

Kohlenmonoxid aus Ethanal, CH₃-CHO

Peter Bützer

Chemiker haben viele nette Reaktionen!

Inhalt

1	Einleitung/Theorie	1
2	Aufgabenstellung.....	2
2.1	Beobachtungen/Messungen, Datenbasis	2
2.2	Reaktionsgleichungen/Berechnungen.....	2
2.3	Folgerungen	3
3	Lösung.....	3
4	Simulation.....	3
4.1	Simulationsdiagramm (Typ 1)	3
4.2	Zeitdiagramm	4
4.3	Dokumentation (Gleichungen, Parameter)	4
4.4	Vergleich von Messung und Simulation	5
5	Interpretation	5
6	Folgerung	6
6.1	Simulation der Reaktion mit der RGT-Regel	7
6.2	Dokumentation (Gleichungen, Parameter)	7

1 Einleitung/Theorie

Herstellung von Kohlenmonoxid (CO) aus Ethanal/ Acetaldehyd (CH₃CHO) durch Pyrolyse.

Unter **Pyrolyse**¹ versteht man die thermische Zersetzung von chemischen Verbindungen. Die chemischen Reaktionen bei hohen Temperaturen gehen meistens mit dem Bruch von chemischen Bindungen der beteiligten Substanzen einher, man spricht dann von Hochtemperaturchemie. Dabei werden, wie dieses Beispiel zeigt, aus kompliziert aufgebauten Verbindungen nur kleinere und meist einfacher gebaute Moleküle gebildet. Die Pyrolyse spielt bei allen Verbrennungen mit Sauerstoffunterschuss (Sauerstoffmangel) eine wichtige Rolle, so auch bei den **Kehrichtverbrennungsanlagen**.



Abbildung 1: Kehrichtverbrennungsanlage

¹ Pyrolyse stammt von griechisch pyr als Feuer und lysis als Auflösung.

2 Aufgabenstellung

Der Verlauf des gemessenen Druckes einer Pyrolyse von Ethanal (Acetaldehyd, $\text{CH}_3\text{-CHO}$) ist mit einem Modell, einer Simulation nachzubilden.

2.1 Beobachtungen/Messungen, Datenbasis

Folgende Werte wurden experimentell bei 518 °C bestimmt²:

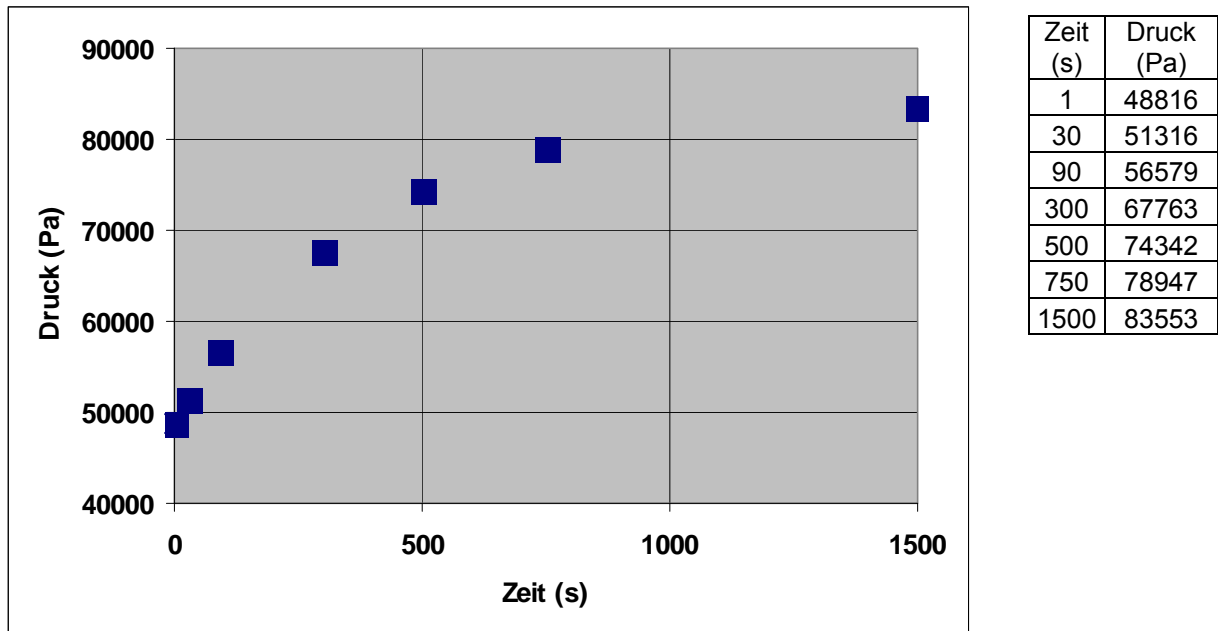


Abbildung 2: Pyrolysedruck in Funktion der Zeit

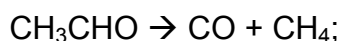
Die Pyrolyse von Acetaldehyd wurde in einem Bereich von 700K bis 1000K untersucht. Folgende Geschwindigkeitskonstanten k_p konnten ermittelt werden:

Tabelle 1: Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit der Pyrolyse von der Temperatur (Messungen)

T [K]	700	730	760	790	810	840	910	1000
k_p [mol/l·s]	0.011	0.035	0.105	0.343	0.789	2.17	20	145

Man bestimme die Aktivierungsenergie dieser Reaktion.

2.2 Reaktionsgleichungen/Berechnungen



Das Kohlenmonoxid, CO , kann dann mit Sauerstoff zu CO_2 verbrannt werden.

² Stevens B., Chemical Kinetics, Chapman & Hall Ltd., London, 1961, 12

2.3 Folgerungen

Aus einem Molekül Ethanal bilden sich 2 Moleküle. Das Gasvolumen nimmt daher zu. In dem verwendeten, geschlossenen Gefäss steigt der Druck proportional zur Gasmenge (allg. Gasgleichung: $p \cdot V = n \cdot R \cdot T \rightarrow p_1/n_1 = p_2/n_2$).

Pyrolysereaktionen laufen in vielfältigster Weise bei Verbrennungen und Bränden ab. Dabei bilden sich viele verschiedene Stoffe, oft auch toxische, wie hier das CO.

3 Lösung

Die Messdaten zeigen den Druckverlauf in Funktion der Zeit. Der Druck ist eine intensive Grösse, die Simulation verlangt als Level jedoch eine extensive Grösse. Wenn man das **Volumen V des Systems jedoch konstant** lässt, dann gilt $p_1/n_1 = p_2/n_2$ welches aussagt, dass der Druck der Gasmenge proportional ist. Für den Druck p_2 ist dann: $p_2 = p_1 \cdot n_2/n_1$. Der Anfangsdruck ist $p_1 = 43000$ Pa, die Druckzunahme muss mindestens $\Delta p = 83553 - 48816 = 43737$ Pa sein.

Die Reaktionsgeschwindigkeits-Konstante k_p kann durch Anpassung der Simulation an die Messdaten ermittelt werden.

4 Simulation

Annahmen:

Die Pyrolyse ist nur abhängig von der Konzentration von Acetaldehyd.

Die Reaktionsmechanismen bleibe über den ganzen Temperaturbereich gleich.

4.1 Simulationsdiagramm³ (Typ 1)⁴

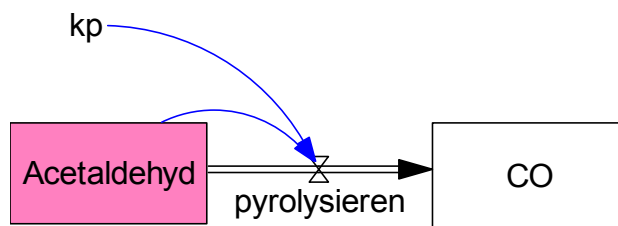


Abbildung 3: Einfaches Simulationsdiagramm der Pyrolyse von Acetaldehyd

³ VENSIM® (2006): Ventana Systems, Inc., Simulationssoftware Vensim PLE.-
<http://www.vensim.com/venple.html>, 2007-02-06.

⁴ Bützer Peter, Roth Markus, Die Zeit im Griff, Systemdynamik in Chemie und Biochemie, verlag pestalozzianum, Zürich 2006, 37ff

4.2 Zeitdiagramm

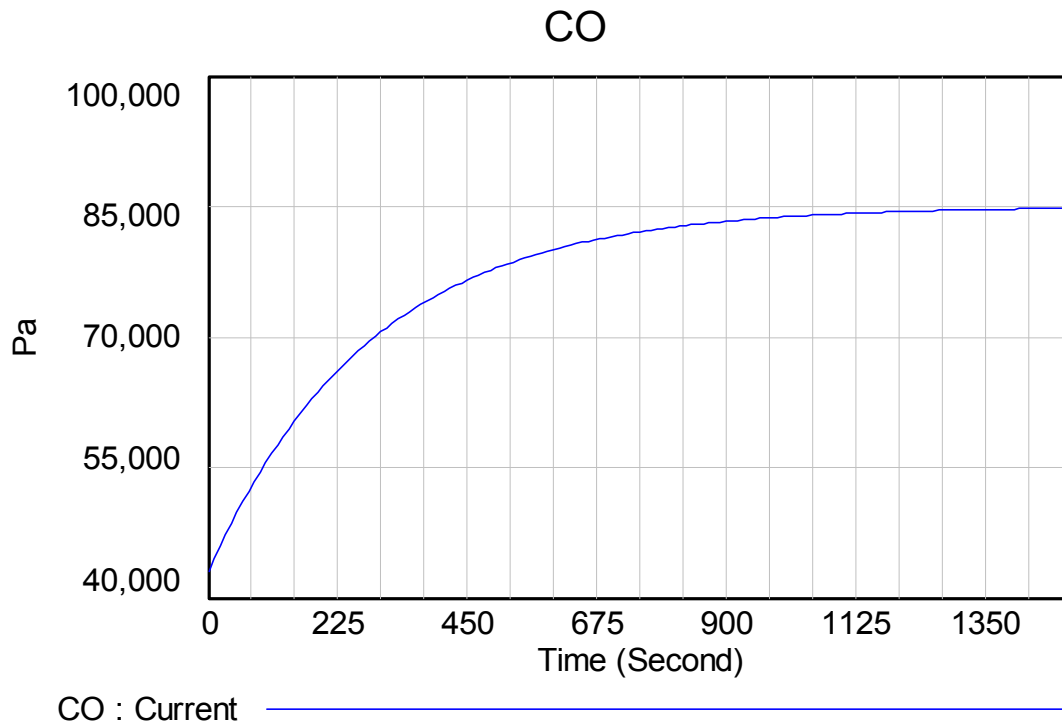


Abbildung 4: Zeitdiagramm der Pyrolyse von Acetaldehyd

4.3 Dokumentation (Gleichungen, Parameter)

- (1) Acetaldehyd= INTEG (-Pyrolyse, 42000)
Units: Pa [0,?]
- (2) CO= INTEG (Pyrolyse, 43000)
Units: Pa [0,?]
- (3) FINAL TIME = 1500
Units: Second
The final time for the simulation.
- (4) INITIAL TIME = 0
Units: Second
The initial time for the simulation.
- (5) $k_p = 0.0035$ (Anpassung, bis die Kurve gut angepasst ist)
Units: 1/Second [0,?]
- (6) Pyrolyse= $k_p \cdot \text{Acetaldehyd}$ (Reaktionsgeschwindigkeit)
Units: Pa/Second [0,?]
Es werden umso mehr Moleküle pyrolysiert, je grösser deren Konzentration ist. Die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante ist im Wesentlichen durch die Reaktivität der Teilchen und die Temperatur bestimmt.
- (7) SAVEPER = TIME STEP
Units: Second [0,?]
The frequency with which output is stored.
- (8) TIME STEP = 10
Units: Second [0,?]
The time step for the simulation.

4.4 Vergleich von Messung und Simulation

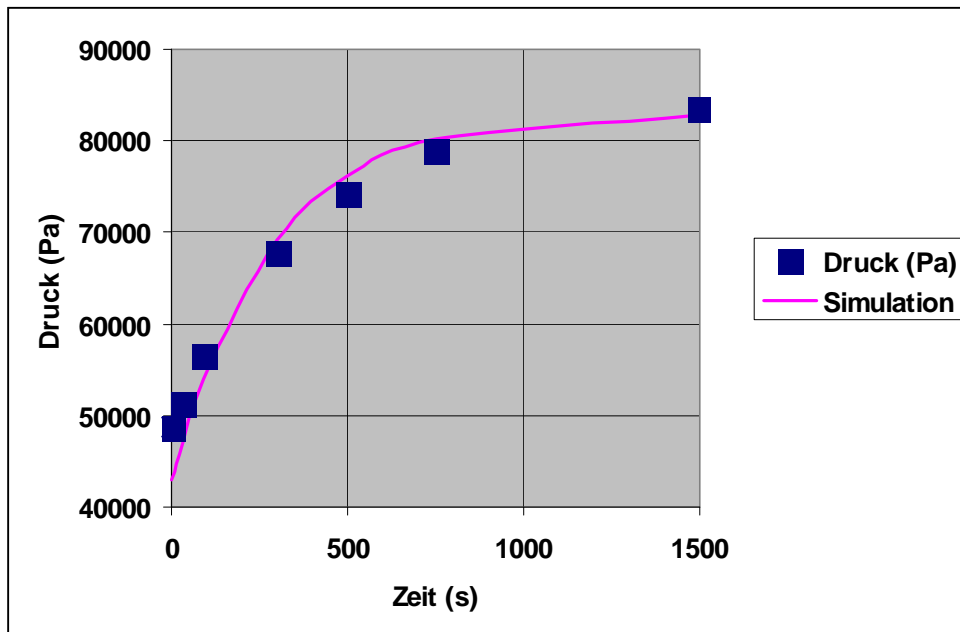


Abbildung 5: Vergleich von Messungen und Simulation

5 Interpretation

Das Modell dieser Pyrolysereaktion ist einfach und leicht verständlich, obwohl die chemischen Einzelreaktionen höchst komplex sind (vier Folgereaktionen⁵). Die Reaktion kann als Reaktion 1. Ordnung beschrieben werden, bei welcher die Reaktionsgeschwindigkeit von der Konzentration von Ethanal abhängig ist. Die Reaktionsgeschwindigkeits-Konstante der Reaktion kann mit der Simulation ermittelt werden, sie ist $k = 0.0035 \text{ 1/s}$, damit ist die Halbwertszeit von Ethanal $t_{1/2} = 198 \text{ Sekunden}$.

Die Aktivierungsenergie kann mit einem erweiterten Arrhenius-Plot bestimmt werden, bei welchem als x-Achse $1000/(R \times T)$ aufgetragen wird. Damit ist der negative Wert der Steigung der Geraden die Aktivierungsenergie in kJ/mol.

⁵ Rice-Herzfeld-Mechanismen

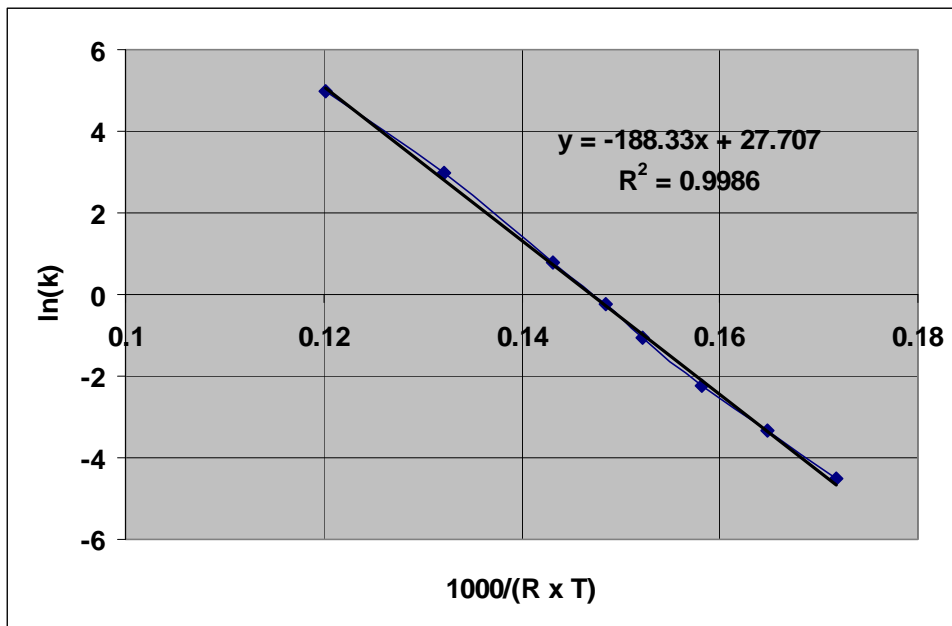


Abbildung 6: Modifizierter Arrhenius-Plot um die Aktivierungsenergie der Reaktion zu bestimmen.

Die Ausgleichsgerade liegt, wie die Korrelation zeigt, sehr gut auf den Messwerten.

6 Folgerung

Die Aktivierungsenergie beträgt 188 kJ/mol. Das ist ein sehr hoher Wert, ist er doch in der Größenordnung der mittleren Bindungsenthalpie für eine Si-Si-Bindung.

Tabelle 2: Reaktionsgeschwindigkeit in Funktion der Temperatur. Messungen und Abschätzungen mit der RGT-Regel

T [K]	700	730	760	790	810	840	910	1000
kp [mol/l·s]	0.011	0.035	0.105	0.343	0.789	2.17	20	145
Mit RGT abgeschätzt	0.011	0.030	0.096	0.288	0.672	2.17	22.9	413

Die RGT-Regel ist bei diesen hohen Temperaturen mit einem Faktor (Q10) von ca. 1.4 nicht schlecht erfüllt – Ausnahme bildet die höchste Temperatur von 1000K. Das bestätigt einmal mehr die Einschränkung der RGT-Regel auf nicht zu grosse Temperaturbereiche.

Der Grund für diese Einschränkung ist in der Tatsache zu finden, dass die Aktivierungsenergie selbst temperaturabhängig ist.

Bei der Pyrolyse ist zudem zu erwarten, dass die Reaktionsmechanismen nicht über den ganzen Temperaturbereich gleich bleiben.

6.1 Simulation der Reaktion mit der RGT-Regel

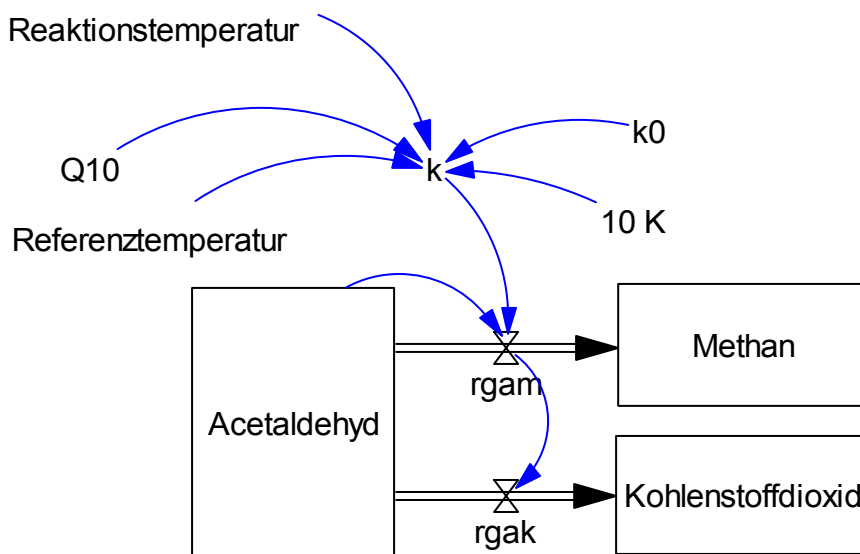


Abbildung 7: Simulationsdiagramm der Pyrolyse mit der RGT-Regel

6.2 Dokumentation (Gleichungen, Parameter)

- (01) $10\text{ K} = 10 \cdot 1$
Units: K
- (02) Acetaldehyd = INTEG (-rgak-rgam, 1)
Units: mol
- (03) FINAL TIME = 120
Units: Second
The final time for the simulation.
- (04) INITIAL TIME = 0
Units: Second
The initial time for the simulation.
- (05) $k = k_0 \cdot ((\text{Reaktionstemperatur} - \text{Referenztemperatur}) / 10\text{ K})^{Q_{10}}$
Units: 1/Second
- (06) $k_0 = 0.011 \cdot 1$
Units: 1/Second
- (07) Kohlenstoffdioxid = INTEG (rgak, 0)
Units: mol
- (08) Methan = INTEG (rgam, 0)
Units: mol
- (09) $Q_{10} = 1.4$
Units: Dmnl
- (10) Reaktionstemperatur = 700
Units: K [700,1000]
- (11) Referenztemperatur = $690 \cdot 1$
Units: K
- (12) $rg_{ak} = rg_{am}$
Units: mol/Second
- (13) $rg_{am} = k \cdot \text{Acetaldehyd} / 2$
Units: mol/Second

- (14) SAVEPER = TIME STEP
Units: Second [0,?]
The frequency with which output is stored.
- (15) TIME STEP = 0.1
Units: Second [0,?]
The time step for the simulation.