



PROTOKOLL REAKTIONSTECHNIK

Versuche Kinetik, Verweilzeit & Umsatzgrad

Gruppe I (BCUC4)

Teilnehmer:

Roman-Luca Zank
Willy Messerschmidt

Protokollführer:	Roman-Luca Zank & Willy Messerschmidt
Datum der Versuchsdurchführung:	15.05.2020
Abgabedatum:	19.05.2020

Merseburg den 20. Mai 2020

Inhaltsverzeichnis

1	Zielbeschreibung	2
1.1	Kinetik	2
1.2	Verweilzeit	2
1.3	Umsatzgrad	2
2	Durchführung	2
2.1	Durchführung zum Versuch Kinetik	2
2.2	Durchführung zum Versuch Verweilzeit	2
2.3	Durchführung zum Versuch Umsatzgrad	3
3	Auswertung	3
3.1	Kinetik	3
3.2	Verweilzeit	6
3.3	Umsatzgrad	10
3.4	Berechnung eines kontinuierlichen Reaktors	13
4	Fazit	15
5	Fehlerbetrachtung	15

1 Zielbeschreibung

1.1 Kinetik

Die kinetischen Parameter einer Verseifungsreaktion sollen aus der Messgröße Leitfähigkeit bestimmt werden. Die betrachteten Größen sind Reaktionsordnung, Stoßfaktor und Aktivierungsenergie.

1.2 Verweilzeit

Ziel dieses Versuches ist die Beschreibung einer realen Reaktorkaskade. Aus experimentellen Daten sollen die Kenngrößen Bodensteinzahl und Kesselzahl des Verweilzeitverhaltens abgeleitet werden.

1.3 Umsatzgrad

Der Umsatzgrad der Verseifungsreaktion, welche auch in den vorausgegangenen Versuchen betrachtet wurde, wird in diesem Versuch an einer realen Anlage unter identischen Prozessbedingungen wie auch zuvor ermittelt.

2 Durchführung

2.1 Durchführung zum Versuch Kinetik

Der Verwendete Reaktor wies ein Volumen von 1 L auf. Das Reaktionsgemisch wurde mit einem Ankerrührer bei einer Drehzahl von $100 \frac{1}{\text{min}}$ homogenisiert. Ein Thermostat sorgte für konstante Temperaturen. Der Versuch wurde drei mal wiederholt. Dabei lagen die Temperaturen bei 23,5 °C, 30,2 °C und 37,0 °C.

Es wurde die hydrolytische Spaltung des Essigsäureethylesters in alkalischem Milieu untersucht.

Einer Vorlage aus 1 L 0,05 molarer Natriumhydroxidlösung wurde zum Zeitpunkt Null jeweils 0,05 Mol reiner Essigsäureethylether zugegeben.

Die Leitfähigkeitsmessung erfolgte automatisch alle 5 Sekunden, durch das INOLAB-IDS MULTI9430, in Verbindung mit einer entsprechenden Sonde, automatisch, für annähernd 15 Minuten.

2.2 Durchführung zum Versuch Verweilzeit

Anstelle des einfachen Rührkessels wurde hier eine Rührkesselkaskade aus drei Rührkesseln eingesetzt. Jeder Kessel verfügte über einen eigenen Rührer. Es wurde deionisiertes Wasser und eine eingefärbte, schwache Salzlösung verwendet. Im ersten Teilversuch wurde durch die Zugabe einer geringen Menge Salzlösung eine Impuls-markierung erzeugt. Der Volumenstrom an deionisiertem Wasser belief sich auf $8 \frac{\text{L}}{\text{h}}$.

Im zweiten Teil fand eine Verdrängung des deionisierten Wassers durch das leicht salzbeladene Wasser statt. Der Salzwasservolumenstrom betrug in diesem Fall $10 \frac{\text{L}}{\text{h}}$. Messstellen für die Leitfähigkeit befanden sich hinter jedem Kessel.

Die Leitfähigkeitswerte wurden automatisch alle fünf Sekunden über den Computer erfasst. Zur Dosierung des Wassers wurde über Schlauchpumpen verwirklicht.

2.3 Durchführung zum Versuch Umsatzgrad

In Vorbereitung auf den Versuch zum Umsatzgrad wurden je 6 L 0,1 molare Natriumhydroxid- und Essigsäureethylesterlösung angemischt. Die Anlage mit der Rührkesselskaskade wurde entleert. Es wurde der gleiche Gesamtvolumenstrom wie im zweiten Teil des Versuches zur Verweilzeit, von $10 \frac{\text{L}}{\text{h}}$, eingestellt. Dieser setzte sich aus $5 \frac{\text{L}}{\text{h}}$ Natriumhydroxidlösung und $5 \frac{\text{L}}{\text{h}}$ Essigsäureethylesterlösung zusammen. Die Leitfähigkeitswerte wurden nach jedem der drei Kessel automatisch alle fünf Sekunden aufgenommen.

3 Auswertung

3.1 Kinetik

Aus den gemessenen Leitfähigkeiten des Versuchs „Kinetik“ wurde der Umsatzgrad $X(t)$ bestimmt (siehe Gl. 1). Die Leitfähigkeit λ_{∞} wurde zum Ende des Praktikums, nach vollständig abgelaufener Reaktion gemessen.

$$X(t) = \frac{|\lambda_0 - \lambda(t)|}{|\lambda_0 - \lambda_{\infty}|} \quad (1)$$

Mit dem Umsatzgrad $X(t)$ und der Ausgangskonzentration $c_0(\text{NaOH})$ lässt sich der Konzentrationsverlauf $c(t)$ von NaOH ermitteln (siehe Gl. 2) und wie in Abb. 1 für die drei Versuchstemperaturen darstellen.

$$c(t) = (1 - X(t)) \cdot c_0(\text{NaOH}) \quad (2)$$

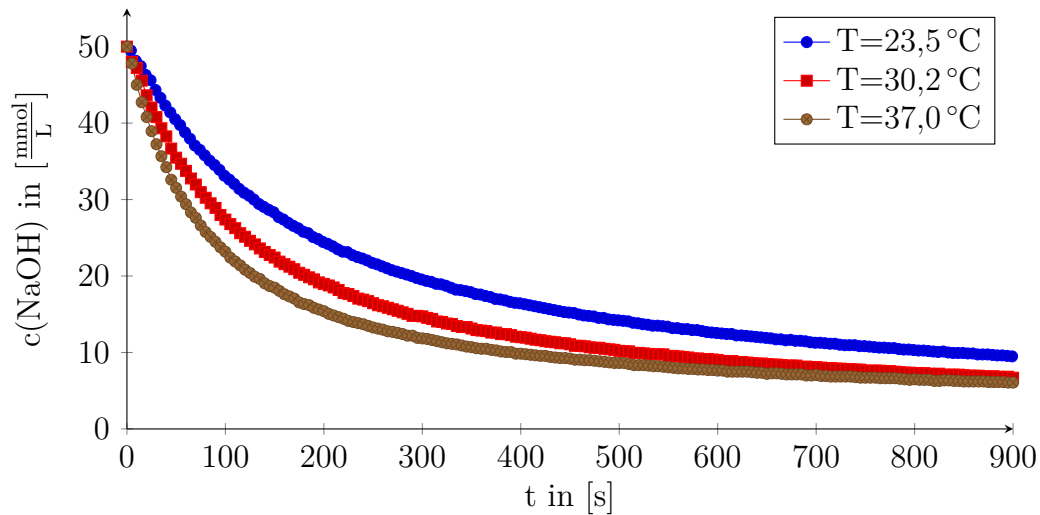
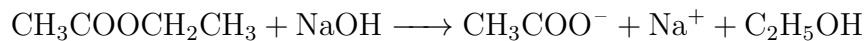


Abb. 1: Konzentration von NaOH über der Zeit

Aus den Stöchiometriefaktoren der zugrundeliegenden Reaktionsgleichung und dem Konzentrationsverlauf lässt sich des Weiteren die Reaktionsgeschwindigkeit r bestimmen.



Für die Natronlauge als Edukt ergibt sich somit ein Stöchiometrikoeffizient von $\nu(\text{NaOH}) = -1$. Kombiniert werden diese Zusammenhänge in Gl. 3 mit Hilfe der Stoffmengenänderungsgeschwindigkeit R .

$$\begin{aligned} R_{\text{NaOH}} &= \nu(\text{NaOH}) \cdot r \approx \frac{\Delta c(\text{NaOH})}{\Delta t} \\ r &= \nu(\text{NaOH}) \cdot \frac{\Delta c(\text{NaOH})}{\Delta t} \end{aligned} \quad (3)$$

Um über die Reaktionsgeschwindigkeit den Stoßfaktor k bestimmen zu können, wird diese in Gl. 4, mit dem Potenzansatz in Zusammenhang gebracht. In Abb.2 sind die linearen Verläufe der Messwerte unter Einbeziehung von Gl. 4 für die untersuchten Temperaturen aufgetragen.

$$\begin{aligned} -r &= -k \cdot c(\text{NaOH})^n \\ r &= k \cdot c(\text{NaOH})^n \\ \ln r &= \ln k + \ln c(\text{NaOH}) \cdot n \end{aligned} \quad (4)$$

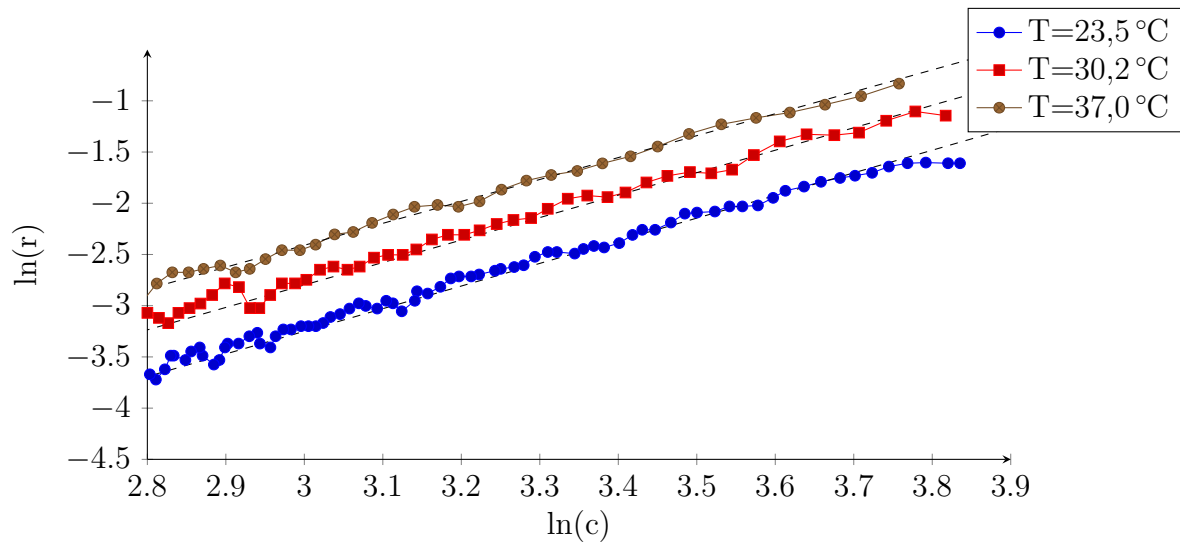


Abb. 2: Logarithmus der Reaktionsgeschwindigkeit über dem Logarithmus der Konzentration (in diesem Versuch die Leitfähigkeit nach dem Ende des Praktikums)

Regressionsgeraden y und Bestimmtheitsmaß R^2 :

$$y(T = 23,5\text{ °C}) = 2,21 \cdot x - 9,88 \quad | \quad R^2 = 0,6849$$

$$y(T = 32,2\text{ °C}) = 2,19 \cdot x - 9,38 \quad | \quad R^2 = 0,9016$$

$$y(T = 37,0\text{ °C}) = 2,14 \cdot x - 8,83 \quad | \quad R^2 = 0,9179$$

Tab. 1: Kinetische Kennwerte

Temperatur in °C	$\ln k$	Geschwindigkeitskonstante k in $\frac{\text{L}}{\text{mmol} \cdot \text{s}}$	$\frac{1}{T}$ in K	Reaktionsordnung n
23,5	-9,88	$5,13 \cdot 10^{-5}$	$3,37 \cdot 10^{-3}$	2,21
30,2	-9,38	$8,48 \cdot 10^{-5}$	$3,30 \cdot 10^{-3}$	2,19
37,0	-8,83	$1,47 \cdot 10^{-4}$	$3,22 \cdot 10^{-3}$	2,14

Für die Berechnung des Stoßfaktors k_0 und der Aktivierungsenergie E_A können die berechneten kinetischen Kennwerte Stoßfaktor k und die reziproke Temperatur $\frac{1}{T}$ in einem ARRHENIUS-Diagramm dargestellt werden (siehe Abb. 3).

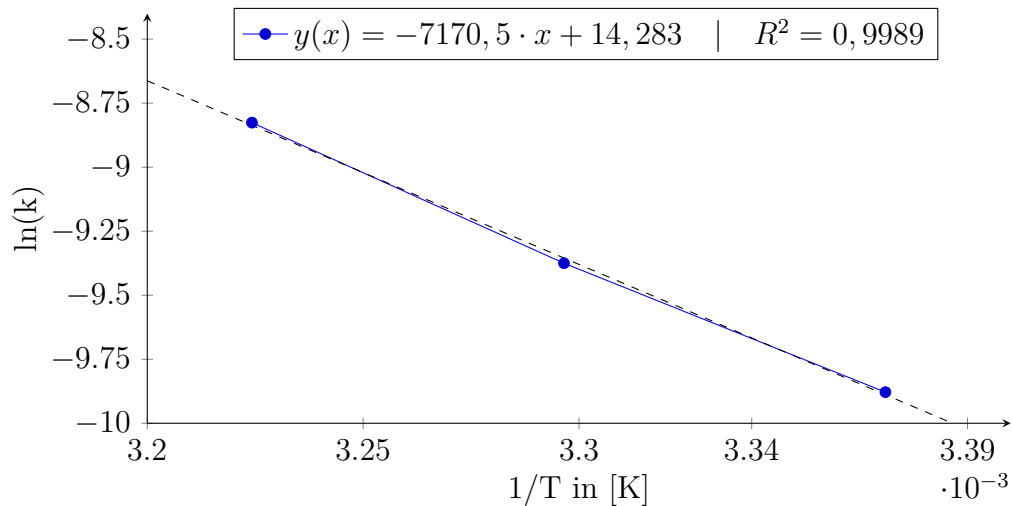


Abb. 3: ARRHENIUS-Diagramm

$$\ln k = \ln k_0 - \frac{E_A}{R \cdot T}$$

$$E_A = (\ln k_0 - \ln k) \cdot R \cdot T \quad (5)$$

Tab. 2: Kinetische Konstanten

$\ln k_0$	Stoßfaktor k_0 in $\frac{\text{L}}{\text{mmol} \cdot \text{s}}$	Aktivierungsenergie E_A in $\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$
14,283	$1,6 \cdot 10^6$	59,6

3.2 Verweilzeit

Berechnung von $E(t)$ bei der Impulsmarkierung:

$$E(t_m) = \frac{c(t_m)}{\int_0^\infty c(t) dt} \approx \frac{c(t_m)}{\left(\frac{c_0}{2} + c_1 + \dots + c_{L-1} + \frac{c_L}{2}\right) \cdot \Delta t} \quad (6)$$

Berechnung von $F(t)$ bei der Impulsmarkierung:

$$F(t_m) = \int_{t_0}^{t_m} E(t) dt \approx \left(\frac{E(t)_0}{2} + c_1 + \dots + c_{m-1} + \frac{c_m}{2}\right) \cdot \Delta t \quad (7)$$

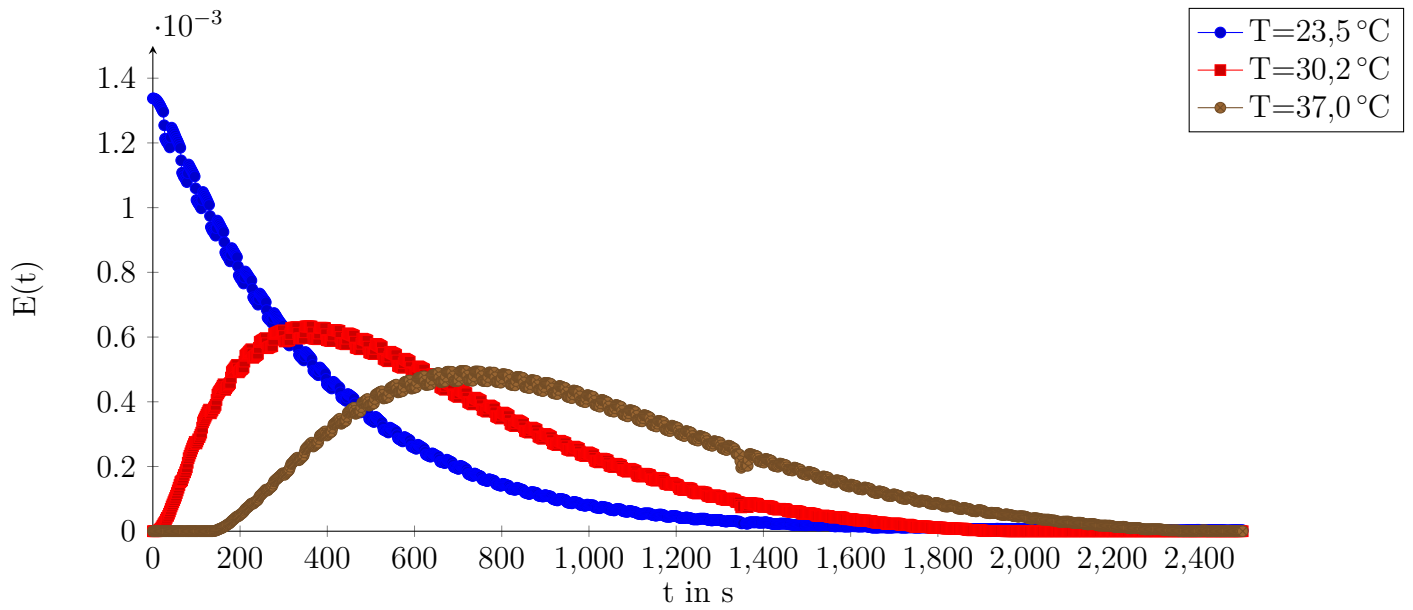


Abb. 4: E(t) Impulsmarkierung

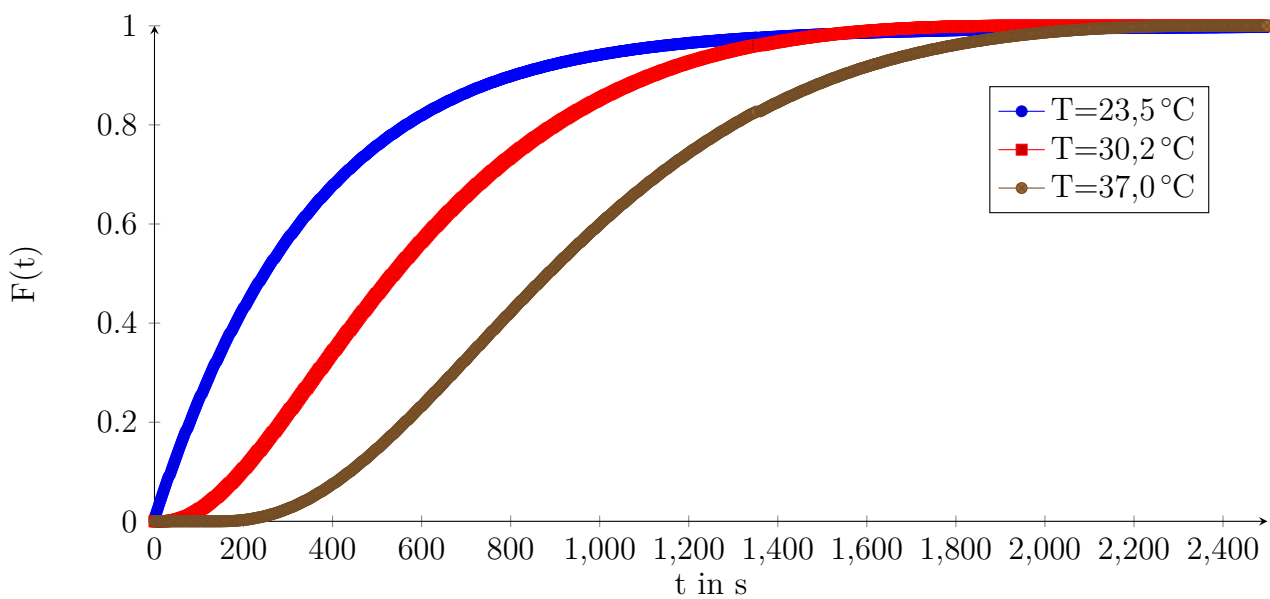


Abb. 5: F(t) Impulsmarkierung

Berechnung von F(t) bei der Verdrängungsmarkierung:

$$F(t_m) = \frac{c(t_m)}{c_0} \quad (8)$$

Berechnung von E(t) bei der Verdrängungsmarkierung:

$$E(t_m) = \frac{dF(t_m)}{dt} \approx \frac{F(t_{m+1}) - F(t_{m-1})}{t_{m+1} - t_{m-1}} \approx \frac{F(t_{m+1}) - F(t_{m-1})}{2 \cdot \Delta t} \quad (9)$$

Berechnung der Verweilzeit \bar{t} bzw. τ

$$\tau \approx \left[\frac{t_0 \cdot E_0}{2} + t_1 \cdot E_1 + \dots + t_{L-1} \cdot E_{L-1} + \frac{t_L \cdot E_L}{2} \right] \cdot \Delta t \quad (10)$$

Berechnung der Varianz σ^2

$$\sigma^2 \approx \left[\frac{t_0^2 \cdot E_0}{2} + t_1^2 \cdot E_1 + \dots + t_{L-1}^2 \cdot E_{L-1} + \frac{t_L^2 \cdot E_L}{2} \right] \cdot \Delta t - (\tau)^2 \quad (11)$$

Berechnung der genormten Varianz σ_{Θ}^2

$$\sigma_{\Theta}^2 = \frac{\sigma^2}{\tau^2} \quad (12)$$

Berechnung der Bodensteinzahl Bo

Startwert: $Bo = \frac{2}{\sigma_{\Theta}^2}$

$$Bo = \frac{2}{\sigma_{\Theta}^2 + \frac{2}{Bo^2} \cdot (1 - e^{-Bo})} \quad (13)$$

Iterativ ermittelt über Excel VBA Makro mit einer Abweichung von 10^{-5} zur vorherigen Bodensteinzahl.

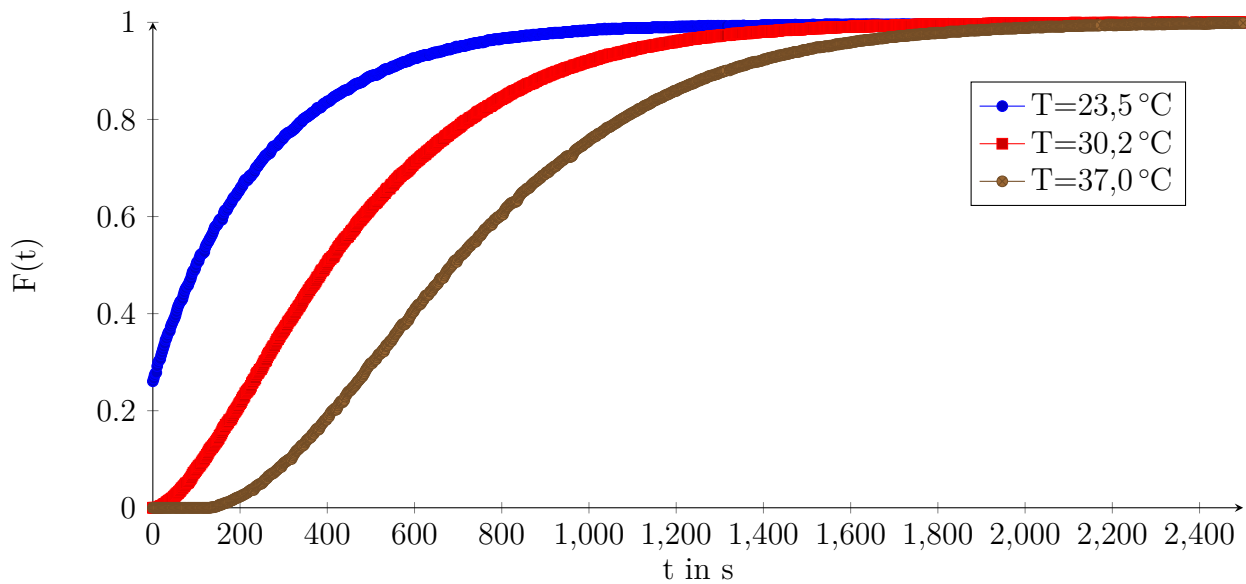


Abb. 6: $F(t)$ Verdrängung

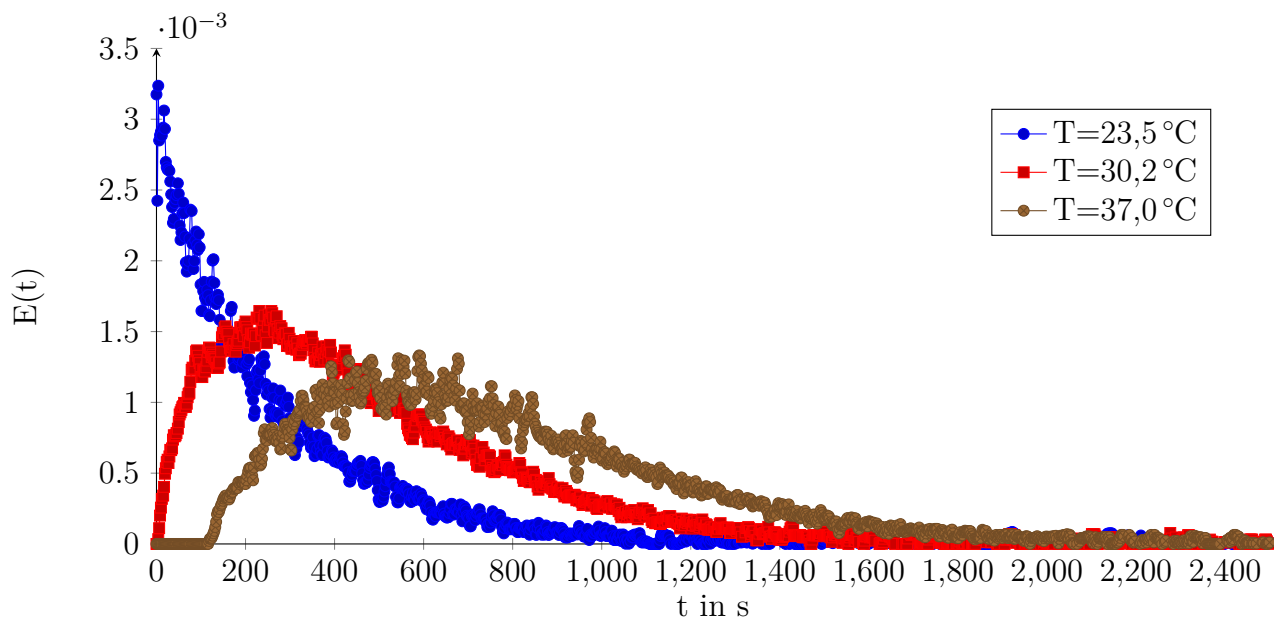


Abb. 7: $E(t)$ Verdrängung

Tab. 3: Berechnete Werte aus den Verweilzeiten der Impulsmarkierung

	RK1	RK1+RK2	RK1+RK2+RK3
VWZ in min	≈ 6	≈ 10	≈ 16
Varianz in min²	134 459	128 017	177 191
Normierte Varianz	1,05	0,35	0,20
Bodensteinzahl	$1,9 \cdot 10^{-2}$	4,5	8,9
Kesselzahl	1,5	3,3	5,5

Tab. 4: Berechnete Werte aus den Verweilzeiten der Verdrängungsmarkierung

	RK1	RK1+RK2	RK1+RK2+RK3
VWZ in min	≈ 6	≈ 16	≈ 25
Varianz in min²	75 059	372 779	1 165 252
Normierte Varianz	0,48	0,41	0,50
Bodensteinzahl	2,7	3,5	2,6
Kesselzahl	2,5	2,8	2,4

3.3 Umsatzgrad

Berechnung der experimentell bestimmten Umsatzgrade:

$$X_{\text{experimentell}} = \frac{|\lambda_0 - \lambda|}{|\lambda_0 - \lambda_\infty|} \quad (14)$$

Tab. 5: Experimentell bestimmte Umsatzgrade

	RK1	RK1+RK2	RK1+RK2+RK3
X in %	≈ 49	≈ 66	≈ 73

Berechnung der analytisch bestimmten Umsatzgrade aus den kinetischen Kennwerten:

$$X_{\text{analytisch}} = 1 - \left[1 + k(T) \cdot (n-1) \cdot c_{A,0}^{n-1} \cdot t \right]^{\frac{1}{1-n}} \quad (15)$$

Tab. 6: Analytische Umsatzgrade aus den kinetischen Kennwerten

	T=23,5 °C	T=30,2 °C	T=37,0 °C
X in %	≈ 64	≈ 72	≈ 77

Berechnung der mittleren Umsatzgrade aus E(t) der Impulsmarkierung und $X(t)_{\text{analytisch}}$ (Inkrementmethode)

$$\bar{X} = \int_0^\infty E(t) \cdot X_{\text{analytisch}}(t) dt \approx (E_1 \cdot X_1 + \dots + E_L \cdot X_L) \cdot \Delta t \quad (16)$$

Tab. 7: Mittlere Umsatzgrade aus E(t) der Impulsmarkierung und $X(t)_{\text{analytisch}}$ (Inkrementmethode)

	RK1	RK1+RK2	RK1+RK2+RK3
X in % bei T= 23,5 °C	≈ 52	≈ 69	≈ 79
X in % bei T= 30,2 °C	≈ 60	≈ 77	≈ 89
X in % bei T= 37,0 °C	≈ 67	≈ 82	≈ 89

Bestimmung der idealen Umsatzgrade aus E(t) der Impulsmarkierung und $X(t)_{\text{analytisch}}$ (Solver):

$$\begin{aligned} r_a &= X \cdot \frac{c_0}{\tau} \\ r_b &= k \cdot c_{A,0}^n \cdot (1-X)^n \\ r_a &= r_b \\ X \cdot \frac{c_0}{\tau} &= k \cdot c_{A,0}^n \cdot (1-X)^n \end{aligned} \quad (17)$$

Methode des kleinsten Quadrates: gesucht ist $\text{Min}[\bar{x}^2 = (|ra - rb|)^2]$

Tab. 8: Ideale Umsatzgrade aus $E(t)$ der Impulsmarkierung und $X(t)_{\text{analytisch}}$ (Solver)

	RK1	RK1+RK2	RK1+RK2+RK3
X in % bei T= 23,5 °C	≈ 50	≈ 71	≈ 80
X in % bei T= 30,2 °C	≈ 57	≈ 75	≈ 82
X in % bei T= 37,0 °C	≈ 62	≈ 78	≈ 84

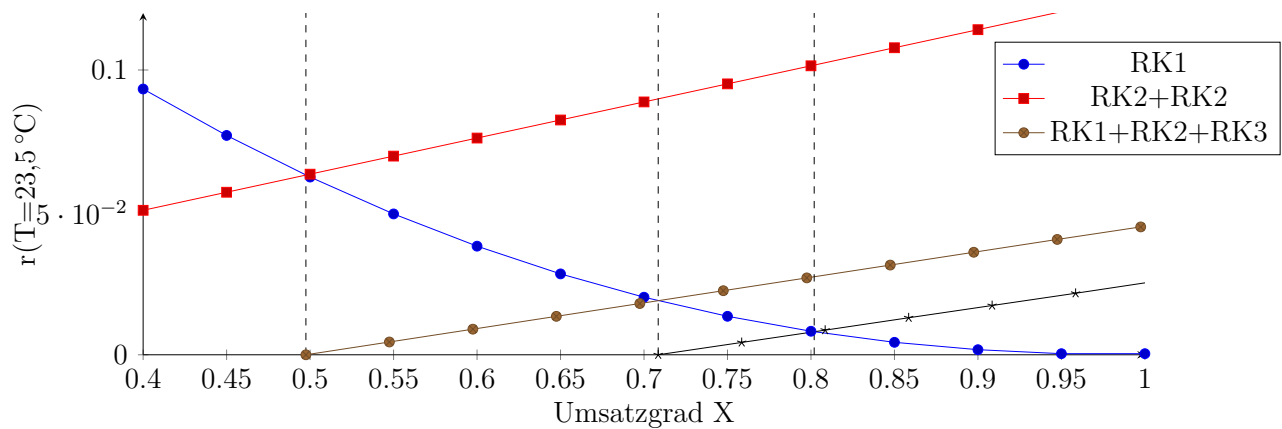


Abb. 8: Grafische Bestimmung der idealen Umsatzgrade bei T=23,5 °C

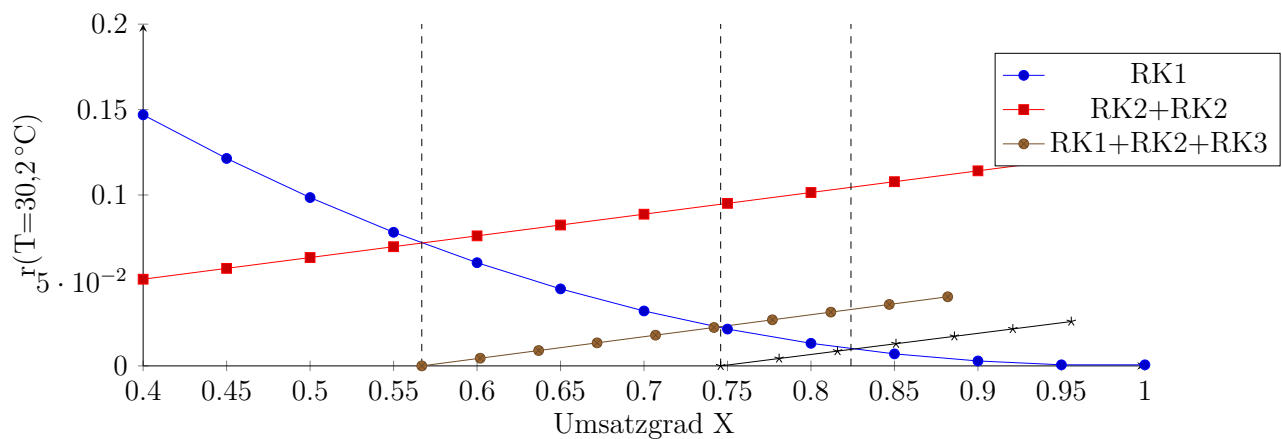


Abb. 9: Grafische Bestimmung der idealen Umsatzgrade bei T=30,2 °C

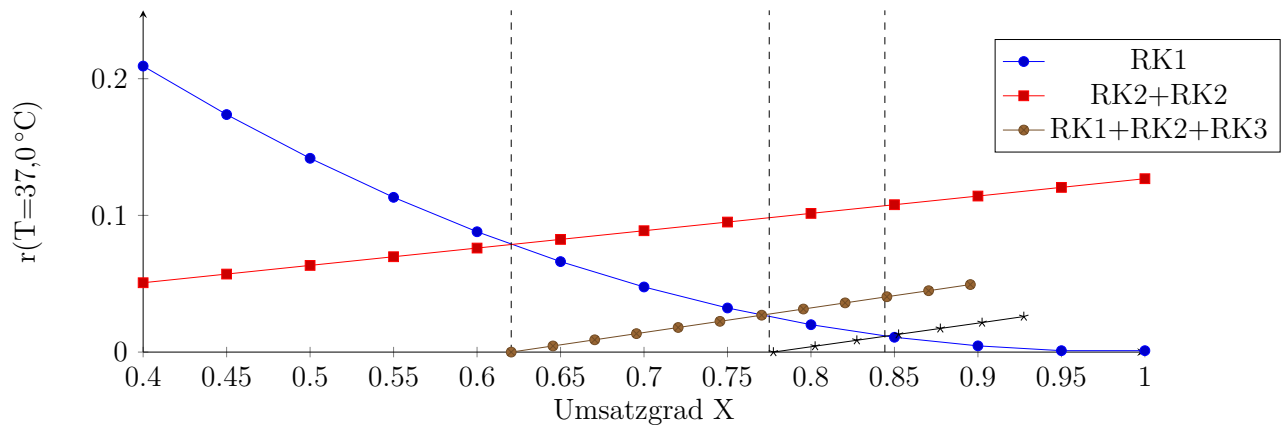


Abb. 10: Grafische Bestimmung der idealen Umsatzgrade bei $T=37,0^{\circ}\text{C}$

3.4 Berechnung eines kontinuierlichen Reaktors

- $100\,000 \frac{\text{t}}{\text{a}}$ Natriumacetat
- $8000 \frac{\text{t}}{\text{a}}$
- Reaktionstemperatur 32°C
- Umsatzgrad $X = 80\%$

$$\begin{aligned}\dot{m} &= \frac{100\,000 \frac{\text{t}}{\text{a}}}{8000 \frac{\text{t}}{\text{a}}} = 12,5 \frac{\text{t}}{\text{h}} = 3472,2 \frac{\text{g}}{\text{s}} \\ \dot{n} = \frac{\dot{m}}{M} &= \frac{3472,2 \frac{\text{g}}{\text{s}}}{82,03 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} = 42,34 \frac{\text{mol}}{\text{s}}\end{aligned}\quad (18)$$

$$\begin{aligned}\dot{n}_\omega(\text{NaAc}) &= \dot{n}_\alpha(\text{NaOH}) \cdot X \\ \dot{n}_\alpha(\text{NaOH}) &= \frac{\dot{n}_\omega(\text{NaAc})}{X} \\ &= \frac{42,34 \frac{\text{mol}}{\text{s}}}{0,8} = 52,93 \frac{\text{mol}}{\text{s}}\end{aligned}\quad (19)$$

$$\begin{aligned}k_{32^\circ\text{C}} &= k_0 \cdot e^{-\frac{E_A}{R \cdot T}} \\ &= 1,6 \cdot 10^6 \cdot e^{-\frac{59,6 \frac{\text{J}}{\text{mol}} \cdot 10^3}{8,314 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \cdot 305 \text{ K}}} \\ &= 9,96 \cdot 10^{-5} \frac{\text{L}}{\text{mmol} \cdot \text{s}}\end{aligned}\quad (20)$$

Im folgenden wird die Reaktionsordnung $n = 2$ und eine Verweilzeit von $\tau = 0,25 \text{ h}$ angenommen

$$\begin{aligned}X \cdot \frac{c_0}{\tau} &= k \cdot c_0^n \cdot (1 - X)^n \\ c_0 &= \frac{X}{\tau \cdot k \cdot (1 - X)^n} \\ &= \frac{0,8}{900 \text{ s} \cdot 9,96 \cdot 10^{-5} \frac{\text{m}^3}{\text{mol} \cdot \text{s}} \cdot (1 - 0,8)^2} \\ &= 223,115 \frac{\text{mol}}{\text{m}^3}\end{aligned}\quad (21)$$

$$\begin{aligned}\dot{V} = \frac{\dot{n}}{c_0} &= \frac{53 \frac{\text{mol}}{\text{s}}}{0,223 \frac{\text{mol}}{\text{L}}} \\ &= 237,5 \frac{\text{L}}{\text{s}}\end{aligned}\quad (22)$$

$$\begin{aligned}
\tau &= \frac{V_R}{\dot{V}} \\
V_R &= \tau \cdot \dot{V} = 0,2375 \frac{\text{m}^3}{\text{s}} \cdot 900\text{s} \\
&\approx \underline{\underline{215\text{m}^3}}
\end{aligned} \tag{23}$$

4 Fazit

Der berechnete Stoßfaktor k_0 beträgt $1,6 \cdot 10^6$ und die Aktivierungsenergie $59,6 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$. Die Reaktionordnung beläuft sich auf $n \approx 2,2$. (vgl. Tab.2)

Für die Rührkesselkaskade aus drei Kesseln konnten die Kenngrößen Bodensteinzahl und Kesselzahl zwar ermittelt werden, die erhaltenen Ergebnisse unterscheiden sich allerdings stark voneinander. Je nach dem ob eine Impuls- oder eine Verdrängungsmarkierung durchgeführt wurde. Die Bodensteinzahl der Rührkesselkaskade bewegt sich demnach zwischen 2,6 und 8,9. Die Kesselzahl liegt zwischen 2,4 und 5,5. (vgl. Tab.3 und Tab.4)

Der Umsatzgrad der Reaktion ist von der Reaktionstemperatur abhängig. Allgemein gilt, dass er mit der Temperatur ansteigt. Der, nach Durchlauf von drei Rührkesseln, erzielte Umsatzgrad lag bei 73% (vgl. Tab.5). Dies liegt unter dem erwarteten und zuvor analytisch bestimmten Umsatzgrad von 77% (vgl. Tab.6).

Die Berechnung eines kontinuierlich betriebenen Reaktors bei einer Temperatur von 32°C und einem Umsatz von $100\,000 \frac{\text{t}}{\text{a}}$ ergab ein Reaktorvolumen von rund 215 m^3 . Das Ergebnis ist nur zur Veranschaulichung der Größenordnung geeignet. Das Reaktorvolumen ließe sich durch eine Erhöhung der Reaktionstemperatur oder über die Anpassung der Konzentrationen verkleinern.

Die berechneten Kennzahlen und Umsatzgrade sind sehr kritisch zu handhaben. Die verwendeten Formeln sind größtenteils empirischen Ursprungs und keine exakt herleitbaren Gesetzmäßigkeiten. Erschwerend kommt hinzu, dass Messfehlerbehaftete Größen potenziert in den Rechnungen vorkommen. Kleinste Fehler haben dadurch deutlich spürbare Auswirkungen. Es ist von Abweichungen von 10% und mehr auszugehen.

5 Fehlerbetrachtung

Bei der Herstellung der Natronlauge für den Versuchsteil Kinetik ging etwas Lösung verloren. Dies wurde dadurch ersichtlich, dass beim Befüllen von drei Maßkolben zu je 1 l, ein Maßkolben nicht gänzlich gefüllt werden konnte. Der Verlust wird auf maximal 5 mL geschätzt. Die resultierende Abweichung beträgt damit 0,5% und kann gegenüber anderen zufälligen Fehlern vernachlässigt werden.

Im Versuchsteil Umsatzgrad wurde der Verlauf dadurch gestört, dass eine Schlauchpumpe Luft zog. Die Reaktionslösung setzte sich damit ab einem schwer zu bestimmenden Zeitpunkt nicht mehr äquimolar zusammen. Die Endleitfähigkeit konnte daher nicht aus dem Produktgemisch ermittelt werden. Anstatt dieser wurde für die Berechnungen die mittlere Endleitfähigkeit aus dem Versuchsteil Kinetik noch einmal verwendet.

Der Essigsäureethylether besitzt einen Flammpunkt von -4°C und ist damit als leicht flüchtig einzustufen. Während der Umsetzung im offenen Rührkessel, insbesondere bei Temperaturen bis knapp 40°C , könnte ein geringer Anteil verdampft sein. Da die zugegebene Menge auf $\frac{1}{100}\text{mL}$ genau abgemessen wurde, könnte sich dieser Einfluss auf die Reaktion ausgewirkt haben.

Messfehler könnten ihren Ursprung in den Sensoren haben. Die Verwendung von mindestens 4 verschiedenen Leitfähigkeitsmessgeräten, welche vorher nicht mit einer einheitlichen Kalibrierlösung überprüft wurden, ist als bedeutende Fehlerquelle anzunehmen.

Während der Messungen im Rührkessel schwankte die Temperatur trotz Thermostat um rund $\pm 0,5^{\circ}\text{C}$. Ein exaktes Ablesen der eingestellten Volumenströme an der Rührkesselkaskade war nicht möglich, da die Durchflussanzeigen, durch die stoßweise Förderung der Schlauchpumpen, nie zur Ruhe kamen.

Die Reaktion wurde im Rührkessel jeweils für nur etwa 15 Minuten beobachtet. Die Reaktion war zu diesem Zeitpunkt noch nicht vollständig zum Erliegen gekommen. Die Messung der Endleitfähigkeit hätte noch später stattfinden müssen, da die Reaktion möglicherweise noch, wenn auch nur noch sehr wenig, lief.