefäße mit ebenem Boden verwenden. Erlenmeyer-, Meß- und andere Stehkolben sowie beschädigte Kolben halten z.T. wegen ihrer geometrischen Form dem Außendruck nicht stand.
- Vor dem Entspannen der Apparatur nach der Vakuumsdestillation den Destillationskolben erst abkühlen lassen. Die eingeleitete Luft kann mit den Dämpfen des Destillates ein explosives Gemisch bilden, das sich an der heißen Kolbenwand entzündet und die ganze Apparatur in die Luft fliegen läßt.
- Bei Vakkumapparaturen keinen Quarzsand benutzen. Flußsand kann verwendet werden. Die Körner von Flußsand sind abgerundet und können den Glaskolben nicht anritzen.

Thermoflaschen und Dewargefäße können implodieren.

- Vorsicht bei Gefäßen ohne Mantel!
- Gefäße nicht einspannen, nicht stoßen! Besonders empfindlich ist der obere Rand.
- Tiefgekühlte Flüssigkeiten (z.B. flüssige Luft) darf nur in kleinen Portionen unter Umschütteln eingetragen werden (Schutzbrille, Schutzscheibe).

- Vakkumexsikatoren dürfen auf keinen Fall transportiert werden, wenn im Inneren noch Vakuum herrscht. Ist das nicht möglich, muß der Exsikator in einem Behälter (Plastikeimer, Holzkiste) getragen werden.

## 9.2 Hinweise zu den verwendeten Chemikalien

### CHROM(III)-OXID (Katalysatorbestandteil)

(CAS-)Registry: 1303-33-9

Name: CHROM(III)-OXID

Synonyme: CHROMGRUEN CHROMOXID

Summenformel: Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Molmasse: 151,99

Schmelzpunkt (°C): 2435

MAK mg/m<sup>3</sup>: 6

### ZINKOXID (Katalysatorbestandteil)

(CAS-)Registry: 1314-13-2

Name: ZINKOXID

Synonyme: ZINKWEISS

Summenformel: OZn

Molmasse: 81,37

Schmelzpunkt (°C): 1970

WGK: 0 - im allgemeinen nicht wassergefährdender Stoff

#### Entsorgung:

Entsorgungsrichtlinien: Schwermetallhaltige Lösungen und Feststoffe:

Sammelgefäß E.

Gefäß E: Giftige anorganische Rückstände sowie Schwermetall-Salze und ihre Lösungen in fest verschlossener bruchsicherer Verpackung mit deutlich sichtbarer und haltbarer Kennzeichnung.

Beachten Sie die an Ihrem Institut gültigen Entsorgungsregelungen!

### STICKSTOFF

(CAS-)Registry: 7727-37-9

Name: STICKSTOFF

Summenformel: N<sub>2</sub>

Molmasse: 28,01

Siedepunkt (°C): -195

Schmelzpunkt (°C): -210

WGK: 0

GGVE: 2/1a

UN-Nummer: 1066

Quelle: Sicherheitsdatenbank der TU Berlin

T [grad C]	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90
			Spannung [mV]							
0	0,00	0,52	1,05	1,58	2,11	2,65	3,19	3,73	4,27	4,82
100	5,37	5,92	6,47	7,03	7,59	8,15	8,71	9,27	9,83	10,39
200	10,95	11,51	12,07	12,63	13,19	13,75	14,31	14,88	15,44	16,00
300	16,56	17,12	17,68	18,24	18,80	19,36	19,92	20,48	21,04	21,60
400	22,16	22,72	23,29	23,86	24,43	25,00	25,57	16,14	26,71	27,28

Abb. 6: Temperatur-Spannungstabelle für das Thermoelement Eisen-Konstantan

Universität Paderborn Department Chemie	<b>Betriebsanweisung</b> gem § 20 GefStoffV § 3 VAWS	
Arbeitsbereich: <b>Halle NW</b>	Arbeitsplatz: Tätigkeit:	<b>Praktikum Methanolzerfall Versuchsdurchführung</b>

### Gefahrstoffbezeichnung

**QUECKSILBER (Hg)**  
(CAS-)Registry: 7439-97-6

### Gefahren für Mensch und Umwelt

**Pack-Kategorie:** A

**WGK:** 3 - stark wassergefährdender Stoff

**MAK mg/m<sup>3</sup>:** 0.1

**MAK ml/m<sup>3</sup>:** 0.01

**Gefahrenhinweise:** T - Giftig

**R-Sätze: 23-33:**

23 Giftig beim Einatmen.

33 Gefahr kumulativer Wirkungen.

**S-Sätze: 7-44:**

Behälter dicht geschlossen halten.

44 Bei Unwohlsein ärztlichen Rat einholen (wenn möglich dieses Etikett vorzeigen).

### Schutzmaßnahmen und Verhaltensregeln

Im gesamten Arbeitsbereich sind Schutzbrille und Arbeitskittel zu tragen. Schutzhandschuhe sind zu tragen, wenn Hautkontakt nicht ausgeschlossen werden kann. Feuer, Rauchen und offenes Licht sind verboten.

### Verhalten im Gefahrfall

Bei auftretenden Leckagen sind die ausgetretenen Stoffe mit geeignetem Bindemittel aufzunehmen und der Entsorgung zuzuführen. Dabei sind geeignete Schutzkleidung und Atemschutzgerät zu tragen. Bei Eindringen organischer Chemikalien in das Kanalnetz oder in das Erdreich sind die Untere Wasserbehörde und die Polizei oder die Feuerwehr zu benachrichtigen.

Im Brandfall sind Entstehungsbrände mit den vorhandenen tragbaren Feuerlöschern zu bekämpfen. **ACHTUNG ! MIT WASSER LÖSCHEN VERBOTEN !** Weiterhin ist nach dem "Alarmplan bei Brand- und Explosionsgefahr der Uni Paderborn" zu verfahren.

### Erste Hilfe

Bei Berührung mit der Haut sofort gründlich mit Wasser und Seife waschen und einen Arzt aufsuchen. Bei Kontakt mit den Augen mit viel Wasser spülen und einen Augenarzt aufsuchen. Beschmutzte und getränkte Kleidung sofort ausziehen. In jedem Fall ist der Betriebsleiter und ein ausgebildeter Ersthelfer zu informieren.

### Überwachung und sachgerechte Entsorgung

Entsorgungsrichtlinien: Anorganische Quecksilber-Rückstände:

Quecksilber und anorganische Quecksilbersalz-Rückstände.

Alle im Betriebsbereich anfallenden "besonders überwachungsbedürftigen Abfälle" werden zur sachgerechten Entsorgung dem Sonderabfallzwischenlager der Uni Paderborn übergeben. Das Lagerpersonal überwacht täglich den Arbeitsablauf und meldet Unregelmäßigkeiten sofort dem Betriebsleiter.

Notruf: 112	Betriebsleiter: Prof. Dr.-Ing. H.-J. Warnecke, Raum: NW 1.711 Tel.: 60-3613	Ersthelfer: Thomas Arens, . 30 43 Dietrich Heinrichs, . 35 61
-------------	--	---

Universität Paderborn Department Chemie	<b>Betriebsanweisung</b> gem § 20 GefStoffV § 3 VAwS	
Arbeitsbereich: <b>Halle NW</b>	Arbeitsplatz: Tätigkeit:	<b>Praktikum Methanolzerfall</b> <b>Versuchsdurchführung</b>

### Gefahrstoffbezeichnung

**METHANOL (CH<sub>4</sub>O)**  
Synonyme: METHYLALKOHOL  
(CAS-)Registry: 67-56-1

### Gefahren für Mensch und Umwelt

<b>Pack-Kategorie:</b> A	<b>Flammpunkt (°C):</b> 11
<b>WGK:</b> 1 - schwach wassergefährdender Stoff	<b>VbF:</b> B
<b>MAK mg/m<sup>3</sup>:</b> 260	<b>MAK ml/m<sup>3</sup>:</b> 200
<b>fruchtschädigender Stoff:</b> D	<b>Hautresorption:</b> Ja
<b>Gefahrenhinweise:</b> T - Giftig, F - Leichtentzündlich	
<b>R-Sätze: 11-23/25:</b>	
11 Leichtentzündlich.	
23/25 Giftig beim Einatmen und Verschlucken.	
<b>S-Sätze: 2-7-16-24:</b>	
16 Darf nicht in die Hände von Kindern gelangen.	
24 Behälter dicht geschlossen halten.	
16 Von Zündquellen fernhalten - Nicht rauchen.	
24 Berührung mit der Haut vermeiden.	

### Schutzmaßnahmen und Verhaltensregeln

Im gesamten Arbeitsbereich sind Schutzbrille und Arbeitskittel zu tragen. Schutzhandschuhe sind zu tragen, wenn Hautkontakt nicht ausgeschlossen werden kann.  
Feuer, Rauchen und offenes Licht sind verboten.

### Verhalten im Gefahrfall

Bei auftretenden Leckagen sind die ausgetretenen Stoffe mit geeignetem Bindemittel aufzunehmen und der Entsorgung zuzuführen. Dabei sind geeignete Schutzkleidung und Atemschutzgerät zu tragen. Bei Eindringen organischer Chemikalien in das Kanalnetz oder in das Erdreich sind die Untere Wasserbehörde und die Polizei oder die Feuerwehr zu benachrichtigen.  
Im Brandfall sind Entstehungsbrände mit den vorhandenen tragbaren Feuerlöschern zu bekämpfen.  
**ACHTUNG ! MIT WASSER LÖSCHEN VERBOTEN !** Weiterhin ist nach dem "Alarmplan bei Brand- und Explosionsgefahr der Uni Paderborn" zu verfahren.

### Erste Hilfe

Bei Berührung mit der Haut sofort gründlich mit Wasser und Seife waschen und einen Arzt aufsuchen. Bei Kontakt mit den Augen mit viel Wasser spülen und einen Augenarzt aufsuchen. Beschmutzte und getränkte Kleidung sofort ausziehen.  
In jedem Fall ist der Betriebsleiter und ein ausgebildeter Ersthelfer zu informieren.

### Überwachung und sachgerechte Entsorgung

Entsorgungsrichtlinien: Organische halogenfreie Lösungsmittel:  
Organische Lösungsmittel und Lösungen organischer Stoffe, die keine Halogene enthalten.  
Alle im Betriebsbereich anfallenden "besonders überwachungsbedürftigen Abfälle" werden zur sachgerechten Entsorgung dem Sonderabfallzwischenlager der Uni Paderborn übergeben. Das Lagerpersonal überwacht täglich den Arbeitsablauf und meldet Unregelmäßigkeiten sofort dem Betriebsleiter.

Notruf: 112	Betriebsleiter: Prof. Dr.-Ing. H.-J. Warnecke, Raum: NW 1.711 Tel.: 60-3613	Ersthelfer: Thomas Arens, 30 43 Dietrich Heinrichs, 35 61
-------------	--	---

Universität Paderborn Department Chemie	<b>Betriebsanweisung</b> gem § 20 GefStoffV § 3 VAWS	
Arbeitsbereich: <b>Halle NW</b>	Arbeitsplatz: Tätigkeit:	<b>Praktikum Methanolzerfall Versuchsdurchführung</b>

### Gefahrstoffbezeichnung

**CHROM(III)-OXID (Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)**  
Synonyme: CHROMGRUEN CHROMOXID  
(CAS-)Registry: 1303-33-9

### Gefahren für Mensch und Umwelt

MAK mg/m<sup>3</sup>: 6

### Schutzmaßnahmen und Verhaltensregeln

Im gesamten Arbeitsbereich sind Schutzbrille und Arbeitskittel zu tragen. Schutzhandschuhe sind zu tragen, wenn Hautkontakt nicht ausgeschlossen werden kann.  
Feuer, Rauchen und offenes Licht sind verboten.

### Verhalten im Gefahrfall

Bei auftretenden Leckagen sind die ausgetretenen Stoffe mit geeignetem Bindemittel aufzunehmen und der Entsorgung zuzuführen. Dabei sind geeignete Schutzkleidung und Atemschutzgerät zu tragen. Bei Eindringen organischer Chemikalien in das Kanalnetz oder in das Erdreich sind die Untere Wasserbehörde und die Polizei oder die Feuerwehr zu benachrichtigen.

Im Brandfall sind Entstehungsbrände mit den vorhandenen tragbaren Feuerlöschern zu bekämpfen. **ACHTUNG ! MIT WASSER LÖSCHEN VERBOTEN !** Weiterhin ist nach dem "Alarmplan bei Brand- und Explosionsgefahr der Uni-GH-Paderborn" zu verfahren.

### Erste Hilfe

Bei Berührung mit der Haut sofort gründlich mit Wasser und Seife waschen und einen Arzt aufsuchen. Bei Kontakt mit den Augen mit viel Wasser spülen und einen Augenarzt aufsuchen. Beschmutzte und getränkte Kleidung sofort ausziehen.  
In jedem Fall ist der Betriebsleiter und ein ausgebildeter Ersthelfer zu informieren.

### Überwachung und sachgerechte Entsorgung

Alle im Betriebsbereich anfallenden "besonders überwachungsbedürftigen Abfälle" werden zur sachgerechten Entsorgung dem Sonderabfallzwischenlager der Uni-GH-Paderborn übergeben. Das Lagerpersonal überwacht täglich den Arbeitsablauf und meldet Unregelmäßigkeiten sofort dem Betriebsleiter.

Notruf: 112	Betriebsleiter: Prof. Dr.-Ing. H.-J. Warnecke, Raum: NW 1.711 Tel. : 60-3613	Ersthelfer: Thomas Arens, . 30 43 Dietrich Heinrichs, . 35 61
-------------	---	---

Universität Paderborn Department Chemie	<b>Betriebsanweisung</b> gem § 20 GefStoffV § 3 VAWS	
Arbeitsbereich: <b>Halle NW</b>	Arbeitsplatz: Tätigkeit:	<b>Praktikum Methanolzerfall Versuchsdurchführung</b>

### Gefahrstoffbezeichnung

#### **CHROM(VI)-OXID (CrO3)**

Synonyme: CHROMSAEUREANHYDRID CHROMTRIOXID  
(CAS-)Registry: 1333-ß2-0

### Gefahren für Mensch und Umwelt

**WGK:** 3 - stark wassergefährdender Stoff

**Gefahrenhinweise:** T - Giftig, O - Brandfördernd

**krebserregend:** Ja

**R-Sätze: 45-ß-25-35-43:**

- 45 Kann Krebs erzeugen.  
Feuerefahr bei Berührung mit brennbaren Stoffen.
- 25 Giftig beim Verschlucken.
- 35 Verursacht schwere Verätzungen.
- 43 Sensibilisierung durch Hautkontakt möglich.

**S-Sätze: 53-2ß.1-44:**

- 53 Exposition vermeiden - vor Gebrauch besondere Anweisungen einholen.
- 2ß.1 Bei Berührung mit der Haut sofort abwaschen mit viel Wasser.
- 44 Bei Unwohlsein ärztlichen Rat einholen (wenn möglich dieses Etikett vorzeigen).

### Schutzmaßnahmen und Verhaltensregeln

Im gesamten Arbeitsbereich sind Schutzbrille und Arbeitskittel zu tragen. Schutzhandschuhe sind zu tragen, wenn Hautkontakt nicht ausgeschlossen werden kann.  
Feuer, Rauchen und offenes Licht sind verboten.

### Verhalten im Gefahrfall

Bei auftretenden Leckagen sind die ausgetretenen Stoffe mit geeignetem Bindemittel aufzunehmen und der Entsorgung zuzuführen. Dabei sind geeignete Schutzkleidung und Atemschutzgerät zu tragen. Bei Eindringen organischer Chemikalien in das Kanalnetz oder in das Erdreich sind die Untere Wasserbehörde und die Polizei oder die Feuerwehr zu benachrichtigen.  
Im Brandfall sind Entstehungsbrände mit den vorhandenen tragbaren Feuerlöschern zu bekämpfen.  
**ACHTUNG ! MIT WASSER LÖSCHEN VERBOTEN !** Weiterhin ist nach dem "Alarmplan bei Brand- und Explosionsgefahr der Uni Paderborn" zu verfahren.

### Erste Hilfe

Bei Berührung mit der Haut sofort gründlich mit Wasser und Seife waschen und einen Arzt aufsuchen. Bei Kontakt mit den Augen mit viel Wasser spülen und einen Augenarzt aufsuchen. Beschmutzte und getränkte Kleidung sofort ausziehen.  
In jedem Fall ist der Betriebsleiter und ein ausgebildeter Ersthelfer zu informieren.

### Überwachung und sachgerechte Entsorgung

Entsorgungsrichtlinien: Schwermetallhaltige Lösungen und Feststoffe:  
Giftige anorganische Rückstände sowie Schwermetall-Salze und ihre Lösungen in fest verschlossener bruchsicherer Verpackung mit deutlich sichtbarer und haltbarer Kennzeichnung.  
Alle im Betriebsbereich anfallenden "besonders überwachungsbedürftigen Abfälle" werden zur sachgerechten Entsorgung dem Sonderabfallzwischenlager der Uni Paderborn übergeben. Das Lagerpersonal überwacht täglich den Arbeitsablauf und meldet Unregelmäßigkeiten sofort dem Betriebsleiter.

Notruf: 112	Betriebsleiter: Prof. Dr.-Ing. H.-J. Warnecke, Raum: NW 1.711 Tel.: 60-3613	Ersthelfer: Thomas Arens, . 30 43 Dietrich Heinrichs, . 35 61
-------------	--	---