

Versuchsauswertung Reaktionstechnik
UMSATZGRADBESTIMMUNG

Florian Enzenberger (2033971)
Sebastian Werner (2033878)

Versuchsbetreuer: Tobias Weiß

Versuch durchgeführt am 27.06.2005

Inhaltsverzeichnis

1	Versuchsbeschreibung	1
1.1	Versuchsbedingungen	1
2	Ergebnisse	1
2.1	Bestimmung der Ordnung n und der Geschwindigkeitskonstanten k_n	1
2.2	Ermittlung des Umsatzgrades aus den gemessenen Konzentrationen	4
2.3	Bestimmung der theoretischen stationären Umsatzgrade	6
2.3.1	Idealer Rührkessel	7
2.3.2	Rührkesselkaskade	7
2.4	Umsatzgrad für die Rührkesselkaskade nach dem Treppenzugverfahren	7
2.5	Umsatz für das Strömungsrohr nach der Zuordnungsmethode	9
3	Diskussion	10
3.1	Fehlerquellen	11
	Anhang	I
A	Symbolverzeichnis	I
B	Abbildungsverzeichnis	I
C	Tabellenverzeichnis	I
D	Literatur	I

1 Versuchsbeschreibung

Im Praktikumsversuch Umsatzgradbestimmung soll mittels Leitfähigkeitsmessung und daraus abgeleiteter Konzentrationsbestimmung der Umsatzgrad der alkalischen Esterverseifung von Essigsäureethylester und Natronlauge bestimmt werden. Als Versuchsanlage steht die aus [4] bekannte Anlage bereit.

Zunächst wird eine diskontinuierliche Messung im Rührkessel durchgeführt, wobei im gesamten Kessel die 0,02 molare $NaOH$ vorgelegt wird und dann mit einer Spritze der Essigsäureethylester zugegeben wird. Über den gesamten Versuchsverlauf wird mit einer Leitfähigkeitsmesssonde, welche über ein Interface am Messrechner angebunden ist, die Leitfähigkeit gemessen.

Nach Abschluss dieses Versuches, wird dann kontinuierlich im nichtidealen Strömungsrohr (PF-TR), Rührkesselkaskade und im idealen Rührkessel (CSTR) gemessen, wobei hier Wasser vorgelegt wird und im Verhältnis 1 : 1 die $NaOH$ und Essigsäureethylester zugegeben wird.

Der diskontinuierliche Versuch dient hierbei der Bestimmung der kinetischen Konstanten, während die kontinuierliche Messung die Ermittlung der Gleichgewichtsumsätze zum Ziel hat.

Im Folgenden beziehen sich stoffspezifische Größen immer auf die Hydroxidionen. Der Einfachheit halber werden die entsprechenden Indices weggelassen.

1.1 Versuchsbedingungen

Nach Anweisung des Assistenten wurden an den Rotametern definierte Volumenströme eingestellt. Die Kalibrierung ist aus [2, Tab. 1] entnommen. Es ergeben sich folgende Werte:

Tabelle 1: Basisdaten für die Versuchsdurchführung

Reaktor	Skt H_2O	\dot{V}_{H_2O} $\frac{l}{s}$	Skt $NaOH$	\dot{V}_{NaOH} $\frac{l}{s}$	\dot{V} $\frac{l}{s}$	τ s
PFTR	21	0,00126	21	0,00139	0,00266	644,33
Kaskade	15	0,00331	15	0,00327	0,00658	374,76
CSTR	20	0,00193	20	0,00197	0,00390	482,74

Für den Essigsäureethylester wurden folgende Konzentrationen verwendet:

Batch	1,84 ml reinst	auf 1,883 l	ergibt $c_0 = 0,01 \frac{mol}{l}$
Kontinuierlich	19,55 ml reinst	auf 10 l	ergibt $c_0 = 0,02 \frac{mol}{l}$

2 Ergebnisse

2.1 Bestimmung der Ordnung n und der Geschwindigkeitskonstanten k_n

Durch Logarithmieren des Potenzansatzes $r = k \cdot c^n$ einer Reaktion n -ter Ordnung ergibt sich [5, Gleichung (17)]

$$\log r = n \cdot \log c_A + \log k \quad (1)$$

Aus der grafischen Auftragung von $\log r$ gegen $\log c$ kann also die Reaktionsordnung n sowie die Geschwindigkeitskonstante k ermittelt werden. Hierzu wird der im diskontinuierlichen Versuch gemessene Verlauf der Leitfähigkeit $\kappa(t)$ mit [5, Gleichung (42)]

$$c(t) = \frac{\kappa(t) - \kappa_\infty}{\kappa_0 - \kappa_\infty} \cdot c_0 \quad (2)$$

in die Konzentration $c(t)$ umgerechnet. κ_0 ist die Leitfähigkeit zu Versuchsbeginn (kein Vorumsatz), κ_∞ die Leitfähigkeit bei vollständigem Umsatz, welche zu $\kappa_\infty = 0$ angenommen wird. Da die Leitfähigkeitsmessung für den Rührkessel, wie in Abbildung 1 durch starkes Rauschen der Messsonde beeinflusst wird, werden in einer Korrektur alle Peaks geglättet. Der geglättete Konzentrationsverlauf ist in Abbildung 2 zu sehen. Um die Ableitung $\left(\frac{dc}{dt}\right)_i$ zu erhalten wird

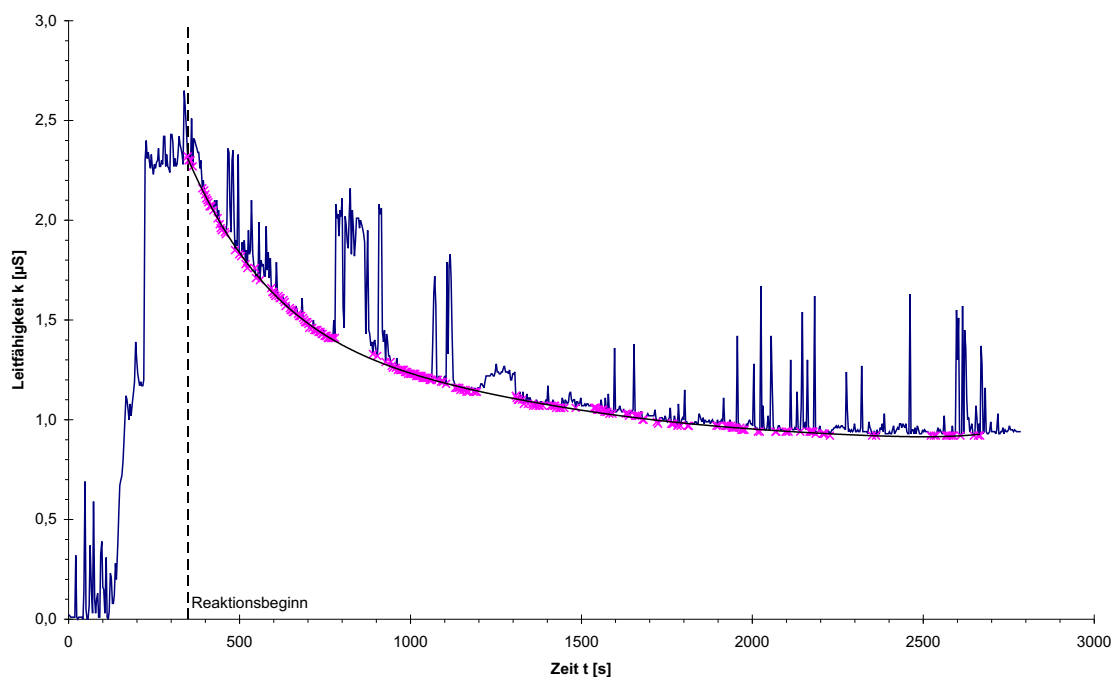


Abbildung 1: Rohdaten des Leitfähigkeitsverlaufes im diskontinuierlichen Versuches

der zentrale Differenzenquotient

$$\left(\frac{dc}{dt}\right)_i = \frac{c_{i+1} - c_{i-1}}{t_{i+1} - t_{i-1}} \quad (3)$$

gebildet. Es gilt:

$$R = r = -\frac{dc}{dt} \quad (4)$$

Nun kann Gleichung (1) angewandt werden. Vor der grafischen Auftragung von $\log r$ gegen $\log c$ (Abbildung 3) werden nicht definierte Werte von $\log r$ von der Auftragung ausgeschlossen. Mit den gegebenen Werten ergibt sich aus der Steigung die Reaktionsordnung zu $n = 2,024$ und die Geschwindigkeitskonstante mit dem Achsenabschnitt $\log k = 0,701$ zu $k = 5,025 \frac{l}{mol \cdot s}$.

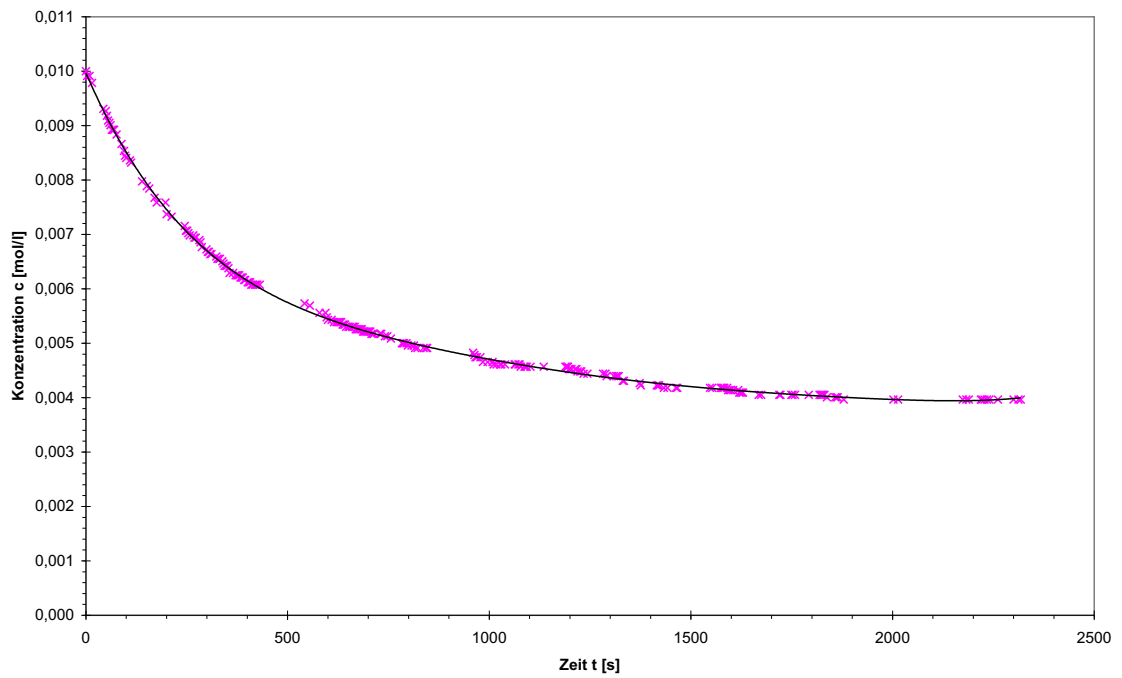


Abbildung 2: Geglätteter Konzentrationsverlauf aus dem diskontinuierlichen Versuch

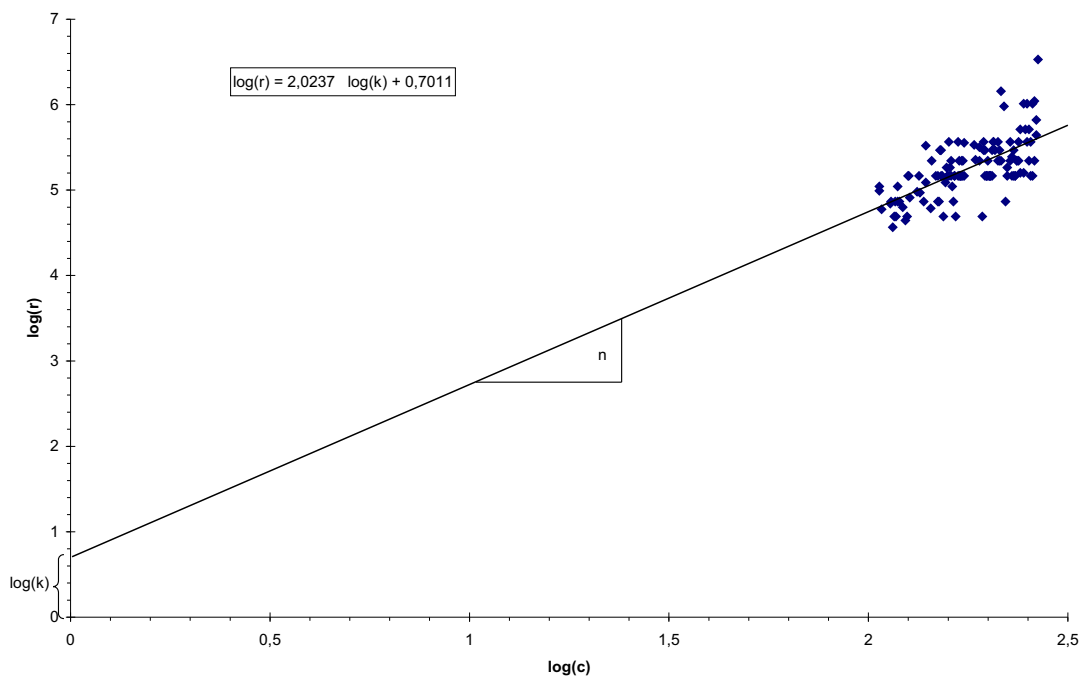


Abbildung 3: Auftragung von $\log(r)$ gegen $\log(c)$ zur Ermittlung kinetischen Daten

2.2 Ermittlung des Umsatzgrades aus den gemessenen Konzentrationen

Aus den gegebenen Ausgangskonzentrationen kann mit der gemessenen Endkonzentration der Umsatzgrad bestimmt werden. Für die Umrechnung der Leitfähigkeit in die Konzentration wird wie bereits in Kapitel 2.1 Gleichung (2) verwendet. Da in den kontinuierlichen Versuchen keine Anfangsleitfähigkeit κ_0 gemessen werden kann, wird die doppelte (weil mit doppelter Konzentration gearbeitet wird) Anfangsleitfähigkeit des diskontinuierlichen Versuches herangezogen. Die Leitfähigkeit bei vollständigem Umsatz wird wiederum als $\kappa = 0$ angenommen. Für die Leitfähigkeit im Gleichgewichtsfall wird die stationäre Leitfähigkeit nach Erreichen des Plateaus verwendet. Diese ist über mehrerer Werte gemittelt, um Abweichungen durch Streuen zu verringern. Die gewählten Bereiche sind in den Abbildungen 4 bis 7 verdeutlicht.

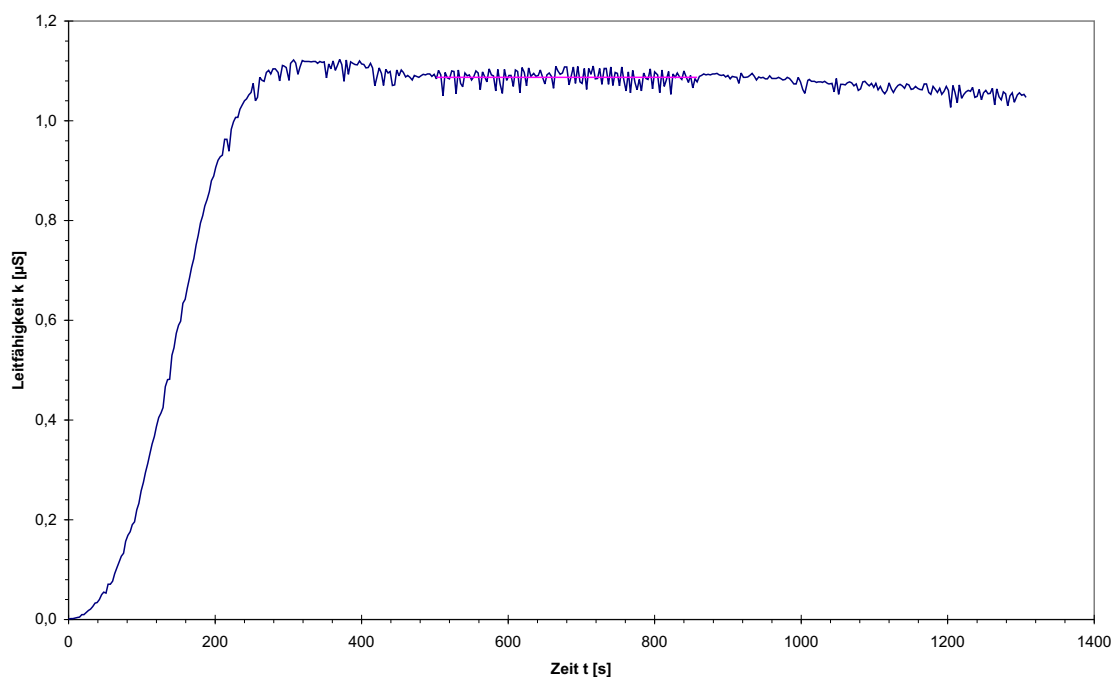


Abbildung 4: Leitfähigkeitsverlauf PFTR

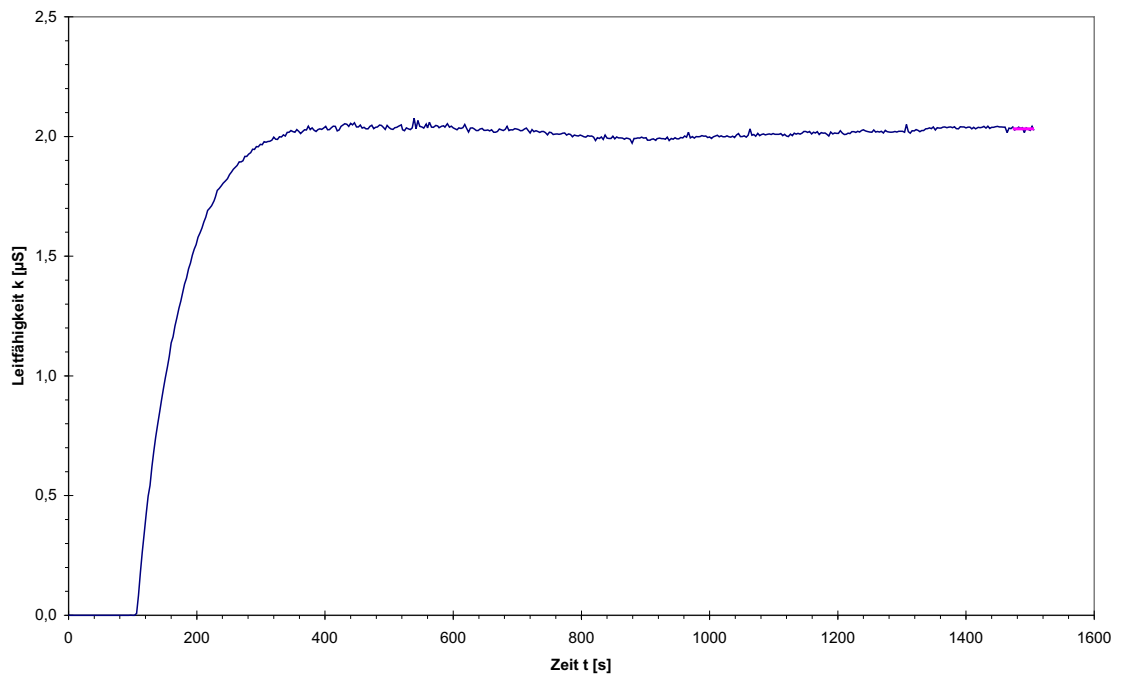


Abbildung 5: Leitfähigkeitsverlauf Eingang Rührkesselkaskade

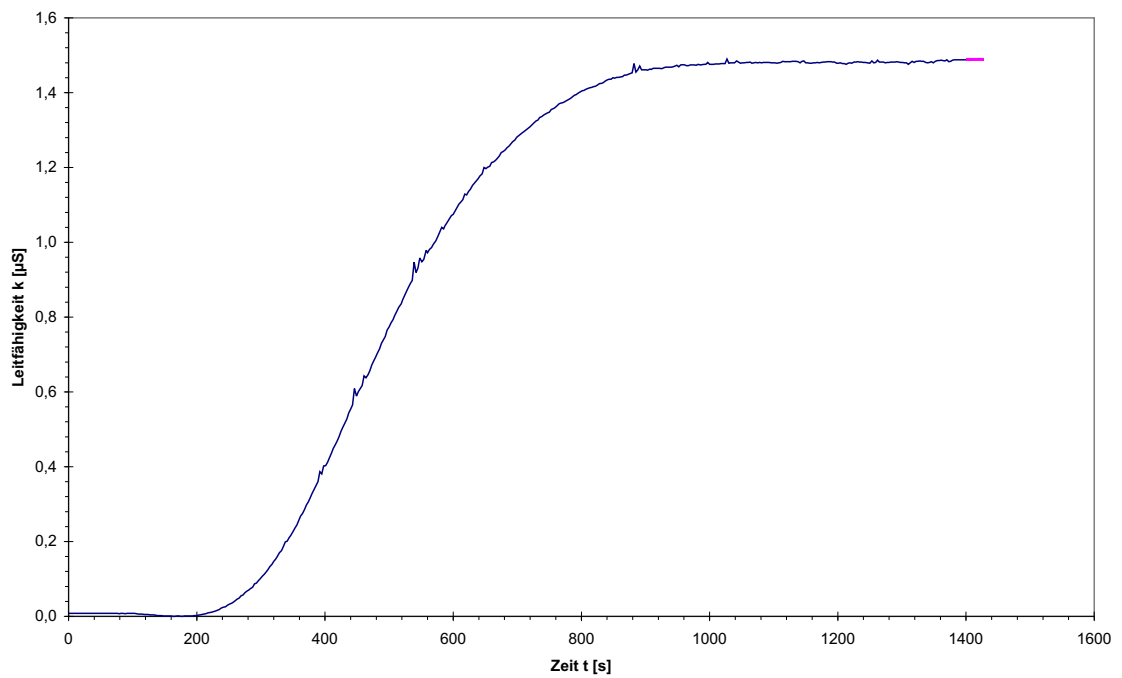


Abbildung 6: Leitfähigkeitsverlauf 5. Rührkessel in Kaskade

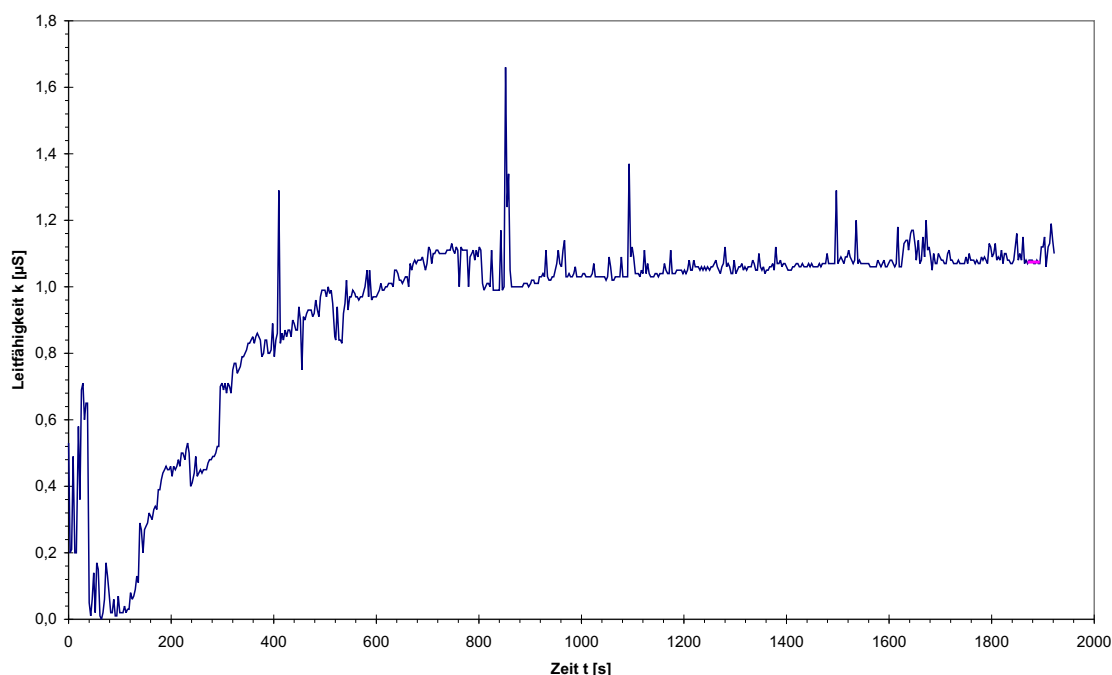


Abbildung 7: Leitfähigkeitsverlauf CSTR

Mit [5, Gleichung (8)]

$$X = \frac{c_{A0} - c_A}{c_{A0}} = 1 - \frac{c_A}{c_{A0}} \quad (5)$$

kann der Umsatzgrad im stationären Fall ermittelt werden. Der Vollständigkeit halber wird der Umsatzgrad auch für den diskontinuierlichen Fall ermittelt. Tabelle 2 enthält die somit erhaltenen Ergebnisse.

Tabelle 2: Ergebnisse für die Ermittlung des Umsatzgrades

		PFTR	Kaskade in	Kaskade out	CSTR	diskontinuierlich
c_0	[mol/l]			0,020		0,010
κ_0	[µS]			4,640		2,320
κ_A	[µS]	1,087	2,032	1,489	1,074	0,920
$c(t)$	[mol/l]	0,005	0,009	0,006	0,005	0,004
X		76,6 %	56,2 %	67,9 %	76,8 %	60,3 %

2.3 Bestimmung der theoretischen stationären Umsatzgrade

Die Massenbilanz der Komponente i ist nach [5, Gleichung (18)] gegeben durch

$$\underbrace{\frac{\partial c_i}{\partial t}}_{\text{Akkumulation}} = \underbrace{-\text{div}(c_i \bar{u})}_{\text{Konvektion}} + \underbrace{\text{div}(D_i^e \text{grad } c_i)}_{\text{Dispersion}} + \underbrace{\sum_j \nu_{ij} r_j}_{\text{Reaktion}} \quad (6)$$

Gleichung (6) vereinfacht sich im stationären Fall für eine volumenbeständige Reaktion ohne Dispersion im eindimensionalen Fall zu [5, Gleichung (21)]

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = -u_x \frac{\partial c_i}{\partial x} + r \quad (7)$$

Im folgenden wird für die Reaktortypen Rührkesselkaskade und idealer Rührkessel mit der, aus der Massenbilanz abgeleiteten, Konzentration c_A und der bekannten Anfangskonzentration $c_{A,0}$ der theoretische Umsatzgrad

$$X = 1 - \frac{c_A}{c_{A,0}} \quad (8)$$

im stationären Fall ermittelt.

2.3.1 Idealer Rührkessel

Bei äquimolaren Einsatzmengen erhält man für eine Reaktion 2. Ordnung nach [5, Gleichung (27)]

$$c_A = -\frac{1}{2k_1\tau} \cdot \left(1 - \sqrt{1 + 4k_1c_{A,0}\tau}\right) \quad (9)$$

Mit einer Verweilzeit von $\tau = 482,7 \text{ s}$ und einer Ausgangskonzentration von $c_0 = 0,02 \text{ mol/l}$ ergibt sich eine Gleichgewichtskonzentration $c = 2,673 \text{ mmol/l}$. Dies entspricht einem Umsatzgrad von 86,6 %.

2.3.2 Rührkesselkaskade

Für den ersten Kessel der Rührkesselkaskade gilt analog dem idealen Rührkessel Gleichung (9). Für jeden weiteren Rührkessel wird für die Ausgangskonzentration $c_{A,0}$ die Konzentration des vorherigen Kessels $c_{A,n-1}$ eingesetzt [5, Gleichung (32)].

$$c_{A,n} = -\frac{1}{2k_1\tau_n} \cdot \left(1 - \sqrt{1 + 4k_1c_{A,n-1}\tau_n}\right) \quad (10)$$

Die Verweilzeit τ_n kann dabei je nach Kesselgröße unterschiedliche Werte annehmen. Mit der Verweilzeit von $\tau = 75,0 \text{ s}$ und einer Ausgangskonzentration von $c_0 = 0,02 \text{ mol/l}$ ergeben sich die, in Tabelle 3 zusammengefassten, Werte.

Tabelle 3: Theoretisch zu erwartender Umsatzgrad für die Rührkesselkaskade

i-ter Kessel	Konzentration c_i <i>mmol/l</i>	Umsatzgrad X_i
1. Kessel	6,080	69,6 %
2. Kessel	2,904	85,5 %
3. Kessel	1,750	91,2 %
4. Kessel	1,204	94,0 %
5. Kessel	0,899	95,5 %

2.4 Umsatzgrad für die Rührkesselkaskade nach dem Treppenzugverfahren

Da bei der Rührkesselkaskade die Zulaufkonzentration des n-ten Kessels gleich der Ablaufkonzentration des (n-1)-ten Kessels ist, gilt nach [5, Gleichung (33)]

$$r = -\frac{1}{\tau} (c_{A,n} - c_{A,n-1}) = \frac{c_{A,n}}{\tau} - \frac{c_{A,n-1}}{\tau} \quad (11)$$

Es herrscht ein linearer Zusammenhang zwischen der Reaktionsgeschwindigkeit r und der Konzentration c mit der Steigung $-1/\tau$. Es sind diejenigen Wertepaare von r und c sinnvoll, die der Reaktionsgeschwindigkeitsgleichung $r = k_n \cdot c^n$ genügen. Aus Kapitel 2.1 sind k und n für die alkalische Esterverseifung bekannt und können nun grafisch aufgetragen werden.

Ausgehend von der bekannten Ausgangskonzentration $c_0 = 0,02 \text{ mol/l}$ wird nun mit der Steigung $-1/\tau = -0,0131 \text{ 1/s}$ die Gerade eingezeichnet, bis sich diese mit der Geschwindigkeitsfunktion schneidet. Der Schnittpunkt liefert die Endkonzentration des ersten und Ausgangskonzentration des zweiten Kessels c_1 . Dieses Verfahren wird, wie in Abbildung 8 solange fortgesetzt, bis die Endkonzentration des letzten Kessels erreicht ist.

Aus den ermittelten Endkonzentrationen wird nun nach Gleichung (8) der Umsatzgrad im n -ten Kessel berechnet. Die verwendeten Parameter sind in Tabelle 4, die erhaltenen Ergebnisse in Tabelle 5 zusammengefasst.

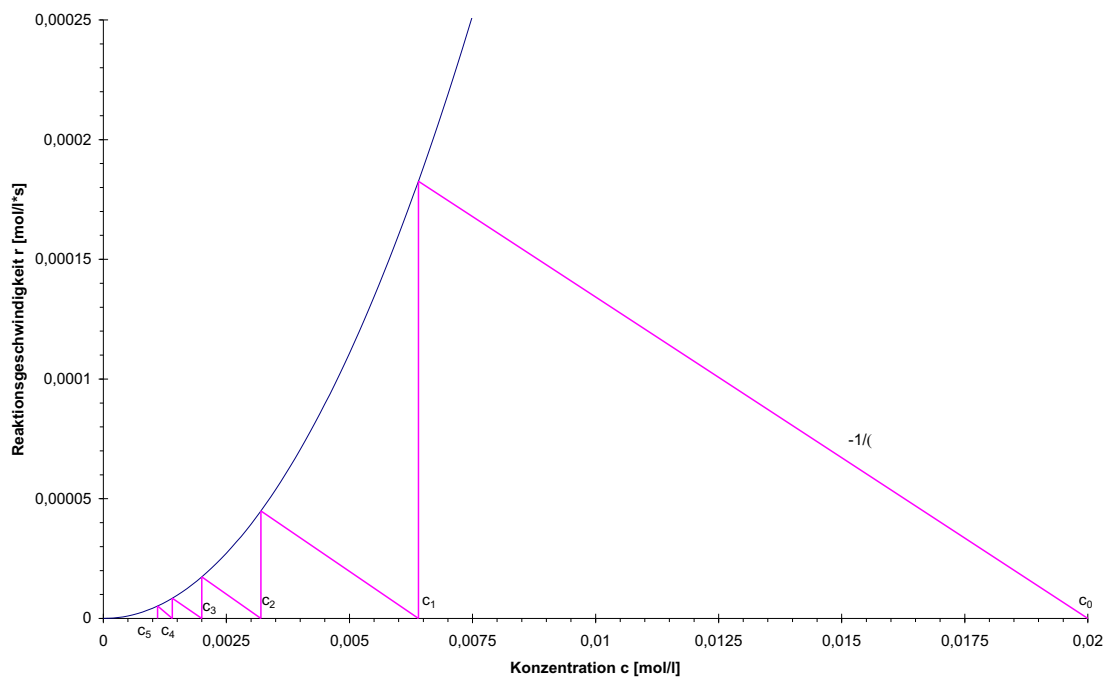


Abbildung 8: Ermittlung des Umsatzgrades nach dem Treppenzugverfahren

Tabelle 4: Angaben für das Treppenzugverfahren

Reaktionsordnung n	2,024
Reaktionsgeschwindigkeitskonstante k	5,025 l/mol · s
Volumenstrom \dot{V}	0,007 l/s
Reaktionsvolumen V_R	0,493 l
Verweilzeit τ	75,0 s
Steigung $-1/\tau$	-0,0131/s

Tabelle 5: Ergebnisse des Treppenzugverfahrens

i-ter Kessel	Konzentration c_i <i>mmol/l</i>	Umsatzgrad X_i
1. Kessel	6,4	68,0 %
2. Kessel	3,2	84,0 %
3. Kessel	2,0	90,0 %
4. Kessel	1,4	93,0 %
5. Kessel	1,1	94,5 %

2.5 Umsatz für das Strömungsrohr nach der Zuordnungsmethode

Die Bestimmung des Umsatzgrades für reale Reaktortypen kann über die von SCHOENEMANN entwickelte Zuordnungsmethode geschehen. Hierbei lässt sich allein aus Kenntnis der Verweilzeitverteilung (bzw. Verweilzeitsummenkurve) des jeweiligen Reaktors und der Änderung der Konzentration aus dem diskontinuierlichen Versuch ("Umsatzgradkurve") ein Gleichgewichtsumsatz bestimmen.

Zur Ermittlung von Abbildung 9 auf der nächsten Seite wird wie folgt vorgegangen:

1. Auftragung der Verweilzeitsummenkurve aus [2, Abb. 3] im *I.* Quadranten
Zur Auftragung der Verweilzeitsummenkurve aus den Rohdaten musste die Kurve durch Nutzung einer Spline-Funktion [3] genähert werden, um sicherzustellen, dass identische Zeitachsen vorliegen und so eine Zuordnung eines jeden Wertes möglich ist.
2. Auftragung der in Abschnitt 2.1 ermittelten Umsatzgradkurve im *II.* Quadranten.
Auch hier wurde die Kurve mit einer X-Achsen reskalierung auf jeweils eine Sekunde gesplined.
3. Ermittlung der neuen $X(F(t))$ -Kurve im *IV.* Quadranten.
Hierbei wird von der Y-Wert der $F(t)$ -Kurve in den *IV.* Quadranten gezogen und mit dem bei identischem t vorzufindenden Y-Wert der $X(t)$ -Kurve im *II.* Quadranten, welcher dann als neuer X-Wert im *IV.* Quadranten dient aufgetragen.
4. Numerische Integration des Flächeninhaltes (grau schraffiert) zur Bestimmung des Gleichgewichtsumsatzes nach der Trapezregel [1, Tab 36-3]:

$$X = \frac{F_i - F_{i-1}}{2} |X_{i-1} + X_i| \quad (12)$$

Als Wert für den Gleichgewichtsumsatz ergibt sich $X = 43,5 \%$.

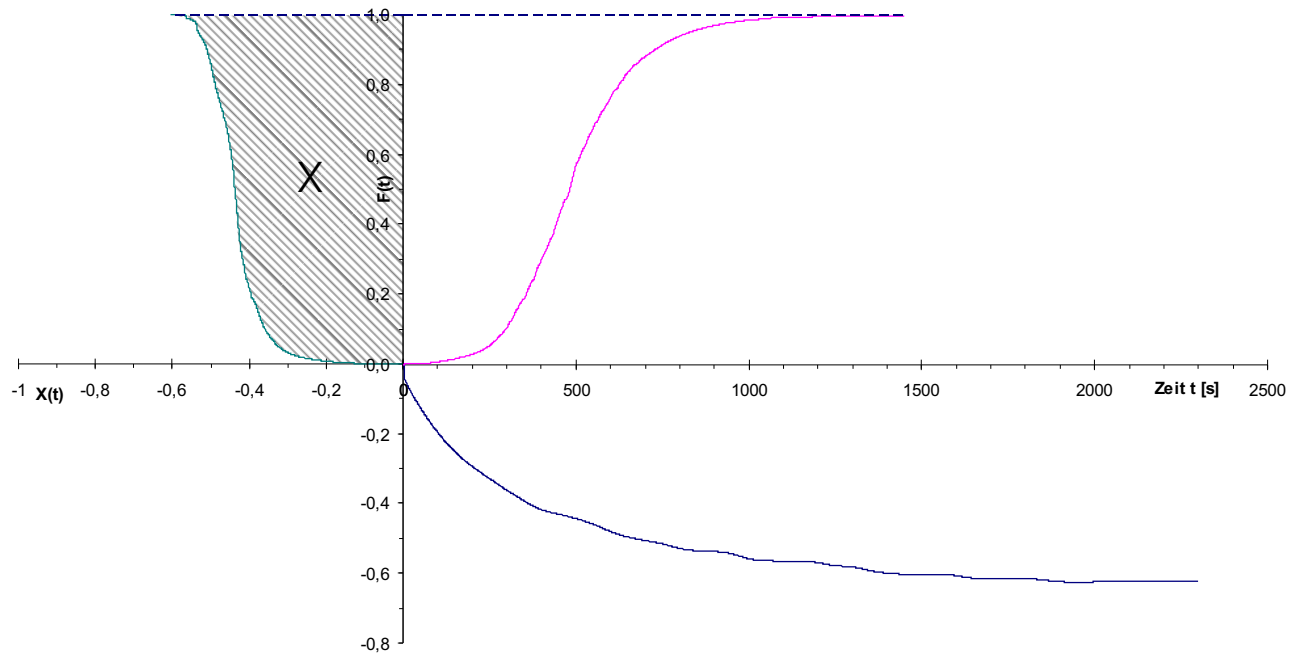


Abbildung 9: Zuordnungsmethode nach SCHOENEMANN

3 Diskussion

Zur besseren Übersicht sind in Tabelle 6 die, auf verschiedenen Wegen ermittelten, Umsatzgrade zusammengefasst und in Abbildung 10 grafisch aufgetragen.

Tabelle 6: Zusammenfassung der ermittelten Umsatzgrade

	PFTR	Kaskade <i>in</i>	Kaskade <i>out</i>	Rührkessel
Verweilzeit τ	644,3 s	75,0 s	374,8 s	482,7 s
theoretischer Umsatzgrad		69,6 %	95,5 %	86,6 %
gemessener Umsatzgrad	76,6 %	56,2 %	67,9 %	76,8 %
Treppenzugverfahren		68,0 %	94,5 %	
Zuordnungsmethode	43,5 %			
diskontinuierlicher Rührkessel				60,3 %
Abw. gemessen - theoretisch		-19,2 %	-28,9 %	-11,3 %
Abw. grafisch - theoretisch		-2,3 %	-1,0 %	

Im idealen Rührkessel wird mit 76,8%, dicht gefolgt vom Strömungsrohr mit 76,6%, der größte Umsatzgrad erreicht. Die Rührkesselkaskade weist im ersten Kessel einen Umsatzgrad von 69,6% und im fünften Kessel einen Umsatzgrad von 95,5% auf. Dieses Verhalten korreliert, mit Ausnahme des nichtidealen Strömungsrohrs, mit dem Verweilzeitverhalten. D.h. beim nichtidealen Strömungsrohr fallen Abweichungen vom Idealverhalten stark ins Gewicht.

Es fällt auf, dass die tatsächlich erreichten Umsatzgrade durchwegs geringer sind, als die theoretisch zu erwartenden. Dies liegt in dem nichtidealen Verhalten der Reaktoren begründet, wie z.B. Totzonen und Bypass-Strömungen aufgrund unzureichender Durchmischung. Der ideale

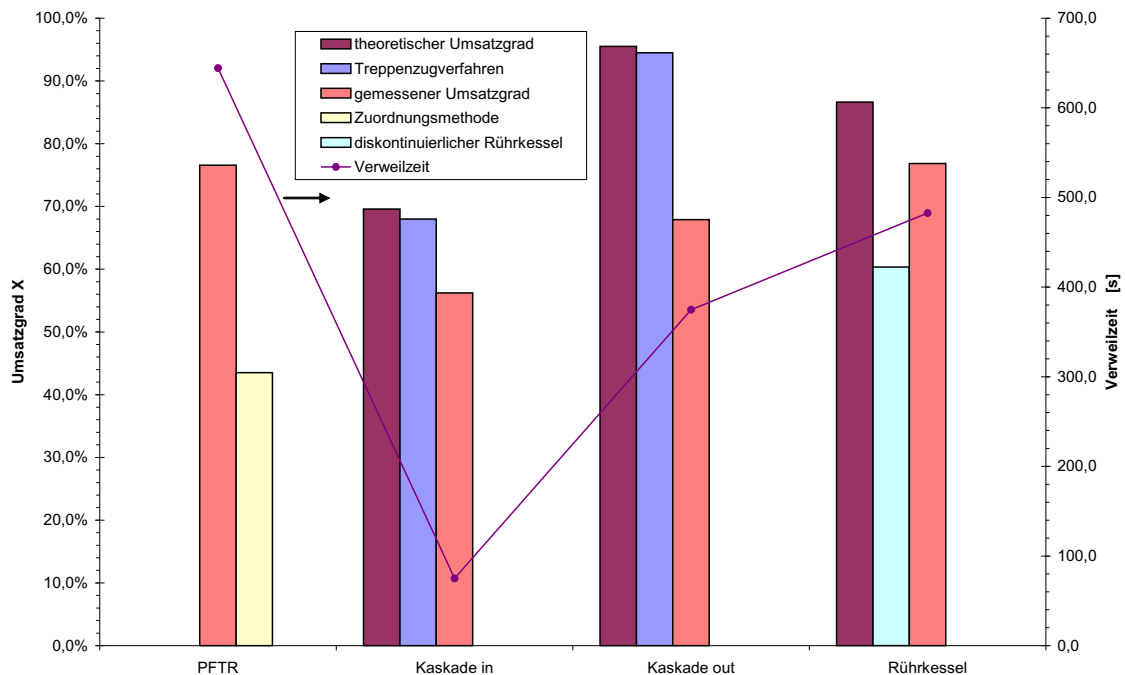


Abbildung 10: Auftragung der ermittelten Umsatzgrade mit der Verweilzeit

Rührkessel liegt mit $-11,3\%$ Abweichung dem idealen Verhalten am nächsten. Bei der Rührkesselskaskade wird deutlich, dass im fünften Kessel die Abweichung mit $-28,9\%$ größer ist als im ersten Kessel mit $-19,2\%$, was auf die Akkumulation des nichtidealen Verhaltens mit zunehmender Kesselzahl hinweist.

Das Treppenzugverfahren weist eine gute Übereinstimmung mit dem theoretisch berechneten Umsatzgrad auf. Die Abweichung von $-2,3\%$ bis $-1,0\%$ sind vergleichsweise niedrig. Dies liegt darin begründet, dass es direkt über die kinetischen Daten arbeitet, welche ja auch für die theoretische Berechnung verwendet werden. In so fern basieren sowohl das Treppenzugverfahren, als auch die theoretischen Daten aus den im Batch-Versuch ermittelten Werten.

Bei der Zuordnungsmethode wird auf die Verweilzeitsummenkurve aus dem Praktikumsversuch Verweilzeit [2] zurückgegriffen, welche allerdings bei halbem Volumenstrom aufgenommen wurde. Dies, und weiteres nicht ideales Verhalten resultieren in einer Abweichung des Umsatzgrades aus Zuordnungsmethode und Messung um den Faktor 2. Erstaunlich ist, dass hier der Wert aus der Zuordnungsmethode niedriger als der gemessene Wert liegt.

3.1 Fehlerquellen

- Für die Zuordnungsmethode wurde auf die Verweilzeitsummenkurve aus [2] zurückgegriffen, welche aber auf dem *halben* Volumenstrom basiert. Die reale Verweilzeitsummenkurve wäre weniger abgeflacht.
- Die Rotameter bzw. Pumpen schwanken von Zeit zu Zeit im Volumenstrom.

- Die Durchmischung der Vorratsbehälter ist vermutlich nicht vollständig.
- Die Temperatur der Versuchsbehälter verändert sich mit der Zeit, was die Leitfähigkeit beeinflusst.
- Der Leitfähigkeitssensor im Rührkessel weist einen starken Offset (etwa $5\mu S$) auf und hat zudem massive rauschbedingte Messchwankungen, was die diskontinuierliche Messung insgesamt verfälscht.

Anhang

A Symbolverzeichnis

Formelzeichen	Bezeichnung	Einheit
c	Konzentration	$\frac{mol}{l}$
c_0	Anfangskonzentration	$\frac{mol}{l}$
k	Geschwindigkeitskonstante	$\frac{m^3}{mol \cdot s}$
n	Reaktionsordnung	–
r	Reaktionsgeschwindigkeit	$\frac{mol}{l \cdot s}$
R	Stoffmengenänderungsgeschwindigkeit	$\frac{mol}{m^3 \cdot s}$
t	Zeit	s
u	Strömungsgeschwindigkeit	$\frac{m}{s}$
V_R	Reaktionsvolumen	l
\dot{V}	Volumenstrom	$\frac{l}{s}$
x	Axialkoordinate	m
X	Umsatzgrad	–
κ	Leitfähigkeit	μS
ν	Stöchiometrischer Koeffizient	–
τ	Verweilzeit	s

B Abbildungsverzeichnis

1	Rohdaten des Leitfähigkeitsverlaufes im diskontinuierlichen Versuches	2
2	Geglätteter Konzentrationsverlauf aus dem diskontinuierlichen Versuch	3
3	$\log(r)$ - $\log(c)$ -Diagramm	3
4	Leitfähigkeitsverlauf PFTR	4
5	Leitfähigkeitsverlauf Eingang Rührkesselkaskade	5
6	Leitfähigkeitsverlauf 5. Rührkessel in Kaskade	5
7	Leitfähigkeitsverlauf CSTR	6
8	Ermittlung des Umsatzgrades nach dem Treppenzugverfahren	8
9	Zuordnungsmethode nach SCHOENEMANN	10
10	Auftragung der ermittelten Umsatzgrade mit der Verweilzeit	11

C Tabellenverzeichnis

1	Basisdaten für die Versuchsdurchführung	1
2	Ergebnisse für die Ermittlung des Umsatzgrades	6
3	Theoretisch zu erwartender Umsatzgrad für die Rührkesselkaskade	7
4	Angaben für das Treppenzugverfahren	8
5	Ergebnisse des Treppenzugverfahrens	9
6	Zusammenfassung der ermittelten Umsatzgrade	10

D Literatur

[1] CZICHOS, Prof. Dr.-Ing. H. (Hrsg.): *Hütte - Die Grundlagen der Ingenieurwissenschaften*. Berlin, Heidelberg, New York : Springer-Verlag, 1991. – ISBN 3-540-19077-5

[2] ENZENBERGER, Florian ; WERNER, Sebastian: *Versuchsauswertung Verweilzeitverteilung*. Erlangen, Apr 2005

- [3] MARTENS, Dirk: *Microsoft Excel Makro: Regredierender Spline*
- [4] SCHULZ, Peter ; WEISS, Tobias: *Vesuchsbeschreibung Verweilzeitverteilung*. Erlangen: Lehrstuhl fuer Chemische Reaktionstechnik, Apr 2005
- [5] WEISS, Tobias: *Versuchsbeschreibung Umsatzgradbestimmung*. Erlangen: Lehrstuhl fuer Chemische Reaktionstechnik, Apr 2005