



Grundpraktikum Verfahrenstechnik

WS 2007/2008

Chemische Reaktionstechnik

Betreuer: Imad Moussallem



Inhaltsverzeichnis

1 Ziel und Inhalt des Versuchs	3
2 Grundlagen	3
2.1 Stöchiometrie	3
2.2 Kinetik	4
2.3 Temperaturabhängigkeit	6
2.4 Verweilzeitverhalten, Hydrodynamik	7
2.5 Durchmischung	9
2.6 Zuordnungsmethode nach Schönemann und Hofmann	10
2.7 Meßprinzip	11
3 Versuchsdurchführung	13
3.1 Diskontinuierlicher Versuch	13
3.2 Kontinuierliche Versuche	14
3.3 Umsatzbestimmung	16
4 Aufgabenstellung	16
5 Auswertung	17
5.1 Leitfähigkeit	17
5.2 Ermittlung der kinetischen Parameter	18
5.3 Verweilzeit	19
5.4 Experimentelle Umsatzgrade	20
5.5 Abschätzung der Umsätze nach der Zuordnungsmethode	20
5.6 Berechnung der theoretische Umsatzgrade	20
5.6.1 Idealer Rührkessel	21
5.6.2 Ideales Strömungsrohr	21
5.6.3 Ideale Rührkesselkaskade	22
6 Symbolverzeichnis	23
7 Literatur	25
8 Vorbereitung, Themenkatalog für die Kolloquien	26

1 Ziel und Inhalt des Versuchs

Das Ziel reaktionstechnischer Untersuchungen ist die optimale Auslegung chemischer Reaktoren. Dabei sind vor allem thermodynamische, kinetische und hydrodynamische Einflussgrößen zu berücksichtigen, die Randbedingungen für die realen Reaktoren liefern. Auf dieser Grundlage müssen Faktoren wie Werkstofffragen, Kostenaspekte oder Umweltgesichtspunkte u.v.m. eingearbeitet werden. Ziel dieses Versuchs ist es, den Zusammenhang von chemischer Reaktion und Hydrodynamik in Reaktoren zu demonstrieren und anhand einfacher Beispiele einen Einblick in die experimentelle Reaktionstechnik zu geben. Dabei werden Untersuchungen in drei verschiedenen Reaktortypen durchgeführt und ein vorgegebenes chemisches System kinetisch charakterisiert. Zusammen mit der hydrodynamischen Beschreibung der vorhandenen kontinuierlichen Reaktoren soll eine theoretische Voraussage der möglichen Umsätze getroffen werden. Die gemessenen Daten werden abschließend mit den theoretischen Werten verglichen.

2 Grundlagen

2.1 Stöchiometrie

Bei der zu untersuchenden chemischen Reaktion handelt es sich um die alkalische Verseifung von Natronlauge mit Essigsäureethylester (Ethylacetat; EEE) zu Natriumacetat und Ethanol:

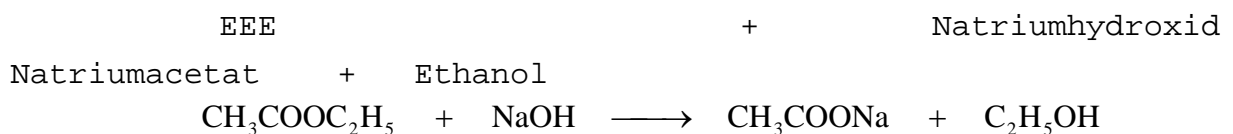
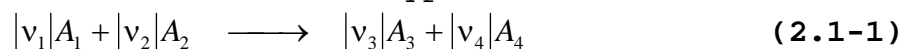


Abb. 1: Reaktionsschema der alkalischen Verseifung

Der Ester wird mit Natronlauge in wässriger Lösung umgesetzt. Dies entspricht einer Reaktion vom Typ:



mit $N = 4$ Spezies und den stöchiometrischen Koeffizienten $v_1 = -1$, $v_2 = -1$, $v_3 = 1$, $v_4 = 1$. Für v_i der Komponente A_i gilt die Formel:

$$\sum_{i=1}^n v_i \cdot A_i = 0 \quad (2.1-2)$$

Der Versuch wird als molzahlbeständige, isotherme Reaktion und in homogener Phase durchgeführt. Infolge des hohen molaren Überschusses an Lösungsmittel kann die Reaktion als volumenbeständig angesehen werden. Es bietet sich daher an, mit Konzentrationen c_i statt mit den absoluten Molzahlen n_i zu rechnen.

$$c_i = \frac{n_i}{V} \quad (2.1-3)$$

2.2 Kinetik

Der Reaktionsfortschritt lässt sich im Fall einer einzigen Reaktion und bei konstantem Volumen wie folgt beschreiben:

$$c_i = c_{i,0} + v_i \cdot \lambda \quad (2.2-1)$$

Hierbei steht λ für die volumenbezogene Reaktionslaufzahl und $c_{i,0}$ für Anfangs- bzw. Zulaufkonzentration. Für den Umsatzgrad U gilt bei konstantem Volumen und mit A_i als stöchiometrisch begrenzender Komponente

$$U = \frac{c_{i,0} - c_i}{c_{i,0}} \quad (2.2-2)$$

Zwischen beiden, den Reaktionsfortschritt kennzeichnenden Größen U und λ besteht für $v_1 = -1$ folgender Zusammenhang:

$$\lambda = c_{i,0} \cdot U \quad (2.2-3)$$

Die zeitliche Änderung von λ definiert die volumenbezogene Reaktions-geschwindigkeit



$$r \equiv \frac{d\lambda}{dt} \quad (V = \text{konst.})$$

(2.2-4)

Im Fall einer einzigen Reaktion hängt sie mit der volumenbezogene Stoffänderungsgeschwindigkeit dc_i/dt wie folgt zusammen:

$$\frac{dc_i}{dt} = \nu_i \cdot r \quad (2.2-5)$$

Eine Angabe der Reaktionsgeschwindigkeit r ist nur in Verbindung mit der zugehörigen stöchiometrischen Gleichung sinnvoll. Ihre Ermittlung ist in den meisten Fällen nur experimentell über die Stoffänderungsgeschwindigkeit möglich. Hinsichtlich der Behandlung von Reaktionen mit $V = \text{konst.}$ oder im Fall mehrerer simultan ablaufender Reaktionen sei auf die Literatur /Hof 01/ verwiesen.

Die Praxis zeigt, daß bei vielen Reaktionen vom Typ $A_1 + A_2 \rightarrow \text{Produkte}$ folgender Ansatz eine gute Übereinstimmung von Theorie zum Experiment liefert:

$$r = f(T, c_1, c_2) \quad (2.2-6)$$

Als mathematischer Ansatz einer Reaktionsgeschwindigkeit, die einem einfachen kinetischen Modell gehorcht, eignet sich meist der Potenzansatz:

$$r = k(T) \cdot c_1^{m_1} \cdot c_2^{m_2} \quad (2.2-7)$$

Darin sind: k Reaktionsgeschwindigkeitskonstante bei der Temperatur
 $m_1 + m_2$ entspricht der Gesamtordnung der Reaktion
 m_i Teilordnung bzw. Reaktionsordnung bezüglich der Komponente A_i

Bei Elementarreaktionen stimmen die m_i mit den Beträgen der stöchiometrischen Koeffizienten ν_i der Komponenten A_i überein.

Die hier gewählte Verseifung entspricht einer nucleophilen Substitution an der Carbonyl-Kohlenstoff-Bindung und gehorcht einem Geschwindigkeitsansatz zweiter Ordnung. Die Potenzen der Konzentrationen im Geschwindigkeitsgesetz stimmen in diesem Fall mit den stöchiometrischen Koeffizienten in der Reaktionsgleichung überein. Von der stöchiometrischen Gleichung ist nur in wenigen Fällen ein Rückschluss auf das Geschwindigkeitsgesetz möglich. Andererseits erlaubt dieses Gesetz Aussagen über die Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von einzelnen Komponenten.

2.3 Temperaturabhängigkeit

Die Geschwindigkeit chemischer Reaktionen ist stark temperaturabhängig. Der formale Zusammenhang wird durch das ARRHENIUS-Ansatz hinreichend genau beschrieben. Dabei wird deutlich, daß sich die Temperaturabhängigkeit nur in einer Variation der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten zeigt:

$$k = k_0 \cdot \exp\left[\frac{-E_A}{RT}\right] \quad (2.3-1)$$

In dieser Gleichung wird der präexponentielle Faktor k_0 auch als Stoßfaktor oder Frequenzfaktor bezeichnet. Die Dimension ist $\text{l}^{\text{m}-1}/(\text{mol}^{\text{m}-1} \cdot \text{s})$. E_A ist die sogenannte "Aktivierungsenergie" in J/mol. Das ist die Energie, die aufgewendet werden muß, um den Übergangszustand der Reaktion zu realisieren. Dieser Übergangszustand kann zu den Produkten weiterreagieren. R bezeichnet die allgemeine Gaskonstante in kJ/(mol·K) und T die Temperatur in Kelvin. Bezüglich der ausführlichen Theorie sei auf entsprechende Lehrbücher (Kapitel 7) verwiesen.

2.4 Verweilzeitverhalten, Hydrodynamik

Die Rührkesselkaskade und das Strömungsrohr werden im Praktikumsversuch kontinuierlich, der Rührkessel kontinuierlich und diskontinuierlich (Batch-; Satzbetrieb) betrieben. Druck und Temperatur werden bei jedem Versuchspunkt konstant gehalten.

Zur Beurteilung des Mischungs- und Strömungsverhaltens dient die sog. Verweilzeitverteilung. Das Verweilzeitverhalten beschreibt quantitativ die Aufenthaltsdauer einzelner Komponenten (Moleküle, Molekülballen,...) im Reaktor. Dies ist im Zusammenhang mit der Kinetik von entscheidender Bedeutung. Zwei Funktionen dienen zur Charakterisierung der Verweilzeit in Reaktoren, die *Verweilzeitsummenkurve* $F(t)$ und die *Verweilzeitverteilungskurve* $E(t)$. Experimentell erhält man die Funktionen durch Einsetzen von *Tracersubstanzen* in den Feed des Reaktors. Durch eine Sprungmarkierung erhält man direkt die Verweilzeitsummenkurve $F(t)$:

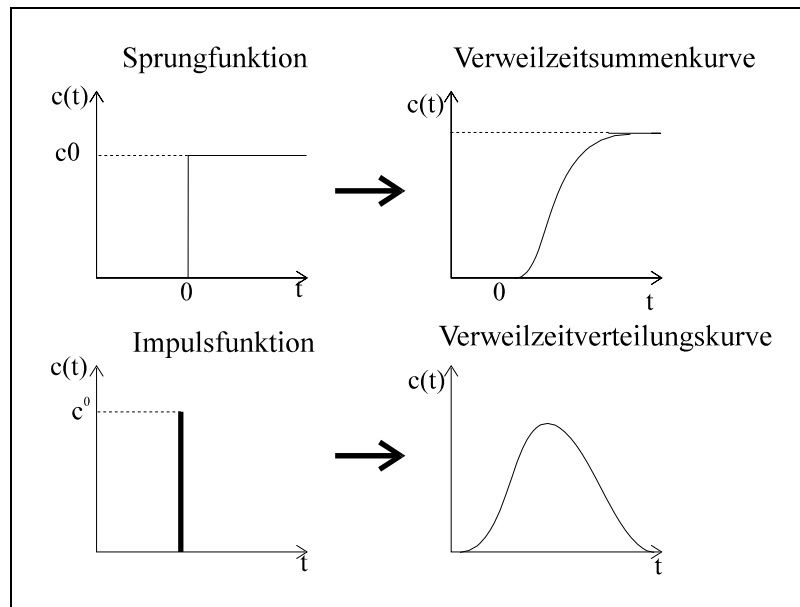


Abb. 2: Sprungmarkierung, Impulsmarkierung

Die mathematische Beschreibung lautet:

$$F(t) = \frac{c(t)}{c_0}$$

mit $c(t)$ = gemessenes Konzentrations - Zeit - Profil (2.4-1)
 c_0 = Zulaufkonzentration in den Reaktor

Die Funktion $E(t)$ ergibt sich direkt als Antwort auf eine Impulsmarkierung:

$$E(t) = \frac{c(t)}{c_0 \bar{\tau}} = \frac{C(t)}{\bar{\tau}} = \frac{c(t)}{\int_0^{\infty} c(t) dt}$$

$c(t)$ = Konzentrationsverlauf (2.4-2)

$$\bar{\tau} = \text{mittlere Verweilzeit} = \frac{V_R}{\dot{V}}$$

c_0 = Zulaufkonzentration

Dabei gibt $\bar{\tau}$ als mittlere Verweilzeit das Verhältnis vom Reaktorvolumen V_R in m^3 zum Volumenstrom bzw. volumetrischer Durchsatz in m^3/s an. Bei Ermittlungen von Verweilzeitverteilungen muß ein Reaktor stets stationär betrieben werden.

Zwischen den beiden Verteilungsfunktionen besteht folgender formaler Zusammenhang:

$$E(t) = \frac{dF(t)}{dt} \Leftrightarrow F(t) = \int_0^{\infty} E(t) dt \quad (2.4-3)$$

Die Formeln können auch anschaulich erfaßt werden. Zum Zeitpunkt $t=0$ tritt eine bestimmte Anzahl von Komponenten (Moleküle, Molekülballen, ...) in den Reaktor ein. Die *Verweilzeitsummenkurve* gibt dann zu jedem Zeitpunkt $t>0$ den Anteil der Komponenten an, die bis zu diesem Zeitpunkt den Reaktor wieder verlassen haben. Die *Verweilzeitverteilungskurve* hingegen gibt den Anteil der Komponenten an, der zum Zeitpunkt t den Reaktor gerade verläßt.

Für ideale Reaktortypen sind die Verweilzeitkurven theoretisch bestimmbar. Es ergeben sich folgende Formeln für die *Verweilzeitsummenkurve*:

- Idealer Rührkessel

$$F(t) = 1 - \exp\left[-\frac{t}{\bar{\tau}}\right] \quad (2.4-4)$$

- Ideales Strömungsrohr

$$F(t) = \begin{cases} 0 & \text{für } t \leq \bar{\tau} \\ 1 & \text{für } t > \bar{\tau} \end{cases} \quad (2.4-5)$$

- Kaskade mit drei gleich großen Kesseln

$$F(t) = 1 - \left[1 + \frac{t}{\bar{\tau}} + \frac{1}{2}\left(\frac{t}{\bar{\tau}}\right)^2\right] \exp\left(-\frac{t}{\bar{\tau}}\right) \quad (2.4-6)$$

$$\text{mit } \bar{\tau} = \frac{1}{3} \tau_i$$

Die Verweilzeitverteilungsdichtekurven $E(t)$ können durch Differentiation der Verweilzeit-verteilungssummenkurven $F(t)$ erhalten werden. Die andere Methode ist die sogenannte Impulsmarkierung, in der einmalig und impulsartig eine bestimmte Menge Tracer n_T zu dem Zulauf dosiert wird. Der experimentell erhaltene Konzentrationsverlauf $c(t)$ kann auf die Anfangskonzentration $c_0 = n_T/V_R$ normiert und durch $\bar{\tau}$ dividiert werden. Reale Reaktoren weisen aber in der Regel Abweichungen von den idealen $F(t)$ -Kurven auf, die z.B. durch Totraum, Bypassing und Kanalbildung bedingt sind /Hof 00/.

2.5 Durchmischung

In der Reaktionstechnik werden hauptsächlich zwei Modelle für die Beschreibung des Mischverhaltens in realen Reaktoren unterschieden:

- *Vollständige Segregation*

Die Durchmischung der Reaktanden erfolgt in diesem Fall nur bis in die Dimensionen von Molekülballen mit 10^{12} - 10^{18} Molekülen. Diese Molekülballen betrachtet man als geschlossenes System, d.h. es ist kein Stoffaustausch zwischen ihnen möglich.

- *Maximale Gemischtheit*

Hier erfolgt die Durchmischung bis in den molekularen Maßstab. Da dieser Fall für den vorliegenden Versuch von untergeordneter Bedeutung ist, sei für weitere Informationen auf die Literatur verwiesen (z.B. /Hof 01/, /Hof 00/).

Anhand des Konzepts der vollständigen Segregation kann das Zusammenwirken von Kinetik und Verweilzeit (also Hydrodynamik) plausibel gemacht werden. Betrachtet man die voneinander unabhängigen Molekülballen als infinitesimale ideale Rührkessel, so wird klar, dass die Zeit des Aufenthalts im Reaktor bestimmend ist für den Umsatz, der in einem bestimmten Ballen erreicht werden kann. Die Summe der den Reaktor verlassenden Ballen mit den jeweiligen Umsatzgraden in Abhängigkeit von der jeweiligen Verweilzeit ergibt den Gesamtumsatz.

Die Verknüpfung der Verweilzeitverteilung im Reaktor mit der davon unabhängigen (z.B. im diskontinuierlichen Rührkessel gemessenen) chemischen Kinetik lässt eine Aussage über den erreichbaren Umsatz im betrachteten Reaktorsystem zu. Dies ist das eigentliche Ziel der reaktionstechnischen Auslegung.

2.6 Zuordnungsmethode nach Schönemann und Hofmann

Bei dieser Zuordnungsmethode werden der im diskontinuierlichen Versuch gemessene Umsatzverlauf und das Verweilzeitverhalten $F(t)$ des idealen bzw. realen Reaktors zur Abschätzung des Umsatzgrades miteinander über die folgende Gleichung verknüpft:

$$\bar{c} = \int_0^{\infty} c_{batch}(t) \cdot E(t) dt = \int_0^1 c(F) dF$$

\bar{c} = mittlere Konzentration am Reaktorausgang (2.6-1)

$c_{batch}(t)$ = Konzentrationsverlauf im diskontinuierlichen idealen Rührkessel

Gleichung (2.6-1) gilt für Reaktionen 1. Ordnung exakt, d.h. unabhängig vom Segregationsgrad wird der Umsatz korrekt vorausgesagt. Für $n > 1$ liefert (2.6-1) eine obere, für $n < 1$ eine

untere Umsatzgradgrenze. Die Gleichung kann graphisch nach der Methode von Schönemann/Hofmann ausgewertet werden. Hierzu werden die Verweilzeitsummenkurve F und $(c_1/c_{10})_{\text{batch}}$ gegen die dimensionslose Zeit $\Theta = t/\bar{\tau}$ aufgetragen. Dann ordnet man für unterschiedliche Werte von Θ die beiden Funktionswerte einander zu und erzeugt so die Kurve im linken oberen Quadranten (s. Abb. 3). Die schraffierte Fläche unter dieser Kurve entspricht dem Quotienten (c_1/c_{10}) .

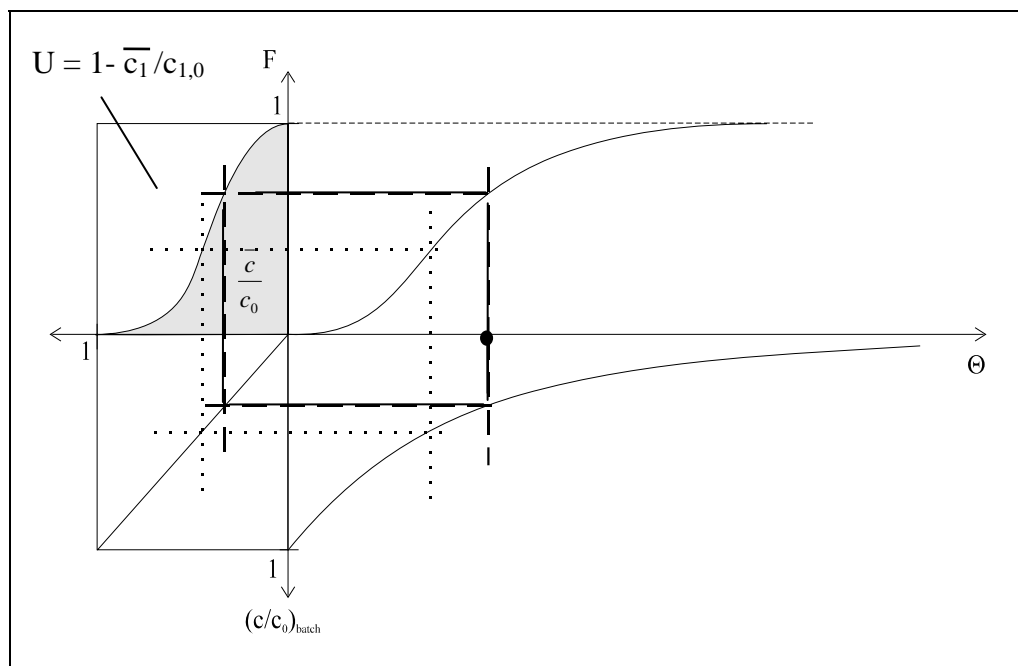


Abb. 3: Zuordnungsmethode nach Schönemann/Hofmann

2.7 Meßprinzip

Bei der Umsetzung von Essigsäureethylester und Natronlauge in wäßriger Lösung sind der Ester und der entstehende Alkohol molekular gelöst. Das Natriumhydroxid und das gebildete Natriumacetat liegen in Form dissoziierter Ionen vor. Infolge der Reaktion werden OH^- - Ionen verbraucht und CH_3COO^- - Ionen (kurz AC^-) gebildet.

Die verschiedenen Ionensorten weisen unterschiedliche Ionenbeweglichkeiten auf, d.h. beim Anlegen eines elektrischen Feldes transportieren sie auch unterschiedlich schnell eine elektrische Ladung. Legt man z.B. an zwei in die Lösung eintauchende Platinelektroden eine Wechselspannung an, so fließt ein Strom, der vom spezifischen elektrischen Widerstand der Lösung und den Elektrodeneigenschaften abhängt. Der Kehrwert dieses spezifischen Widerstandes der Lösung wird als spezifische Leitfähigkeit χ bezeichnet. Die spezifische Leitfähigkeit, die temperaturabhängig ist, kann somit bei definierten Elektrodeneigenschaften über den fließenden Strom ermittelt werden.

Die Leitfähigkeit ionischer Lösungen ist konzentrationsabhängig. Elektrolyte, die unabhängig von ihrer Konzentration vollständig dissoziieren (starke Elektrolyte, z.B. Mineralsäuren, Salze), sollten eine lineare Abhängigkeit der Leitfähigkeit von der Konzentration zeigen. Dies ist jedoch nur für verdünnte Lösungen der Fall, mit zunehmender Konzentration ist sogar ein Abfall der Leitfähigkeit zu beobachten. Für verdünnte Lösungen, wie im vorliegenden Fall, kann die Bewegung der Ionen im elektrischen Feld als voneinander unabhängig angesehen werden. Die Leitfähigkeit der Lösung ergibt sich dann zu:

$$\chi = \sum_i c_i \Lambda_i$$

Λ_i = molare Leitfähigkeit der Ionensorte i

(2.7-1)

χ = Leitfähigkeit der Lösung

c_i = Konzentration der Ionensorte i

Aus (2.7.1) folgt direkt, dass sich die Gesamtleitfähigkeit der Lösung mit der Reaktion ändern muss, wenn sich die molaren Leitfähigkeiten der beteiligten Ionensorten unterscheiden.

3 Versuchsdurchführung

HINWEIS: Die bei den Versuchen eingesetzte Leitfähigkeitsmesszelle bedarf einer äußerst gewissenhaften Behandlung seitens der Praktikanten, da bei einer Zerstörung dieser Messzelle Kosten von mind. 250,- € entstehen.

3.1 Diskontinuierlicher Versuch

a) Kalibrierung der Messzelle

Vor Beginn der Messung muss die Leitfähigkeitsmesszelle und das Anzeigegerät mit Hilfe einer frisch angesetzten 0,01 molaren KCl-Lösung kalibriert werden. Dazu wird die Leitfähigkeit der Lösung bei Raumtemperatur ermittelt und mit einem tabellierten Wert für diese Leitfähigkeit einer KCl Lösung verglichen. Durch den Abgleich der gemessenen mit dem tabellierten Werte erhält man einen Faktor, der die Abweichung der Leitfähigkeitsmesszelle und des Anzeigegerätes korrigiert. Dieser Tabellenwert ist vor dem Beginn der diskontinuierlichen und kontinuierlichen Versuche von den Praktikumssteilnehmern zu ermitteln.

b) Diskontinuierlicher Rührkessel

Zur Bestimmung der Anfangsleitfähigkeit werden 200 ml 0,08 mol/l NaOH-Lösung abgemessen und in den im Wasserbad befindlichen Reaktor (Becherglas, Kolben) gegeben und auf die vom Betreuer genannte Temperatur thermostatisiert. Aus der Leitfähigkeit bei 20°C lassen sich über die Gleichungen in 5.1-5 die theoretischen Ausgangskonzentrationen der Lauge berechnen. Dieser Wert ist mit den tatsächlichen Konzentrationen 0,08 bzw. 0,04 mol/l zu vergleichen und für weitere Auswertungen neben dem ermittelten Korrekturfaktor zu berücksichtigen.

Für die Ermittlung der Endleitfähigkeit ist vor Versuchsbeginn in einem geschlossenen Erlenmeyerkolben oder Becherglas eine Mischung aus 100 ml 0,04 mol/l Essigsäureethylester und 100 ml

0,08 mol/l Natronlauge herzustellen. Von der ausreagierten Mischung wird am Ende aller Versuche die Endleitfähigkeit bestimmt und schriftlich festgehalten.

Für die Bestimmung der Kinetik werden Versuche bei drei verschiedenen Temperaturen durchgeführt. Pro Versuchspunkt sind je 100 ml 0.04 molare Essigsäureethylester- und 0.08 molare NaOH-Lösungen in zwei Gefäßen auf die vom Betreuer vorgegebene Temperatur im Wasserbad zu temperieren. Nach der Isothermie des Systems ist die Leitfähigkeitsmesszelle in den Reaktor einzuführen, der Magnetrührer auf korrekte Funktion zu überprüfen und die Anzeige der Leitfähigkeitsmesszelle (Messbereich 10^4 $\mu\text{S}/\text{cm}$) sicherzustellen. Die Edukte Essigsäureethylester und Natronlauge sind möglichst schnell und gleichzeitig in den Reaktor einzufüllen und die Anzeige des Leitfähigkeitsmessgerätes anfangs im 5s, später im 15s Abstand zu protokollieren. Dieser Schreiber ist für eine Versuchsdauer von ca. 30min. einzurichten.

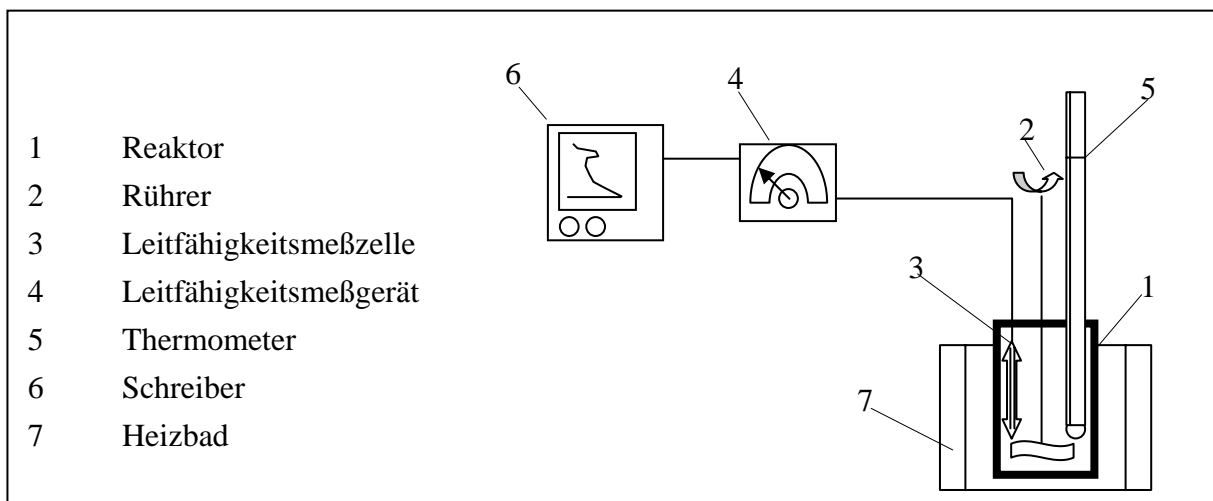


Abb. 4: Diskontinuierliche Versuchsanordnung

3.2 Kontinuierliche Versuche

a) Kalibrierung der Messzelle

wie oben

b) Messung der Verweilzeitsummenkurven

Der Rührkessel, die Rührkesselkaskade bzw. das Strömungsrohr sind jeweils mit vorgegebenem Volumen vollentsalztem Wassers zu füllen und *vorsichtig* zu schließen. Vor Beginn der Messung ist durch Einstellung der Dreiwegehähne die entsprechende Verschaltung herzustellen. Die Volumenströme Wasser und Natronlauge sollen durch Auslitern exakt auf jeweils 300 ml/min gleich eingestellt werden.

Es wird dann der Volumenstrom Wasser durch die jeweilige Anlage gepumpt. Dabei sind alle Verbindungen auf ihre Dichtigkeit zu prüfen. Dies ist zwischen den einzelnen Versuchen immer wieder sicherzustellen. Nach Zuschalten des Natronlaugestromes auf den Reaktor wird am Ausgang mit Hilfe der Leitfähigkeitsmesszelle die Leitfähigkeit in Abhängigkeit von der Zeit gemessen (Messbereich $10000\mu\text{S}/\text{cm}$) und am Schreiber registriert. Zusätzlich sind die Leitfähigkeitswerte schriftlich zunächst alle fünf, später alle zehn Sekunden festzuhalten.

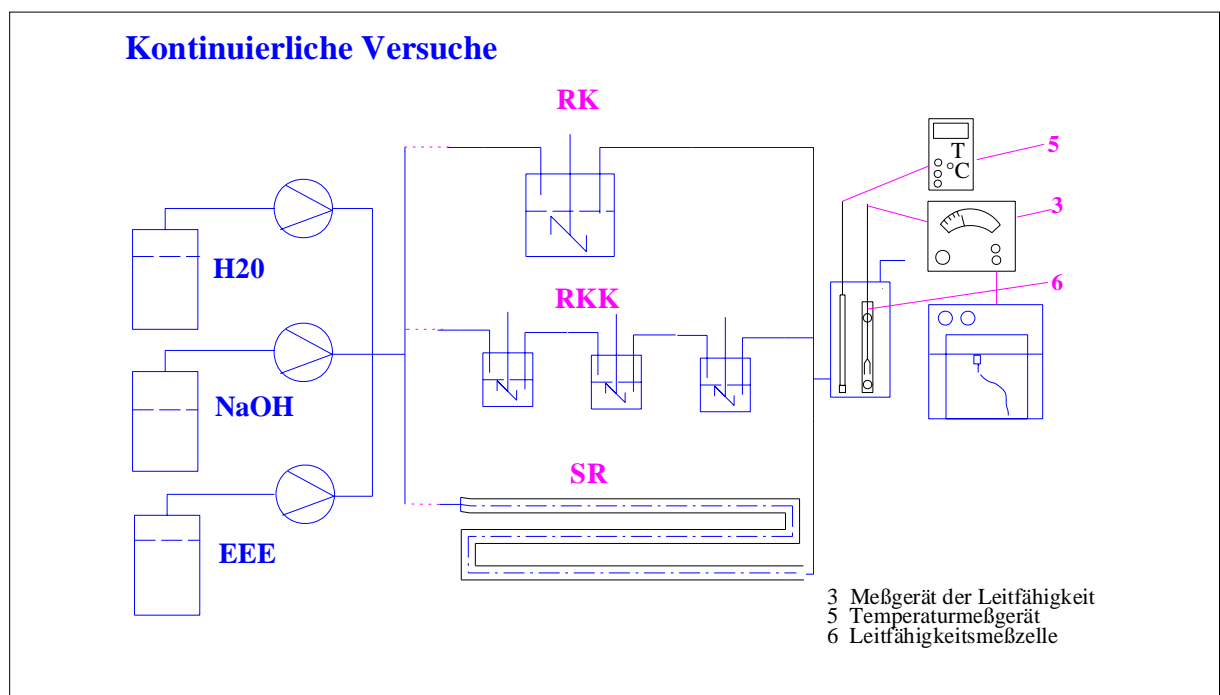


Abb. 5: Kontinuierliche Versuchsanordnung

3.3 Umsatzbestimmung

Vor Beginn der Messung ist die Messzelle nochmals zu überprüfen. Zur Umsatzbestimmung werden nur die Edukte Natronlauge und Ester im Volumenstromverhältnis von 1/1 in den jeweiligen Reaktor gepumpt, d.h. es muss lediglich der erste Drei-Wege-Hahn entsprechend umgestellt werden. Die Änderung der Leitfähigkeit ist wiederum alle fünf bis zehn Sekunden abzulesen und zu protokollieren. Nach dem Erreichen einer konstanten Endleitfähigkeit ist der Versuch beendet (ca. $3 - 4\tau$).

Anmerkung:

Die Verweilzeitmessung und die Umsatzbestimmung werden an allen drei Reaktoren (Rührkessel, Rührkesselkaskade und Rohrreaktor) durchgeführt. Es ist darauf zu achten, dass nicht gegen geschlossene Hähne gefördert wird und keine Undichtigkeiten in den Leitungen und den Kesselverschlüssen auftreten. Die Magnetrührer der Rührkessel sollten nicht auf hohe Drehzahlen eingestellt werden. Der Schreibervorschub bei den Messungen ist auf 1 cm/min einzustellen. Die schriftlichen Aufzeichnungen sollen trotz des Schreiberbetriebes gewissenhaft vorgenommen werden. Die Reaktoren sind nach erfolgter Messung mit dest. Wasser zu spülen und die Messzelle nach Beendigung des Praktikums wieder in das dafür vorgesehene Behältnis zu stellen.

4 Aufgabenstellung

Aus den Ergebnissen des diskontinuierlichen Versuches am Rührkessel sind die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante k und der Stoßfaktor k_0 bei verschiedenen Temperaturen zu ermitteln. Aus einer graphischen Auftragung sind nach der Integralmethode die experimentellen Werte zu bestimmen. Abweichungen von



Literaturwerten sind zu diskutieren. Aus den Ergebnissen der kontinuierlichen Versuche sind die Verweilzeitsummenkurven zu ermitteln und in einer grafischen Auftragung jeweils mit der theoretischen Verweilzeitsummenkurve $F(t)$ zu vergleichen und zu diskutieren.

Es sind die, in den drei kontinuierlich betriebenen Reaktortypen erzielten Umsatzgrade zu ermitteln und mit den theoretischen Werten zu vergleichen und zu diskutieren. Eine Umsatzabschätzung nach Schoenemann und Hofmann ist für alle 3 Reaktortypen durchzuführen und die so erhaltenen Werte mit den gemessenen und den errechneten Werten zu diskutieren.

Hinsichtlich der Versuchsausarbeitung ist anzumerken:

Die Versuchsdurchführung ist nur insoweit darzustellen, wie sie vom Umdruck abweicht. Die gemessenen Werte sind auf den Messschriften der Schreiber zu protokollieren bzw. in das Messprotokoll einzutragen und der Ausarbeitung beizulegen. Bei der Darstellung der Ergebnisse sind die relevanten Fehlerquellen anzugeben und möglichst in ihrer quantitativen Auswirkung abzuschätzen.

5 Auswertung

5.1 Leitfähigkeit

Für die Konzentrationen der beteiligten Spezies folgt aus der Stöchiometrie

$$\begin{aligned}c_{OH^-} &= c_{NaOH} = c_2 \\c_{Acetat} &= c_{NaAc} \\c_{Na^+} &= c_{NaOH} + c_{NaAc} = c_{NaOH,0} = c_{2,0}\end{aligned}\tag{5.1-1}$$

Unter Berücksichtigung der Gleichung (2.7.1) erhält man mit

$$\begin{aligned}c_i &= c_{i,0} + v_i \cdot \lambda \\ \lambda &= c_{1,0} - c_1 = c_{2,0} - c_2\end{aligned}\tag{5.1-2}$$

mit
$$\chi = c_{OH^-} \Lambda_{OH^-} + c_{Ac} \Lambda_{Ac} + c_{Na^+} \Lambda_{Na^+}$$

(5.1-3)

die Gleichung für die Abhängigkeit der Leitfähigkeit von der Reaktionslaufzahl

$$\chi = c_{2,0} \cdot a - \lambda \cdot b$$

mit

$$a = \Lambda_{Na^+} + \Lambda_{OH^-} \tag{5.1-4}$$

$$b = \Lambda_{OH^-} - \Lambda_{Ac}$$

Für die Koeffizienten in Gleichung (5.1.4) gelten folgende Bestimmungsgleichungen:

$$a(\vartheta) = 0.1314 + 0.0037 \cdot \vartheta$$

$$b(\vartheta) = 0.0972 + 0.0021 \cdot \vartheta$$

$$\vartheta = \text{Temperatur in } ^\circ\text{C} \tag{5.1-5}$$

a und b in $\frac{\text{S} \cdot \text{l}}{\text{mol} \cdot \text{cm}}$

5.2 Ermittlung der kinetischen Parameter

Gleichung (2.2-4) ergibt mit der Beziehung (5.1-2) folgende Differentialgleichung zur Beschreibung des Geschwindigkeitsgesetzes zweiter Ordnung:

$$r = \frac{d\lambda}{dt} = k \cdot (c_{1,0} - \lambda) \cdot (c_{2,0} - \lambda) \tag{5.2-1}$$

Dieses Gesetz kann z.B. durch Partialbruchzerlegung und den Anfangsbedingungen $\lambda(t=0) = 0$ und für $c_{1,0} \neq c_{2,0}$ gelöst werden. Als Lösung ergibt sich

$$k \cdot t = \frac{1}{c_{2,0} - c_{1,0}} \ln \frac{c_{1,0}(c_{2,0} - \lambda)}{c_{2,0}(c_{1,0} - \lambda)} \tag{5.2-2}$$

Dabei berechnet sich λ gemäß Gleichung (5.1-4) zu

$$\lambda = \frac{a \cdot c_{2,0} - \chi}{b} \tag{5.2-3}$$

Zur Auswertung sind folglich die korrigierten Messwerte der Leitfähigkeit als Funktion der Zeit in die Reaktionslaufzahl umzurechnen. Durch Auftragen der rechten Seite von Gleichung (5.2-2) gegen die Zeit lässt sich die Geschwindigkeitskonstante sowohl graphisch als auch rechnerisch durch lineare Regression ermitteln. Zur Ermittlung der Steigungen, der Ausgleichsgeraden sind nur die Messwerte der ersten 4 Minuten zu verwenden. **(Wieso?)**

Zur Bestimmung des Stoßfaktors und der Aktivierungsenergie wird Gleichung (2.3-1) logarithmiert

$$\ln k = \ln k_0 - \frac{E_A}{RT} \quad (5.2-4)$$

Die Auftragung von $(\ln k)$ gegen $1/T$ liefert eine Gerade, die als Achsenabschnitt den Logarithmus des Stoßfaktors und als Steigung den Wert $-E_A/R$ hat. Diese Daten sind mit den Literaturwerten aus /Hof 95/ zu vergleichen.

$$\begin{aligned} E_A &= 46,93 && \text{kJ / mol} \\ k_0 &= 1,66 \cdot 10^7 && \text{l / (s \cdot mol)} \end{aligned}$$

5.3 Verweilzeit

Wie in Kapitel 2.3.2. dargestellt, erhält man die Verweilzeitsummenkurve als Antwort auf eine Sprungmarkierung. Die Werte für $F(t)$ ergeben sich nach

$$F(t) = \frac{c(t)}{c_{2,0}} = \frac{\chi(t)}{\chi_\infty} = \frac{s(t)}{s_\infty} \quad (5.3-1)$$

$s = \text{Schreiberauslenkung}$

Die Korrektur auf $F(\Theta)$ erfolgt durch einfache Umrechnung der Zeitachse gemäß

$$\Theta = \frac{t}{\tau} \quad (5.3-2)$$



5.4 Experimentelle Umsatzgrade

Der Umsatz U einer chemischen Reaktion ist wie folgt definiert:

$$U = \frac{c_{i,0} - c_i}{c_{i,0}} \quad (5.4-1)$$

Unter Berücksichtigung von Gleichung (2.2-3) erhält man für den Ester mit $\nu = -1$

$$\lambda = c_{Ester,0} \cdot U \quad \text{bzw.} \quad \lambda = c_{1,0} \cdot U \quad (5.4-2)$$

Durch Zusammenführung von Gleichung (5.4-2) mit Gleichung (5.1-4) erhält man den Zusammenhang zwischen dem Umsatz und der gemessenen Leitfähigkeit:

$$\begin{aligned} \chi &= c_{2,0} \cdot a - \lambda \cdot b = c_{2,0} \cdot a - c_{1,0} \cdot U \cdot b \\ \Leftrightarrow U &= \frac{c_{2,0} \cdot a - \chi}{c_{1,0} \cdot b} \end{aligned} \quad (5.4-3)$$

Die Ausgangskonzentrationen werden aus den Daten der Feed-Lösungen bestimmt.

5.5 Abschätzung der Umsätze nach der Zuordnungsmethode

Die Abschätzung der Umsätze nach der Zuordnungsmethode erfolgt nach dem in Abb. 3 dargestellten Verfahren. Dabei sollen die gemessenen Verweilzeitkurven mit der experimentell ermittelten Kinetik verknüpft werden. Zusätzlich soll die Methode mit theoretischen Verweilzeitkurven (idealer Kessel, ideale 3er-Kaskade, ideales Rohr, laminares Rohr) und dem aus Literaturwerten für k_0 und E_A abgeleiteten Geschwindigkeitsgesetz durchgeführt werden.

5.6 Berechnung der theoretische Umsatzgrade

Der Umsatz ist durch Gleichung (5.4-1) definiert. Im Folgenden werden die Formeln für die Ausgangskonzentrationen der drei idealen Reaktortypen angegeben.

5.6.1 Idealer Rührkessel

Die Materialbilanz des idealen Rührkessels lautet

$$\dot{V} \cdot c_{1,0} - \dot{V} \cdot c_1 = |v_1| \cdot r \cdot V_R \quad (5.6-1)$$

Mit der Definition für die mittlere hydrodynamische Verweilzeit nach (2.4-2) sowie

$$r = k \cdot c_1 \cdot c_2 \quad \text{und} \quad c_2 = c_{2,0} - c_{1,0} + c_1 \quad (5.6-2)$$

ergibt sich

$$c_{Ester} = -\frac{c_{2,0} - c_{1,0} + C}{2} \pm \sqrt{\left(\frac{c_{2,0} - c_{1,0} + C}{2}\right)^2 + c_{1,0} \cdot C} \quad (5.6-3)$$

mit

$$C = \frac{1}{k \cdot \bar{\tau}}$$

5.6.2 Ideales Strömungsrohr

Die Materialbilanz eines Strömungsrohres muß im Gegensatz zu der des idealen Kessels differentiell aufgestellt werden:

$$u \cdot \frac{dc_1}{dt} = v_1 \cdot r = -k \cdot c_1 \cdot (c_1 + c_{2,0} - c_{1,0}) \quad u = \frac{\dot{V}}{A} = \frac{L}{\bar{\tau}} = const. \quad (5.6-4)$$

Durch Integration mit den Nebenbedingungen $c(z=0) = c_{1,0}$ und $c_2(z=0) = c_{2,0}$ ergibt sich

$$c_{Ester} = \frac{c_{2,0} - c_{1,0}}{c_{1,0} \cdot \exp\left[(c_{2,0} - c_{1,0}) \cdot k \cdot \bar{\tau}\right] - 1} \quad (5.6-5)$$



5.6.3 Ideale Rührkesselkaskade

Da sich die ideale Kaskade aus idealen Rührkesselkaskaden zusammensetzt, erhält man den Gesamtumsatz durch sukzessive Anwendung der Gleichung (2.4-6), wobei die Eingangskonzentration stets der Ausgangskonzentration des vorhergehenden Kessels entspricht. Die hydrodynamischen Daten sind entsprechend anzupassen.



6 Symbolverzeichnis

A	Querschnittsfläche	[m ²]
A _i	Komponente, Spezies	[-]
a	Summe von molaren Leitfähigkeiten	[S · l /mol·cm]
b	Differenz von molaren Leitfähigkeiten	[S · l /mol· cm]
C	Konstante	[-]
c _i	Konzentration Komponente i	[mol/l]
c _{0,i}	Zulaufkonzentration Komponente i	[mol/l]
E _A	Aktivierungsenergie	[J/mol]
E(t)	Verweilzeitdichtekurve	[1/s]
F(t)	Verweilzeitsummenkurve	[-]
k(T)	Reaktionsgeschwindigkeitskonstante bei Temperatur T	[l ^{m-1} /(mol ^{m-1} ·s)]
k ₀	Präexponentieller Faktor	[l ^{m-1} /(mol ^{m-1} ·s)]
L	Reaktorlänge	[m]
m _i	Reaktionsordnung bezüglich Komponente i	[-]
R	Gaskonstante	[kJ/(mol·K)]
r	Reaktionsgeschwindigkeit	[mol/s]
s	Schreiberauslenkung	[-]
s _m	maximale Schreiberauslenkung	[-]
T	Absolute Temperatur	[K]
t	Zeit	[s]
U	Umsatz	[-]
u	Srömungsgeschwindigkeit	[m/s]
V _R	Reaktorvolumen	[m ³]
V	Volumenstrom	[m ³ /s]

Griechische Symbole

χ	Leitfähigkeit	[S/cm]
Λ	molare Leitfähigkeit der Ionensorte i	[S·cm ² /mol]
λ	volumenbezogene Reaktionslaufzahl	[mol/l]



v_i	stöchiometrischer Koeffizient	[-]
Θ	dimensionslose Zeit	[-]
τ	mittlere Verweilzeit	[s]
ζ	relative Temperatur	[°C]



7 Literatur

- /Hof 01/ Hoffmann, U.
Vorlesungsskript "Chemische Verfahrenstechnik I ", TU Clausthal, 2001
- /Hof 00/ Hoffmann, U.
Vorlesungsskript "Chemische Verfahrenstechnik II ", TU Clausthal, 2000
- /Bri 82/ Bridicka:
"Grundlagen der Physikalischen Chemie",
Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, 1982
- /Atk 90/ Atkins, P. W.
"Physikalische Chemie", Verlag Chemie, Weinheim, 1990
- /Moh 76/ Moore, Hummel:
"Physikalische Chemie", Verlag De Gruyter, Berlin 1976
- /Uli 70/ Ulich, Joost:
"Kurzes Lehrbuch der Pysikalischen Chemie",
Steinkopf-Verlag, Darmstadt, 1970
- /Sch 52/ K. Schoenemann:
Dechema Monografien 21, 22, (1952)
- /Bhr 87/ Bearns, Hofmann, Renken:
"Chemische Reaktionstechnik", Thieme Verlag, Stuttgart, 1987
- /Den 71/ Denbigh, Turner:
"Einführung in die chemische Verfahrenstechnik",
Verlag Chemie, Weinheim, 1971



8 Vorbereitung, Themenkatalog für die Kolloquien

Das vorliegende Skript sollte soweit bearbeitet werden, dass die einzelnen Versuchsteile verstanden worden sind. Bereits zum Vorkolloquium ist die Vorbereitung des Messprotokolls mitzubringen.

Die folgende Liste der Themen ist lediglich als Anhalt für die Vorbereitung auf die Kolloquien zu betrachten. Die Inhalte der Kolloquien können darüber hinausgehen.

Thermodynamik:

freie Reaktionsenthalpie, Bildungsenthalpien, Reaktionswärmen, chemisches Gleichgewicht und Massenwirkungsgesetz, Zusammenhang von Kinetik und Thermodynamik

Kinetik:

Reaktionsgeschwindigkeit, Geschwindigkeitsgesetze, Reaktionsordnung, Mechanismen, Elementarreaktionen, Zwischenprodukte, Übergangszustände, Irreversibilität, Stoßfaktor, Aktivierungsenergie, ARRHENIUS-Gesetz, Mechanismus der Verseifung

Hydrodynamik:

Verweilzeit, Verweilzeitmessungen, Materialbilanzen, ideale und reale Reaktoren

Messprinzip:

Leitfähigkeitsmechanismen, Elektrolyte, Konzentration und Leitfähigkeit

Versuchsdurchführung:

Inhalte der einzelnen Versuchsabschnitte, Auswertungsprinzipien, Fehlerquellen, Umgang mit den eingesetzten Chemikalien, Eigenschaften der Chemikalien, Entsorgung der Restlösungen

ACHTUNG: Zum Zulassungsgespräch wird von den Gruppen erwartet,



dass vorbereitete Messprotokolle mitgebracht werden.

In diesen Protokollen sollen in Spalten und Zeilen diejenigen Parameter (Temperatur, Leitfähigkeit, Zeit, etc.) vermerkt sein, die bei den jeweiligen Versuchen gemessen werden.