



Anlaufverhalten eines kontinuierlichen Rührkessels

1. Einführung

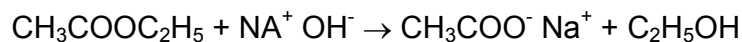
Unter dem Anlaufvorgang eines Reaktors versteht man den Vorgang beginnend mit dem Start eines Reaktors bis zum Erreichen eines stationären Zustands bei konstanten Betriebsbedingungen.

Während des stationären Betriebes sind die Konzentrationen im Inneren eines Reaktors stabil. In Abhängigkeit von der Art des Reaktors, dem Durchsatz und der Reaktion stellen sich konstante Betriebszustände ein.

Anders ist es während der Inbetriebnahme eines Reaktors. Zu Beginn ist der Reaktor meist leer oder mit einer Flüssigkeit (z.B. Wasser) gefüllt. Erst allmählich wird das Wasser von den einströmenden Reaktanden verdrängt und die Reaktion kann einsetzen. D.h. die Konzentrationen im Inneren des Reaktors werden durch zwei Faktoren bestimmt:

- a) durch den Anteil noch nicht verdrängten Wassers und
- b) durch die einsetzende Reaktion.

Im Praktikumversuch soll der Konzentrationsverlauf in einem Rührkesselreaktor während des Anlaufvorgangs untersucht werden. Als Beispiel dient die alkalische Esterverseifung.



Dazu wird der Reaktor zu Beginn des Versuches mit einem Lösemittel (Wasser) gefüllt und anschließend mit den Reaktanden (Ester, NaOH) beschickt. Die Konzentrationen der Reaktanden werden über Leitfähigkeitsmessungen bestimmt.

Zusätzlich soll die Abhängigkeit des Umsatzes im stationären Zustand von der mittleren Verweilzeit τ untersucht werden.



2. Theoretischer Teil

2.1 Herleitung der verwendeten Gleichungen

2.1.1 Umsatz

Als Umsatz U bezeichnet man den Quotienten aus der Menge des umgesetzten Eduktes und der Gesamtmenge des eingesetzten Eduktes

Für den stationären Zustand gilt:
$$U_{E,\infty} = \frac{c_{E,\alpha} - c_{E,\infty}}{c_{E,\alpha}} \quad (1)$$

mit: $c_{E,\alpha}$ = Konzentration des Esters im (gesamten!) Eintrittstrom

und: $c_{E,\infty}$ = Konzentration des Esters im Austrittstrom

Zu Beginn des Anlaufvorgangs ist der Reaktor mit Wasser gefüllt. Zur Beschreibung der Konzentrationsänderung während des Anlaufvorganges müssen zwei neue Größen eingeführt werden:

- a) $c_{E,\bar{U}}$ ist die Übergang-Konzentration. Sie beschreibt die Konzentration die der Ester im Reaktor haben würde, wenn nicht ein Teil des Esters mit der Natronlauge reagieren würde. $c_{E,\bar{U}}$ beschreibt ausschließlich die Konzentrationsänderung aufgrund der Verdrängung des vorgelegten Wassers. In der Praxis wird dieser Wert nicht gemessen, sondern rechnerisch genähert.

Im Falle eines idealen Rührkessels gilt die Übergangsfunktion (→ Versuch „Verweilzeitverhalten“):

$$c_{E,\bar{U}} = c_{E,\alpha} \cdot \left(1 - e^{-\frac{t}{\tau}}\right) \quad (2)$$

Im Falle großer Werte von t nähert sich $c_{E,\bar{U}}$ dem Wert von $c_{E,\alpha}$.



- b) c_E ist die tatsächlich vorhandene Konzentration des Esters. Zusätzlich zur Konzentrationsänderung aufgrund des verdrängten Wassers wird die Konzentrationsänderung aufgrund der einsetzenden Reaktion berücksichtigt. In der Praxis wird der Wert häufig messtechnisch ermittelt. Im Praktikum durch Messung der Leitfähigkeit des Reaktionsgemisches. Ebenso ist es möglich die Esterkonzentration c_E theoretisch zu berechnen (\rightarrow Punkt 2.1.2).

Im Falle großer Werte von t nähert sich c_E dem Wert von $c_{E,\alpha}$. c_E muss immer kleiner als $c_{E,\bar{0}}$ sein, da ein Teil des Esters reagiert.

Aufgrund obiger Überlegung wird der Umsatz für den Anlaufvorgang folgendermaßen definiert:

$$U_E = \frac{c_{E\bar{0}} - c_E}{c_{E\bar{0}}} \quad (3)$$



2.1.2 Mengenbilanzen

- Berechnung der Esterkonzentration c_E im Anlaufzustand

Im Rührkessel mit dem Volumen V_R befindet sich zunächst destilliertes Wasser. Mit Beginn der Reaktion werden wässrige Esterlösung und Natronlauge aus den Vorratsgefäßen eingeleitet. Unter der Voraussetzung, dass die Volumenkontraktion vernachlässigbar klein ist, gilt:

$$\dot{V}_E + \dot{V}_{OH} = \dot{V} \quad (4)$$

Im stationären Zustand gilt, dass die Differenz des Stoffmengenstroms an Ester zwischen Eintritt und Austritt gleich der Menge des umgesetzten Esters ist:

$$\dot{n}_{E,\alpha} - \dot{n}_{E,\infty} = -r_E \cdot V_R \quad (5a)$$

r = Reaktionsgeschwindigkeit der Esterverseifung.

Mit $\dot{n} = \dot{V} \cdot c$ folgt:

$$\dot{V} \cdot c_{E,\alpha} - \dot{V} \cdot c_{E,\infty} + r_E \cdot V_R = 0 \quad (5b)$$

Die Gleichung (5b) gilt nur für den stationären Zustand. Während des Anlaufvorgangs muss man zusätzlich berücksichtigen, dass die für die Reaktion zur Verfügung stehende Molmenge des Esters nicht konstant ist, sondern sich in Abhängigkeit von der Zeit verändert (\rightarrow Punkt 2.1.1). Der rechte Term, der für die zeitliche Änderung der Molmenge steht, ist demnach $\neq 0$.

$$\dot{V} \cdot c_{E,\alpha} - \dot{V} \cdot c_{E,\infty} + r_E \cdot V_R = V_R \cdot \frac{dc_E}{dt} \quad (5)$$



Die Esterverseifung ist bei den gegebenen Bedingungen eine Reaktion zweiter Ordnung. Setzt man das entsprechende Geschwindigkeitsgesetz

$$r = -k \cdot c_E \cdot c_{OH} \quad (6)$$

sowie die mittlere Verweilzeit

$$\tau = \frac{V_R}{\dot{V}}$$

in die Gleichung (5) ein ergibt sich:

$$\frac{c_{E,\alpha}}{\tau} - \frac{c_E}{\tau} - k \cdot c_E \cdot c_{OH} = \frac{dc_E}{dt} \quad (7)$$

Diese Differentialgleichung kann man analytisch lösen. Unter der Voraussetzung, dass die Zulaufkonzentrationen der Reaktanden gleich ist $c_E = c_{OH}$, erhält man folgende Lösung:

$$t = \frac{\tau \cdot c_{E,\infty}}{2 \cdot c_{E,\alpha} - c_{E,\infty}} \cdot \ln \left(\frac{c_{E,\infty} \cdot (k \cdot \tau \cdot c_{E,\infty} \cdot c_E + c_{E,\alpha})}{c_{E,\alpha} \cdot (c_{E,\infty} - c_E)} \right) \quad (8)$$

nach c_E aufgelöst:

$$c_E = c_{E,\alpha} \cdot \frac{e^{\left(\frac{t}{A}\right)} - 1}{k \cdot \tau \cdot c_{E,\infty} + e^{\left(\frac{t}{A}\right)} \cdot \frac{c_{E,\alpha}}{c_{E,\infty}}} \quad (9)$$

mit:

$$A = \frac{\tau \cdot c_{E,\infty}}{2 \cdot c_{E,\alpha} - c_{E,\infty}} \quad (9a)$$

Mit Gleichung (9) kann man die tatsächlich vorhandene Esterkonzentration während des Anlaufvorgangs berechnen.



- Berechnung der Esterkonzentration $c_{E,\infty}$ im stationären Zustand

Im stationären Zustand gilt, dass die Differenz des Stoffmengenstroms an Ester zwischen Eintritt und Austritt gleich der Menge des umgesetzten Esters ist:

$$\dot{n}_{E,\alpha} - \dot{n}_{E,\infty} = -r_E \cdot V_R \quad (6a)$$

Durch Einsetzen von $U_E = \frac{\dot{n}_{E,\alpha} - \dot{n}_{E,\infty}}{\dot{n}_{E,\alpha}}$ in den linken Term von Gleichung (6a) erhält man:

$$\dot{n}_{E,\alpha} \cdot U_E = -r_E \cdot V_R$$

$$U_E = -\frac{r_E \cdot V_R}{\dot{n}_{E,\alpha}} \quad (10a)$$

Bei konstantem Volumenstrom gilt $\tau = \frac{V_R}{\dot{V}}$ und es ergibt sich:

$$U_E = -\frac{r_E \cdot \tau}{c_{E,\alpha}} \quad (10)$$

Für die Reaktionsgeschwindigkeit gilt unter Voraussetzung gleicher Konzentration beider Reaktanden:

$$r_E = -k \cdot c_{E,\infty} \cdot c_{OH,\infty} = -k \cdot c_{E,\infty}^2$$

Durch Einsetzen von $c_{E,\infty}^2 = c_{E,\alpha}^2 \cdot (U_{E,\infty} - 1)^2$ (aus 1)

erhalten wir: $r_E = -k \cdot c_{E,\alpha}^2 \cdot (1 - U_E)^2$ (11)



Setzt man Gleichung (11) in Gleichung (10) ein, erhält man eine allgemeingültige Formel für den Esterumsatz (und allen anderen Reaktionen zweiter Ordnung) in idealen Rührkesselreaktoren im stationären Betrieb.

$$U_E = k \cdot c_{E,\alpha} \cdot (1 - U_E)^2 \cdot \tau$$
$$\frac{U_E}{k \cdot c_{E,\alpha} \cdot \tau} = (1 - 2U_E + U_E^2)$$
$$U_E^2 - U_E \cdot \left(\frac{1}{k \cdot \tau \cdot c_{E,\alpha}} + 2 \right) + 1 = 0$$
$$U_E = 1 + \frac{1 - \sqrt{1 + 4 \cdot k \cdot \tau \cdot c_{E,\alpha}}}{2 \cdot k \cdot \tau \cdot c_{E,\alpha}} \quad (12)$$

Die Esterkonzentration $c_{E,\infty}$ für den stationären Fall bekommt man durch Einsetzen von Gleichung (3) in Gleichung (12) und anschließendem Auflösen nach $c_{E,\infty}$.

$$\frac{c_{E,\alpha} - c_{E,\infty}}{c_{E,\alpha}} = \frac{c_{E,\alpha}}{c_{E,\alpha}} + \frac{1 - \sqrt{1 + 4 \cdot k \cdot \tau \cdot c_{E,\alpha}}}{2 \cdot k \cdot \tau \cdot c_{E,\alpha}}$$
$$-c_{E,\infty} = c_{E,\alpha} + \frac{1 - \sqrt{1 + 4 \cdot k \cdot \tau \cdot c_{E,\alpha}}}{2 \cdot k \cdot \tau} - c_{E,\alpha}$$
$$c_{E,\infty} = \frac{\sqrt{1 + 4 \cdot k \cdot \tau \cdot c_{E,\alpha}} - 1}{2 \cdot k \cdot \tau} \quad (13)$$



2.2 Praktische Bestimmung der Konzentration

Die Konzentrationen im Rührkessel werden über die Leitfähigkeit bestimmt. Nach Kohlrausch setzt sich die Leitfähigkeit einer Lösung aus der Summe der Leitfähigkeiten aller Ionen in der Lösung zusammen:

$$\kappa = u_{Na} \cdot c_{Na} + u_{OH} \cdot c_{OH} + u_{Ac} \cdot c_{Ac} \quad (14)$$

Dabei ist u die Beweglichkeit der im Index bezeichneten Ionen. Bei einem (theoretischen) Anlaufvorgang ohne Reaktion würde sich die Leitfähigkeit $\kappa_{\bar{U}}$ allein aus der Übergangsfunktion der Natronlauge ergeben:

$$\kappa_{\bar{U}} = u_{Na} \cdot c_{Na_{\bar{U}}} + u_{OH} \cdot c_{OH_{\bar{U}}} \quad (15)$$

Berücksichtigt man die Reaktion, verringert sich die Hydroxid Konzentration im Übergangszustand (und die Esterkonzentration) um die Konzentration der gebildeten Acetationen c_{Ac} .

Es gilt

$$c_{Na_{\bar{U}}} = c_{Na} = c_{OH_{\bar{U}}}$$

und

$$c_{OH} = c_{OH_{\bar{U}}} - c_{Ac}$$

und

$$c_E = c_{E_{\bar{U}}} - c_{Ac} \quad (15a)$$

Bildet man die Differenz aus Gleichung (15) und Gleichung (14) folgt:

$$\kappa_{\bar{U}} - \kappa = u_{Na} \cdot c_{Na_{\bar{U}}} + u_{OH} \cdot c_{OH_{\bar{U}}} - u_{Na} \cdot c_{Na} - u_{OH} \cdot c_{OH} - u_{Ac} \cdot c_{Ac}$$

$$\kappa_{\bar{U}} - \kappa = u_{OH} \cdot c_{OH_{\bar{U}}} - u_{OH} \cdot c_{OH} - u_{Ac} \cdot c_{Ac}$$

$$\kappa_{\bar{U}} - \kappa = u_{OH} \cdot (c_{OH_{\bar{U}}} - c_{OH}) - u_{Ac} \cdot c_{Ac}$$

$$\kappa_{\bar{U}} - \kappa = u_{OH} \cdot c_{Ac} - u_{Ac} \cdot c_{Ac}$$

$$\kappa_{\bar{U}} - \kappa = (u_{OH} - u_{Ac}) \cdot c_{Ac}$$

$$c_{Ac} = \frac{\kappa_{\bar{U}} - \kappa}{u_{OH} - u_{Ac}} \quad (16)$$



Die Differenz der Ionenbeweglichkeiten lässt sich mit folgendem Ansatz berechnen:

$$u_{OH} - u_{Ac} = \left(0,135 + 2,1 \cdot 10^{-3} \cdot \left(\frac{\vartheta}{^{\circ}\text{C}} - 18 \right) \right) \cdot \left(\frac{\text{S}}{\text{cm}} \cdot \frac{\text{l}}{\text{mol}} \right) \quad (17)$$

In idealen Rührkesseln gilt folgende Übergangsfunktion:

$$c_{E\ddot{U}} = c_{E,\alpha} \cdot \left(1 - e^{-\frac{t}{\tau}} \right) \quad (2)$$

Setzt man diese in Gleichung (15) ein, kann man $\kappa_{\ddot{U}}$ berechnen:

$$\kappa_{\ddot{U}} = \left(1 - e^{-\frac{t}{\tau}} \right) \cdot (u_{Na} + u_{OH}) \cdot c_{E,\alpha} \quad (18)$$

Die Differenz der Ionenbeweglichkeiten lässt sich mit einem Ansatz berechnen:

$$u_{Na} + u_{OH} = \left(0,198 + 3,7 \cdot 10^{-3} \cdot \left(\frac{\vartheta}{^{\circ}\text{C}} - 18 \right) \right) \cdot \left(\frac{\text{S}}{\text{cm}} \cdot \frac{\text{l}}{\text{mol}} \right) \quad (19)$$

(17) (19) aus einem unveröffentlichten Skript der FH Hamburg

3. Praktischer Teil

3.1 Chemikalien und Konstanten

- Natronlauge $c_{\text{NaOH}} = 0,05 \text{ mol/l}$
- Ethylacetat $c_{\text{E}} = 0,05 \text{ mol/l}$
- dest. Wasser

Konstanten der Arrheniusgleichung:

$$k_{\infty} = 328333,3 \text{ L}/(\text{mol}\cdot\text{s})$$

$$E_A = 36,57 \text{ kJ/mol}$$

3.2 Gerätebeschreibung

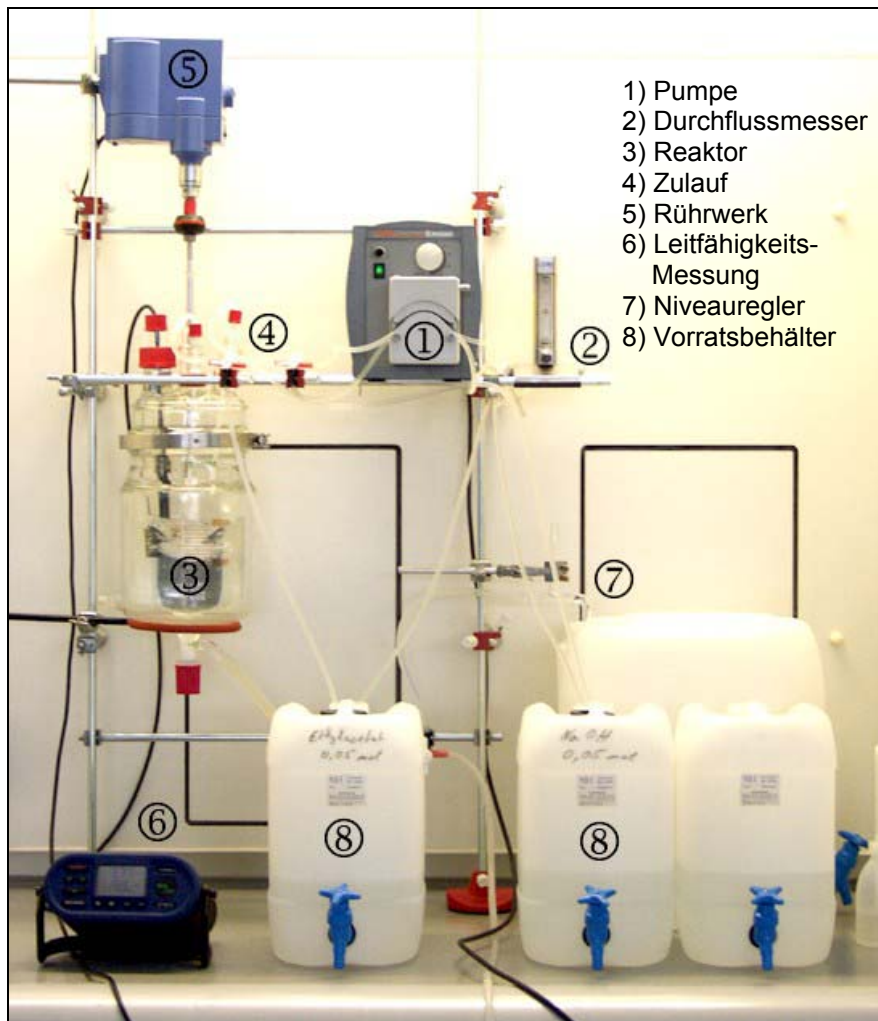


Abbildung 3.2: Versuchsanlage



3.3 Sicherheitshinweise

- Beachten Sie die Allgemeinen und Arbeitsplatzbezogenen Sicherheitsbestimmungen.

3.4 Versuchsdurchführung

3.4.1 Vorbereitungen

- Spülen Sie den Rührkessel (3), die Leitungen und den Leitfähigkeitssensor mit destilliertem Wasser. Schließen Sie den Ablauf am Boden des Rührkessels. Füllen Sie den Rührkessel (3) mit 2L destillierten Wasser. Stellen Sie den Rührer (Stufe 3) an und markieren den Flüssigkeitsstand im Reaktor. Öffnen Sie den Ablauf am Boden des Rührkessels und justieren Sie die Höhe des Niveaureglers (7) bei laufendem Rührer so ein, dass gerade eben kein Wasser in den Abfallbehälter läuft.
- Kontrollieren Sie das Leitfähigkeitsmessgerät. Bei der Verwendung von destilliertem Wasser soll der angezeigte Wert $\leq 0,03$ mS/cm betragen. Wird dieser Wert nicht erreicht muss der Sensor erneut gespült werden. Kontrollieren Sie folgende Geräteeinstellungen:
 - Temperaturkompensation: AUS
 - Ausschaltautomatik: AUS
 - Messbereich 0.00 ... 19,99 mS/cmDie Bedienungsanleitung liegt am Gerät aus
- Kontrollieren Sie die Schlauchverbindungen auf Dichtheit. Stellen Sie die 3Wege Hähne (4) am Rührkesselreaktor auf "Rücklauf". Es soll kein Edukt in den Reaktor gelangen. Starten Sie die Pumpe und justieren Sie den Volumenstrom (Einstellungen nur an der Pumpe vornehmen! Nicht am Durchflussmesser! Werte unter 3.4.2. Stellen Sie sicher, dass Sie eine ausreichende Menge an Reagenz haben. Setzen Sie ggf. neue Vorratslösung an. Stellen Sie die Pumpen wieder aus, sobald die Leitungen blasenfrei sind.

Frage: Welchen Betrag hat $c_{E,\alpha}$ hat, wenn die Konzentrationen in den beiden Vorratsbehältern jeweils 0,05 mol/L betragen?



3.4.2 Durchführung

Starten Sie die Pumpe (1). Sobald Sie die Hähne (4) öffnen strömen die Reaktanden in den Rührkessel (3) und die Reaktion setzt ein. Verfolgen Sie die Reaktion und füllen die untenstehende Tabelle aus. Warten Sie, bis der Reaktor in den stationären Zustand übergegangen ist und der Umsatz konstant bleibt.

Wichtig: Das Flüssigkeitsvolumen im Reaktor muss während des gesamten Versuches konstant bei 2L bleiben. Regeln Sie den Niveauregler nach, wenn der Flüssigkeitsspiegel ansteigt!

Wiederholen Sie den Versuch mit verschiedenen Durchsätzen. Typische Werte sind: 20L/h, 30L/h und 40L/h. Notieren Sie die Messtemperatur vor und nach dem Versuch.

Bestimmen Sie nach jeder Messreihe den genauen Volumenstrom (Durchsatz), bei unveränderten Geräteeinstellungen.

Vorgehensweise: Leeren sie das Rührkessel und verschließen Sie den Ablauf. Pumpen Sie Wasser (oder einen der Reaktanden) in das Reaktionsgefäß und messen Sie die Zeit bis ein vorgegebenes Volumen erreicht ist. Berechnen Sie den Volumenstrom.



Matrikelnummer, Name, Vorname:	Datum:
Matrikelnummer, Name, Vorname:	Matrikelnummer, Name, Vorname:

1 Verwendete Konstanten

Die Berechnung der Geschwindigkeitskonstante k der Esterverseifung erfolgt über die Arrheniusgleichung.

$$k = k_{\infty} \cdot e^{-\frac{E}{R_m T}}$$

mit $E_A = 36570 \text{ J/mol}$

und $k_{\infty} = 19,70 \cdot 10^6 \text{ m}^3 / (\text{kmol} \cdot \text{Min})$ bzw. $k_{\infty} = 328333 \text{ L}/(\text{mol} \cdot \text{s})$

2 Messwerte

Volumenstrom = 20L/h		Volumenstrom = 30 L/h		Volumenstrom = 40 L/H	
$T_{\alpha} [^{\circ}\text{C}] =$		$T_{\alpha} [^{\circ}\text{C}] =$		$T_{\alpha} [^{\circ}\text{C}] =$	
$c_{E\alpha} =$		$c_{E\alpha} =$		$c_{E\alpha} =$	
$t [s]$	$\kappa [mS/cm]$	$t [s]$	$\kappa [mS/cm]$	$t [s]$	$\kappa [mS/cm]$
0		0		0	
60		30		30	
120		60		60	
180		120		90	
240		180		120	
360		240		180	
480		300		240	
600		420		300	
720		540		420	
840		660		540	
960		780		660	
1080		900		780	
∞		∞		∞	
$T_{\infty} [^{\circ}\text{C}]$		$T_{\infty} [^{\circ}\text{C}]$		$T_{\infty} [^{\circ}\text{C}]$	

Bestimmung des exakten Volumenstroms \dot{V} und der mittleren Verweilzeit T .

	Versuch 1	Versuch 2	Versuch 3
$V_1 [mL] =$		$V_1 [mL] =$	$V_1 [mL] =$
$t_1 [s] =$		$t_1 [s] =$	$t_1 [s] =$
$\dot{V}_1 [L/h] =$		$\dot{V}_1 [L/h] =$	$\dot{V}_1 [L/h] =$
$T_1 [s] =$		$T_2 [s] =$	$T_2 [s] =$

Bestimmung der Geschwindigkeitskonstante k mit Hilfe der Arrheniusgleichung

	Versuch 1	Versuch 2	Versuch 3
$k_1 = [L/mol \cdot s]$		$k_2 = [L/mol \cdot s]$	$k_3 = [L/mol \cdot s]$



4 Berechnung des Anlaufvorgangs auf Grund theoretischer Überlegungen

Führen Sie die nachfolgenden Berechnungen für die gleichen Volumenströme durch, mit denen Sie im Praktikum gearbeitet haben. Übernehmen Sie auch die Zeiten t aus dem praktischen Teil.

Erstellen Sie mit Hilfe einer Tabellenkalkulation für jeden Volumenstrom eine Tabelle nach folgendem Schema. Berechnen Sie dazu die Esterkonzentrationen c_E (Gleichung 9) und $c_{E,Ü}$ (Gleichung 2).

Berechnungen theoretischer Ansatz			
t [s]	$c_{E,Ü}$ [mol/L]	c_E [mol/L]	U_E [-]
0			
60			
...			

Berechnen Sie den theoretisch erwarteten Umsatz (Gleichung 3) der Reaktion während des Anlaufvorgangs und tragen diesen in das unter Abschnitt 3 erstellte Umsatz / Zeit Diagramm ein.

5 Fragen

- Vergleichen Sie in Ihren Umsatz / Zeit Diagramm die beiden Kurvenverläufe. Erklären Sie die zum Teil erheblichen Unterschiede zwischen den praktisch ermittelten Werten und den theoretisch vorhergesagten Umsätzen im Bereich kleiner Zeiten.

- Wie ändert sich der Umsatz im stationären Zustand, wenn man den Volumenstrom erhöht? Begründen Sie ihre Aussage.