

Reaktionstechnik

**Skriptum zur LU
aus Technischer Chemie
Sommersemester 2021**

Betreuer

Dr. Thomas Rath, E-Mail: thomas.rath@tugraz.at

Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis	2
1 Einleitung.....	4
1.1 Reaktionstechnische Grundbegriffe.....	5
1.2 Stoff- und Wärmebilanz	7
2 Grundtypen chemischer Reaktoren.....	10
2.1 Diskontinuierlich betriebener Rührkessel (batch-Reaktor)	10
2.2 Kontinuierliche Reaktionsführung mit vollständiger Rückvermischung der Reaktionsmasse (Idealkessel, back mix reactor; Kaskade)	11
2.3 Ideales Strömungsrohr (plug-flow, ideal tubular reactor)	13
3 Grundlagen der Kinetik chemischer Reaktionen	15
3.1 Definition der Reaktionsgeschwindigkeit	15
3.2 Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit	16
4 Verweilzeitverhalten verschiedener Reaktortypen.....	17
4.1 Allgemeines	17
4.2 Experimentelle Bestimmung der Verweilzeitverteilung	18
4.2.1 Sprungfunktion.....	18
4.2.2 Pulsfunktion.....	19
4.3 Verweilzeitverteilung idealer Reaktortypen	19
4.3.1 Ideales Strömungsrohr	19
4.3.2 Idealer Rührkessel	20
4.4 Verweilzeitverteilung realer Systeme	20
4.4.1 Realer Rührkessel	20
4.4.2 Reale Rührkesselkaskaden	20
4.4.3 Realer Rohrreaktor	21
5 Modellierung realer Systeme	22
5.1 Dispersionsmodell	22
5.2 Rührstufenmodell.....	24

6	Abbildungsverzeichnis	25
7	Empfehlenswerte Literatur	26
8	Praktische Durchführung	27
8.1	Berechnung der Geschwindigkeitskonstante und der Aktivierungsenergie für die Verseifung von Ethylacetat im Batch-Reaktor	27
8.2	Verweilzeitverteilung und Verseifung von Ethylacetat in kontinuierlichen Reaktortypen	30
8.2.1	Verweilzeitverteilung unterschiedlicher kontinuierlicher Reaktortypen	30
8.2.2	Verseifung von Ethylacetat in kontinuierlichen Reaktoren	32
8.2.3	Berechnung des theoretischen Umsatzes.....	33
	Abkürzungsverzeichnis.....	35
9	Übungsablauf	36
9.1	Antrittskolloquium	36
9.2	Protokoll	36
9.3	Abschlussbesprechung	36

1 Einleitung

Das Kernstück eines jeden Herstellungsprozesses ist die Reaktion, in der die Ausgangsstoffe zu den Produkten umgesetzt werden.

Die Aufgabe der chemischen Reaktionstechnik ist es, diesen Schritt so auszuführen, dass Produkte mit bestimmter Qualität zu minimalen Gesamtkosten hergestellt werden können.

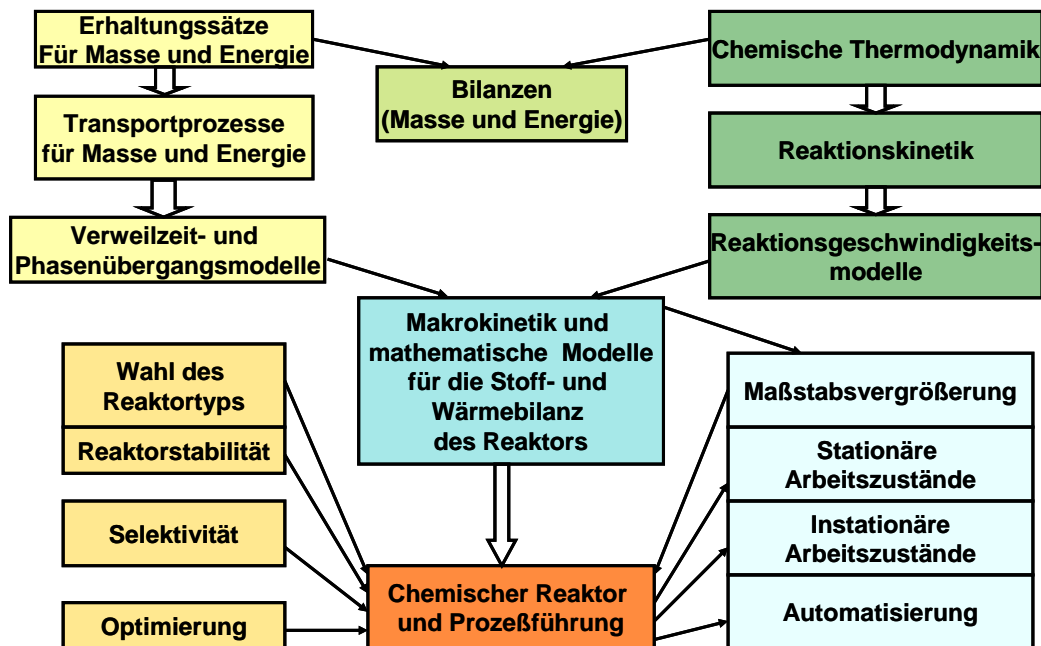


Abb. 1 Grundlagen der chemischen Reaktionstechnik

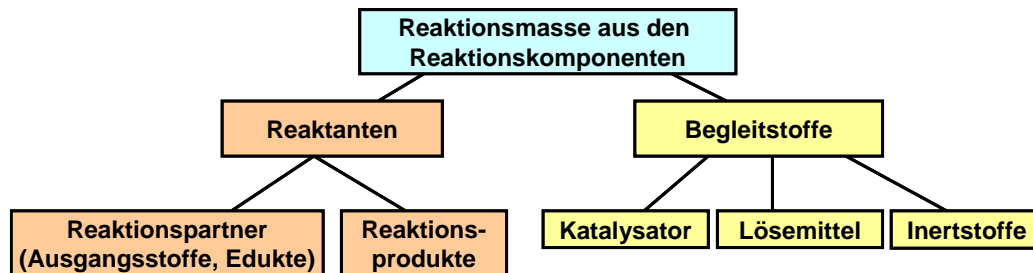
Die chemische Reaktionstechnik hat demnach folgendes festzulegen:

- Betriebsweise (Satz-, Fließ-, Teilfließbetrieb)
- Art und Größe des Reaktors
- Optimale Betriebsbedingungen (p, T, c, Reaktionszeit,...)
- Reaktorwerkstoffe

1.1 Reaktionstechnische Grundbegriffe

Reaktor: Apparate, in denen chemische Reaktionen zur Herstellung bestimmter Produkte durchgeführt werden

Reaktionsgemisch (-masse): Stoffgemisch, in welchem die chemische Reaktion innerhalb des



Reaktors abläuft

Abb. 2 Zusammensetzung der Reaktionsmasse

Reaktionssysteme lassen sich folgendermaßen unterscheiden:

- *Homogene Reaktionssysteme* (alle Komponenten liegen in einer Phase vor und alle Eigenschaften der Reaktionsmasse sind räumlich konstant)
- *Inhomogene Reaktionssysteme* (alle Komponenten liegen in einer Phase vor, die räumlichen Eigenschaften sind aber nicht konstant)
- *Heterogene Reaktionssysteme* (die Reaktionskomponenten liegen in verschiedenen Phasen vor)

Reaktionsvolumen V_R : das von der Reaktionsmasse eingenommene Volumen (bei Gasreaktionen gleich dem Reaktorvolumen)

Totzeit t_{tot} : Zeit, die bei satzweisem Betrieb zum Füllen, Entleeren, Abkühlen und Reinigen gebraucht wird

Reaktionszeit t_R : Zeit, während der die Reaktionsmasse im Reaktor umgesetzt wird

Betriebszeit t_{ges} : $t_{ges} = \text{Reaktionszeit } t_R + \text{Totzeit } t_{tot}$

Verweilzeit: Quotient aus Reaktionsvolumen und der pro Zeiteinheit den Reaktor durchsetzenden Volumsmenge

Umsatz: Der Umsatz im Satzbetrieb ist die während einer bestimmten Zeit umgesetzte Menge eines Reaktionspartners i , ausgedrückt in Anteilen der zu Beginn der Reaktion vorliegenden Menge dieses Stoffes. Üblicherweise wird der Umsatz auf die stöchiometrisch limitierende Komponente (Leitkomponente) bezogen.

$$U_k = \frac{n_k^0 - n_k}{n_k^0}$$

Im diskontinuierlichen Betrieb ändert sich der Umsatz mit der Zeit, $U_k = f(t)$.

Analog gilt für den Fließbetrieb:

$$U_k = \frac{n_k^{\text{ein}} - n_k}{n_k^{\text{ein}}}$$

Hier ändert sich der Umsatz örtlich in Strömungsrichtung, $U_k = f(z)$.

Ausbeute: gebildete Produktmenge, welche wie der Umsatz auf die stöchiometrisch begrenzende Komponente bezogen wird (v_i ... stöchiometrische Koeffizienten der Komponente bzw. des Produktes)

Für den Satzbetrieb gilt:

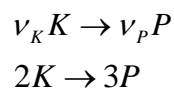
$$A_p = \frac{n_p - n_p^0}{n_k^0} \frac{v_k}{v_p}$$

Für den Fließbetrieb gilt:

$$A_p = \frac{n_p - n_p^{\text{ein}}}{n_k^{\text{ein}}} \frac{v_k}{v_p}$$

Läuft nur eine stöchiometrisch unabhängige Reaktion ab, so ist $U_k = A_p$.

Beispiel:



$$\text{Ausbeute} = \frac{\frac{P_{\text{tats}} - P_0}{\frac{K_0}{2}}}{\frac{K_0}{2}} \Rightarrow \frac{P_{\text{tats}} - P_0}{K_0} \cdot \frac{2}{3}$$

P_{tats} tatsächliche Produktkonzentration

P_0 Konzentration des Produkts zur Zeit $t = 0$

K_0 Konzentration der limitierenden Komponente zur Zeit $t = 0$

v stöchiometrischer Faktor

Selektivität: Verhältnis zwischen der gebildeten Molzahl des gewünschten Produktes p zur umgesetzten Molzahl eines Reaktionspartners k .

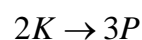
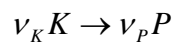
Für den Satzbetrieb gilt:

$$S_p = \frac{n_p - n_p^0}{n_k^0 - n_k} \frac{v_k}{v_p}$$

Für den Fließbetrieb gilt:

$$S_p = \frac{n_p - n_p^{\text{ein}}}{n_k^{\text{ein}} - n_k} \frac{v_k}{v_p}$$

Beispiel:



$$\frac{\frac{P_{\text{tats}} - P_0}{3}}{\frac{K_0 - K_{\text{tats}}}{2}} \Rightarrow \frac{P_{\text{tats}} - P_0}{K_0 - K_{\text{tats}}} \cdot \frac{2}{3}$$

P_{tats} tatsächlich Produktkonzentration

P_0 Konzentration des Produkts zur Zeit $t=0$

K_0 Konzentration der limitierenden Komponente zur Zeit $t=0$

v stöchiometrischer Faktor

K_{tats} tatsächliche Konzentration der limitierenden Komponente

1.2 Stoff- und Wärmebilanz

Prinzipiell lassen sich für jedes Reaktionssystem der Konzentrationsverlauf der Reaktanden, der Temperatur- und Druckverlauf sowie das Geschwindigkeitsfeld des strömenden Mediums durch Integration der entsprechenden Differentialgleichungen für die Stoffbilanz, die Energie und die Impulsbilanz, welche dem Reaktionsgeschehen zugrunde liegen, berechnen. Grundlage für diese Bilanzen sind die Erhaltungssätze von Masse, Impuls und Energie.

Die volle Erfassung von Stoff- und Wärmetransport unter Berücksichtigung von Strömungsvorgängen erfordert die simultane Lösung der Differentialgleichungen für Stoff-, Energie- und Impulstransport. Wenn überhaupt ist das nur mehr numerisch möglich.

Die **Stoffbilanz** für einen Stoff A lässt sich einfach formulieren:

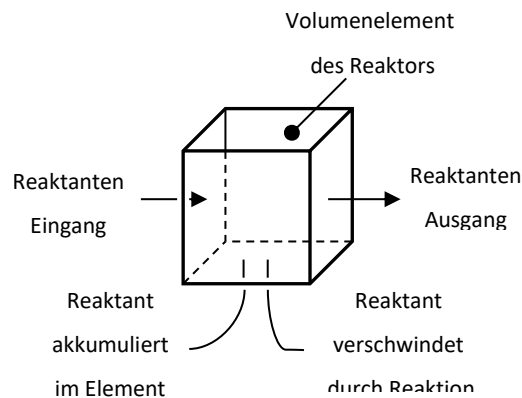


Abb. 3 Stoffbilanz für ein Volumenelement

Massestrom A^{ein} – Massestrom A^{aus} = Akkumulation der Masse A im System + Umwandlung von A durch chemische Reaktion



Abb. 4 Terme der Massenbilanz

Demnach gilt für die Masse eines Stoffes:

Zeitliche Änderung der Stoffmenge im Bilanzraum =

*Pro Zeiteinheit durch Strömung zu- bzw. abgeführte Stoffmenge
 + Pro Zeiteinheit durch Diffusion zu- bzw. abgeführte Stoffmenge
 + Innerhalb des Systems in der Zeiteinheit durch Reaktion gebildete
 oder verbrauchte Stoffmenge*

Mathematisch lässt sich die Massenbilanz folgendermaßen definieren:

1-dim

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = -\frac{\partial(c_i w_x)}{\partial x} + D_{i,eff} \frac{\partial^2 c_i}{\partial x^2} + r_i$$

3-dim

$$\frac{\delta c_i}{\delta t} = -\text{div}(c_i w) + \text{div}(D_{eff} \text{grad}(c_i)) + \sum_j r_{ij}$$

mit

c_i Konzentration des Stoffes i

w Strömungsgeschwindigkeit

D_{eff} effektiver Diffusionskoeffizient

r_{ij} Reaktionsgeschwindigkeit der i-ten Komponente der j-ten Reaktion

Wärmebilanz

Analog zum Massentransport gilt hier:

Speicherung der Wärme im System in der Zeiteinheit =

Pro Zeiteinheit durch Strömung (Konvektion) zu- bzw. abgeführte Wärme

+ Pro Zeiteinheit durch Wärmeleitung (Konduktion) zu- bzw. abgeführte Wärme

+ Wärmeumwandlungen in der Zeiteinheit

Mit den für die einzelnen Terme aus der Wärmebilanz gültigen Beziehungen ergibt sich:

$$\frac{\delta(\rho c_p T)}{\delta t} = -\text{div}(\rho c_p T w) + \text{div}(\lambda \text{grad } T) + \sum_j r_{ji} (-\Delta H_{Rj})$$

ρ Dichte des Medium

c_p Wärmekapazität

w Strömungsgeschwindigkeit

λ Wärmeleitfähigkeit

r_{ji} Reaktionsgeschwindigkeit der i-ten Komponente der j-ten Reaktion

ΔH_{Rj} Reaktionsenthalpie der j-ten Reaktion

2 Grundtypen chemischer Reaktoren

Aufgrund der Gleichungen für die Massenbilanz lassen sich die Grundtypen der in der chemischen Technik verwendeten Reaktoren als Spezialfälle der allgemeinen Bilanz behandeln.

2.1 Diskontinuierlich betriebener Rührkessel (batch-Reaktor)

Der einfachste (aus der Laborpraxis am besten bekannte) Reaktor ist der diskontinuierlich betriebene Rührkessel. Die Randbedingungen zur Lösung der Stoffbilanz sind einfach:

- Es werden während der Reaktion weder Stoffe zu- noch abgeführt.
- Es liege eine ideale Durchmischung vor.

Somit vereinfacht sich die Stoffbilanz zu:

$$\frac{\delta c_i}{\delta t} = \sum_j r_{ij}$$

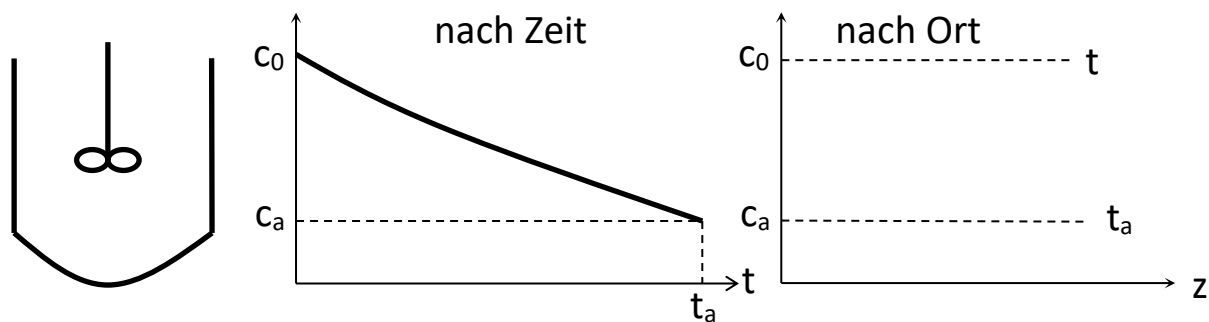


Abb. 5 Diskontinuierlich betriebener Rührkessel

Dieser Kessel arbeitet homogen und instationär, d.h. die Zusammensetzung der Reaktionsmasse bleibt örtlich konstant (bei der vorausgesetzten idealen Durchmischung durch starkes Rühren), ändert sich jedoch mit der Reaktionszeit.

Der diskontinuierliche Rührkessel kommt in der industriellen Produktion oft bevorzugt zur Anwendung, wenn

- das Produkt nur in geringen Mengen hergestellt wird (z.B. pharmazeutische Produkte)
- verschiedene Produkte im selben Reaktor hergestellt werden (z.B. Herstellung unterschiedlicher Produkte abhängig von der Marktsituation)

Nachteile dieser Reaktionssysteme sind:

- auftretende Totzeiten beim Füllen und Entleeren
- höhere Energiekosten durch das abwechselnde Aufheizen und Kühlen während jeder Charge
- höherer Personalaufwand
- ungleiche Produktqualität

2.2 Kontinuierliche Reaktionsführung mit vollständiger Rückvermischung der Reaktionsmasse (Idealkessel, back mix reactor; Kaskade)

Im **idealen kontinuierlichen Rührkessel** ist die Reaktionsmasse vollständig homogen, die dem Reaktor zugeführten Komponenten werden am Reaktoreingang sofort vollständig vermischt, es treten keine Temperatur- und Konzentrationsgradienten auf. Die Zusammensetzung der Reaktionsmasse am Reaktorausgang entspricht jener im Reaktor ($C_i = C_i^{AUS}$).

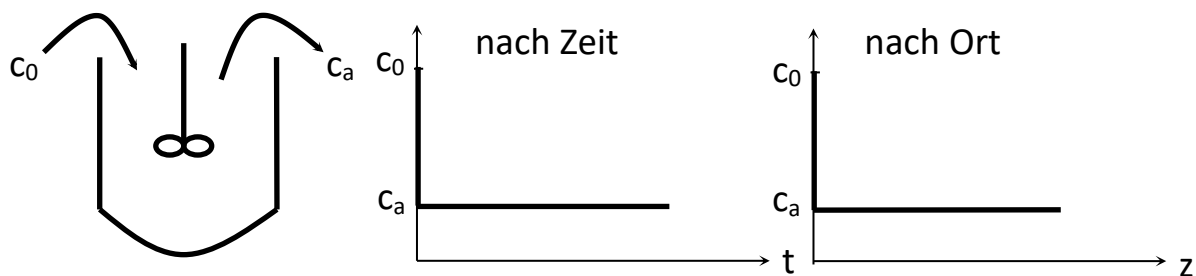


Abb. 6 Kontinuierlich betriebener Rührkessel

Ein kontinuierlicher Reaktionsbetrieb wird aus folgenden Gründen in der industriellen Praxis der diskontinuierlichen Arbeitsweise vorgezogen:

- gleich bleibende Produktqualität, da die Betriebsbedingungen durch automatische Regler konstant gehalten werden können
- Einsparung von Betriebskosten durch die Möglichkeit einer weitgehenden Automatisierung
- keine Totzeiten

Ein *Nachteil* ist die geringe Flexibilität bezüglich Produkt und Durchsatz. Aus diesem Grund wird die kontinuierliche Arbeitsweise nur dann eingesetzt, wenn stark variierende Betriebsbedingungen nicht erforderlich sind.

Die Bilanzgleichung für eine Komponente i wird über das gesamte Volumen V_R erstellt:

$$\frac{dn_i}{dt} = \dot{n}_{i0} - \dot{n}_{ia} + V_R \sum_j \nu_{ij} r_j$$

Mit $\dot{n}_i = c_i \cdot \dot{V}$ ergibt sich

$$V_R \frac{dc_i}{dt} = \dot{V}_0 c_{i0} - \dot{V}_a c_{ia} + V_R \sum_j \nu_{ij} r_j$$

\dot{n}_i Stoffmengenstrom [Mole/Zeit]

\dot{V} Volumenstrom [Volumen/Zeit]

Nach einer gewissen Einlaufzeit arbeitet der Reaktor stationär, d.h. die Reaktionsmasse verändert ihre Zusammensetzung zeitlich nicht mehr:

$$\dot{V}_0 c_{i0} - \dot{V}_a c_{ia} + V_R \sum_j \nu_{ij} r = 0$$

Berücksichtigt man nun den Umsatz und läuft nur eine Reaktion ab, so folgt:

$$U_1 = \frac{\dot{n}_{1,0} - \dot{n}_{1a}}{\dot{n}_{1,0}} = - \frac{V_R r}{\dot{V}_0 c_{1,0}}$$

umformuliert:

$$V_R = \frac{\dot{n}_{1,0} U_1}{r |\nu_1|}$$

Dies ist die Beziehung für das Reaktionsvolumen eines kontinuierlichen Kessels mit Rückvermischung.

Eine Hintereinanderschaltung von Rührkesseln ergibt eine Kaskade. Kaskaden werden wie Rührkessel berechnet, wobei die aus dem vorangegangenen Kessel ausfließenden Ströme jene sind, die in den nächsten Kessel einfließen.

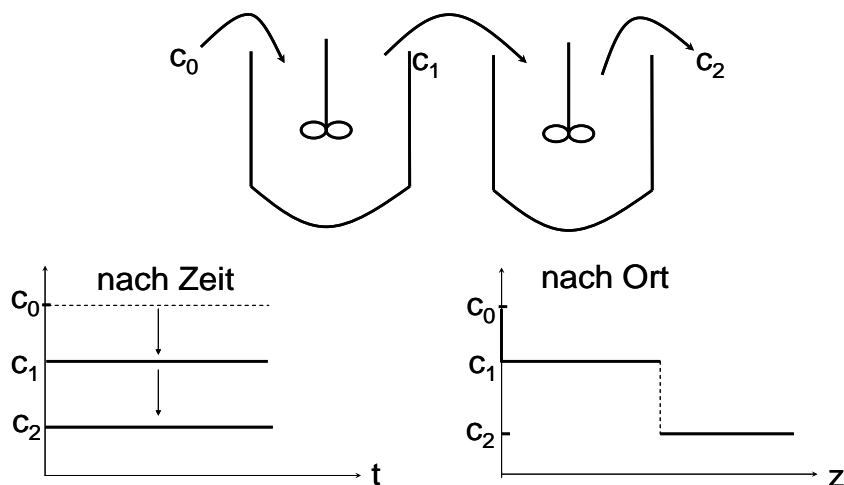


Abb. 7 Rührkesselkaskade

2.3 Ideales Strömungsrohr (plug-flow, ideal tubular reactor)

Im Strömungsrohr gelingt eine kontinuierliche Reaktionsführung ohne Rückvermischung der Reaktionsmasse in Strömungsrichtung. Das Anfangsgemisch wird kontinuierlich an einem Ende des Rohres zugeführt, am anderen Ende tritt das Endgemisch (Produkte, nicht umgesetzte Reaktionspartner, Lösungsmittel) aus.

Die Zusammensetzung der Reaktionsmasse ändert sich mit zunehmender Entfernung vom Rohranfang, sie bleibt aber für einen Punkt betrachtet zeitlich konstant (stationärer Zustand).

Für die folgenden theoretischen Überlegungen wird angenommen, dass die Strömungsgeschwindigkeit über den Rohrquerschnitt konstant ist. Zusätzlich wird eine isotherme Betriebsweise vorausgesetzt.

Im idealisierten Fall, der so genannten Pfropfenströmung (plug-flow), haben alle in das Rohr eintretenden Volumenelemente die gleiche Verweilzeit im Reaktor. Die Kolbenströmung ist durch folgende Eigenschaften charakterisiert:

- Strömungsgeschwindigkeit besitzt nur eine räumliche Komponente
- axiale Rückvermischung tritt nicht auf

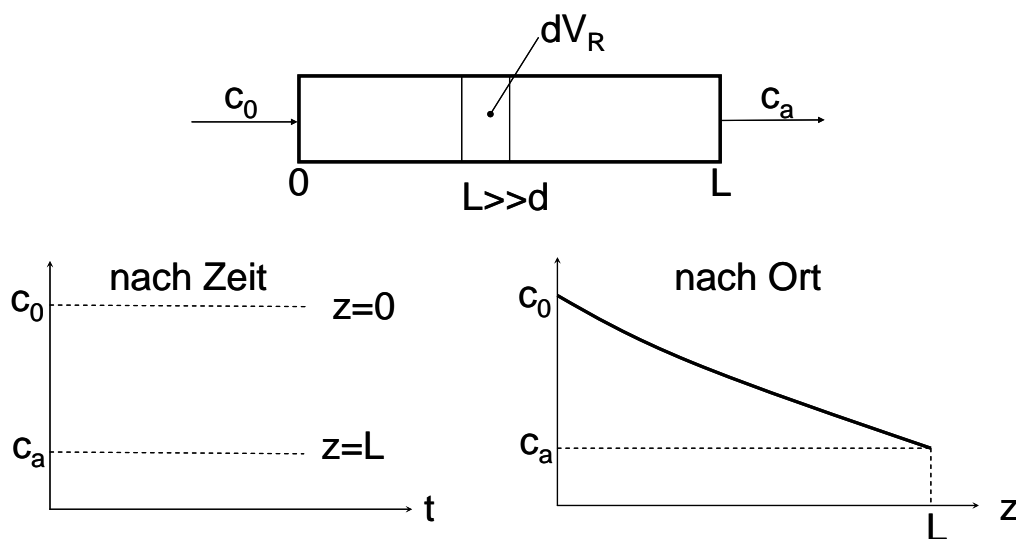


Abb. 8 Kontinuierlich betriebenes Strömungsrohr

Da die Zusammensetzung der Reaktionsmasse des Strömungsrohres mit der Länge des Rohres, also örtlich variiert, muss für die Massenbilanz einer Reaktionskomponente für das Volumenelement dV erstellt werden.

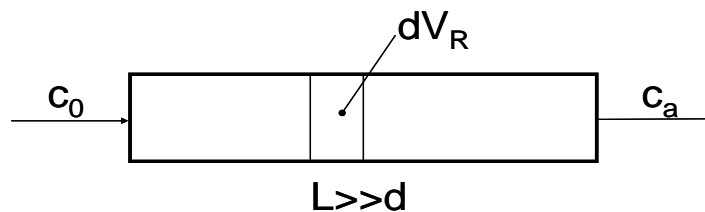


Abb. 9 Stoffbilanz eines idealen Rohrreaktors

Für das Volumen dV_R gilt:

Zufuhr des Stoffes i: \dot{n}_i [mol/s]

Abfuhr des Stoffes i: $\dot{n}_i + d\dot{n}_i$ [mol/s]

Umwandlung von i durch chemische Reaktion: $(-r_i) dV_R$

$$\left[\left(\frac{\text{reagierende Mole } i}{(\text{Zeit})(\text{Volumen})} \right) \times (\text{Volumen des Differentialelements}) \right]$$

Eingesetzt in die allgemeine Massenbilanz

Massenstrom^{ein} = Massenstrom^{aus} + Umwandlung durch chem. Reaktion

ergibt:

$$\dot{n}_i = (\dot{n}_i + d\dot{n}_i) + (-r_i) dV$$

Berücksichtigt man den Umsatz

$$d\dot{n}_i = d[\dot{n}_{i0}(1 - U_i)] = -\dot{n}_{i0} dU_i$$

und setzt in obige Gleichung ein, erhält man

$$\dot{n}_{i0} dU_i = (-r_i) dV$$

Dies ist die Stoffbilanz für das differentielle Volumen dV . Um zur Bilanz des gesamten Reaktors zu kommen, muss integriert werden:

$$\int_0^{V_R} \frac{dV}{\dot{n}_{i,0}} = \int_0^{U_{i,a}} \frac{dU_i}{-r_i}$$

$$\frac{V_R}{\dot{n}_{i,0}} = \frac{\tau}{c_{i,0}} = \int_0^{U_{i,a}} \frac{dU_i}{-r_i}$$

$$\tau = \frac{V_R}{\dot{V}_0} = c_{i,0} \int_0^{U_{i,a}} \frac{dU_i}{-r_i}$$

$\frac{V_R}{\dot{V}_0}$ ist die Verweilzeit τ .

3 Grundlagen der Kinetik chemischer Reaktionen

3.1 Definition der Reaktionsgeschwindigkeit

Nach IUPAC Richtlinien ist die *Reaktionsgeschwindigkeit die durch die Reaktion bedingte Änderung der auf den stöchiometrischen Koeffizienten bezogenen Molzahländerung mit der Zeit*.

Es ist aber zweckmäßig die Reaktionsgeschwindigkeiten auf bestimmte für das Reaktionssystem charakteristische Größen zu beziehen. Bei homogenen Reaktionen ist dies im Allgemeinen das Volumen oder die Masse. Bei heterogenen Reaktionen kann dies auch die Fläche sein, bei katalytischen Reaktionen die Katalysatormasse.

Für homogene Systeme gilt (bezogen auf das Volumen)

$$r_i = \frac{dn_i}{V dt} \quad [\text{Mole} / (\text{Volumen} \cdot \text{Zeit})]$$

Für *homogene Systeme*, bei denen der Stoffübergang so schnell vor sich geht, dass er keinen nennenswerten Widerstand gegen die Stoffumwandlung darstellt, kann die Reaktionsgeschwindigkeit meist als Produkt eines temperaturabhängigen Terms mit einem konzentrationsabhängigen Term dargestellt werden.

$$r_i = k(T) \cdot f(c_1, c_2, \dots, c_n)$$

Der konzentrationsabhängige Term stellt dabei meist ein Potenzprodukt der Konzentration dar.

$k(T)$ Geschwindigkeitskonstante

a_1 Ordnung der Komponente 1

wobei:

$(a_1 + a_2 + a_3 + \dots) = \text{Gesamtordnung } n$

$f(c_1, c_2, \dots, c_n) = c_1^{a_1} \cdot c_2^{a_2} \cdot \dots \cdot c_n^{a_n}$

3.2 Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit

Der Einfluss der Temperatur auf die Reaktionsgeschwindigkeit ist meist beträchtlich und kann durch die Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten bei unterschiedlichen Temperaturen beurteilt werden.

Die Temperaturabhängigkeit kann durch den Arrhenius'schen Ansatz wiedergegeben werden.

$$\frac{d \ln k}{dT} = - \frac{E}{R T^2}$$

wobei

E Aktivierungsenergie

k Geschwindigkeitskonstante

T absolute Temperatur [K]

Diese Gleichung integriert ergibt unter Annahme, dass E keine Funktion von T ist:

$$\ln k = - \frac{E}{R T} + \text{konst}$$

bzw.

$$k = A e^{-\frac{E}{R T}}$$

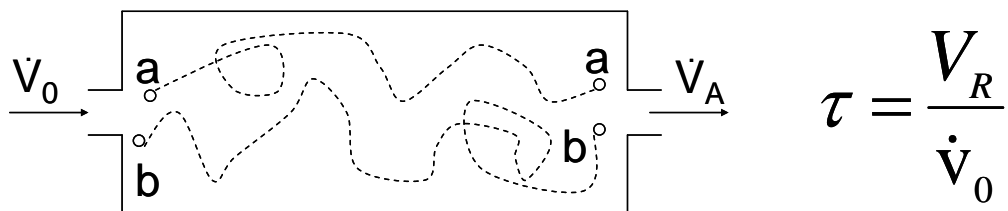
A Häufigkeitsfaktor (ein Maß für die Häufigkeit der Zusammenstöße der Moleküle)

Es gilt also, dass sich **ln k linear mit 1/T ändert**.

4 Verweilzeitverhalten verschiedener Reaktortypen

4.1 Allgemeines

Ein in den Reaktor eintretendes Volumselement kann auf verschiedenen Wegen zum Reaktorausgang gelangen und mit unterschiedlichen Geschwindigkeiten den Reaktor durchströmen. Die Verweilzeit der Volumselemente im Reaktor ist daher nicht einheitlich, es



kommt zu einer Verweilzeitverteilung.

Abb. 10 Verweilzeit in einem realen Reaktor

Aus dem Verhältnis von Reaktionsvolumen V_R und Volumenstrom \dot{V}_0 der Reaktionsmasse am Eingang des Reaktors ergibt sich für die hydrodynamische Verweilzeit (τ) allgemein:

$$\tau_h = \frac{V_R}{\dot{V}_0}$$

Die Funktion $E(t)$ gibt an, mit welcher Wahrscheinlichkeit ein Teil der zum Zeitpunkt $t=0$ in den Reaktor gelangten Menge n_0 diesen nach der Zeit t am Ausgang wieder verlassen hat.

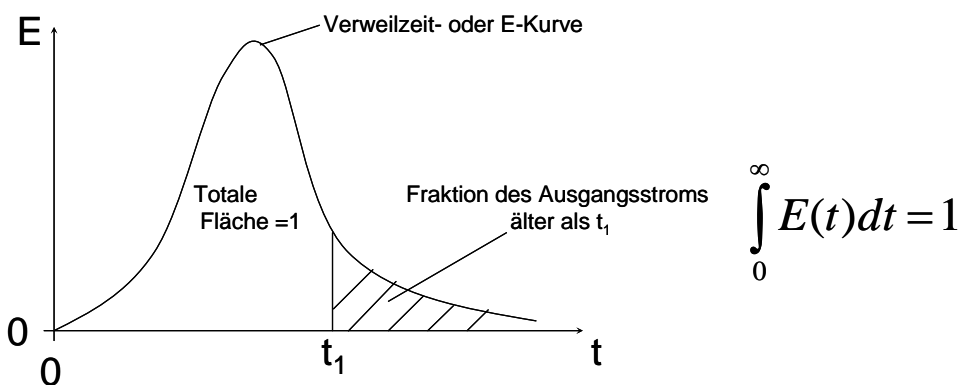


Abb. 11 Verweilzeit in einem realen Reaktor

Nach einer unendlich langen Beobachtungszeit ist die Wahrscheinlichkeit gleich eins, dass alle Volumenelemente, die zum Zeitpunkt $t=0$ zugeführt wurden, den Reaktor wieder verlassen haben.

$$\int_0^{\infty} E(t) dt = 1$$

Der Anteil des Fluids, der am Ausgang jünger ist als t_1 , beträgt $\int_0^{t_1} E(t) dt$, derjenige, der älter

$$\text{ist } \int_{t_1}^{\infty} E(t) dt = 1 - \int_0^{t_1} E(t) dt.$$

4.2 Experimentelle Bestimmung der Verweilzeitverteilung

Um die Verweilzeit eines realen Reaktors zu bestimmen, wird dem Reaktor am Eingang mittels einer Markierungssubstanz (Indikator, Spurstoff, Tracer) ein Signal aufgezwungen, und die durch das System hervorgerufenen Veränderungen des Eingangssignals am Ausgang des Reaktors vermessen (Antwortsignal). Diese Substanzen dürfen die physikalischen Eigenschaften des Systems nicht beeinflussen, z.B. müssen Viskosität und Dichte gleich bleiben. Auch müssen sie inert sein und nicht an Reaktorteilen adsorbiert werden. Bevorzugte Markierungssubstanzen sind Farbstoffe, Elektrolyte oder radioaktive Materialien. Letztere werden häufig in industriellen Anlagen aufgrund hoher Nachweisempfindlichkeit und der Möglichkeit, Messung von γ -Strahlung durch Reaktorwände durchzuführen, eingesetzt.

Die Tracer-Zugabe erfolgt nach bekannten Funktionen; meist Sprung-, Puls- oder auch Sinusfunktion.

4.2.1 Sprungfunktion

Am Reaktoreingang wird die Konzentration eines Spurstoffes sprunghaft zur Zeit $t=0$ geändert. Die Antwort des Systems wird am Reaktorausgang gemessen, dabei wird die momentane Tracerkonzentration $c(t)$ auf die konstante Eingangskonzentration c_0 bezogen.

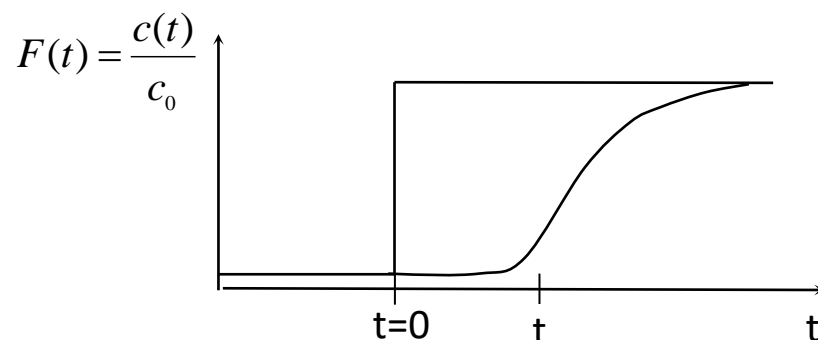


Abb. 12 Antwort auf eine Sprungfunktion

Die dimensionslose Antwortkurve wird als F-Kurve bezeichnet und nimmt Werte zwischen 0 und 1 an.

Der Zusammenhang zwischen der aufgegebenen Größe E und der Antwortkurve F ist wie folgt gegeben:

$$F = \int_0^t E dt$$

bzw. differenziert

$$\frac{dF}{dt} = E$$

4.2.2 Pulsfunktion

Hier wird am Reaktoreingang die gesamte Markierungssubstanz innerhalb einer sehr kurzen Zeit aufgegeben (Puls), dabei soll die Eingabezeit Δt sehr klein sein gegenüber der mittleren Verweilzeit τ . Die Antwort des Systems am Ausgang wird als C-Kurve bezeichnet.

4.3 Verweilzeitverteilung idealer Reaktortypen

Für die unterschiedlichen idealen Reaktortypen lassen sich die Verweilzeitverteilungen bestimmen.

4.3.1 Ideales Strömungsrohr

Der ideale Strömungsrohrreaktor wirkt lediglich verzögernd, ohne die Form des Eingangssignals zu verändern. Für eine Pulsfunktion am Eingang erhält man die gleiche Pulsfunktion nach einer Zeitverschiebung, die der mittleren Verweilzeit τ entspricht.

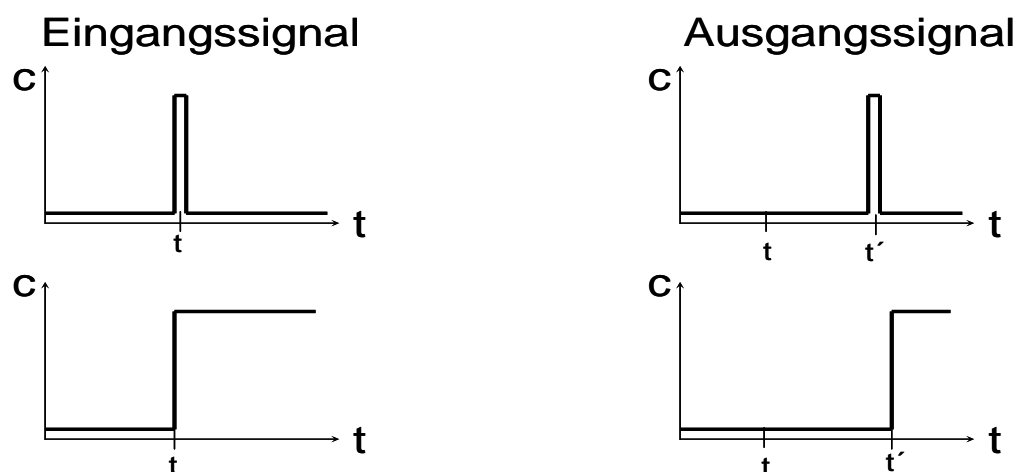


Abb. 13 Systemantwort eines idealen Strömungsrohrs

4.3.2 Idealer Rührkessel

Aufgrund der augenblicklichen Durchmischung (grad $c_i = 0$) ergibt sich eine exponentielle Abnahme der Konzentration des Indikators.

$$F(t) = 1 - e^{-(t/\tau)}$$

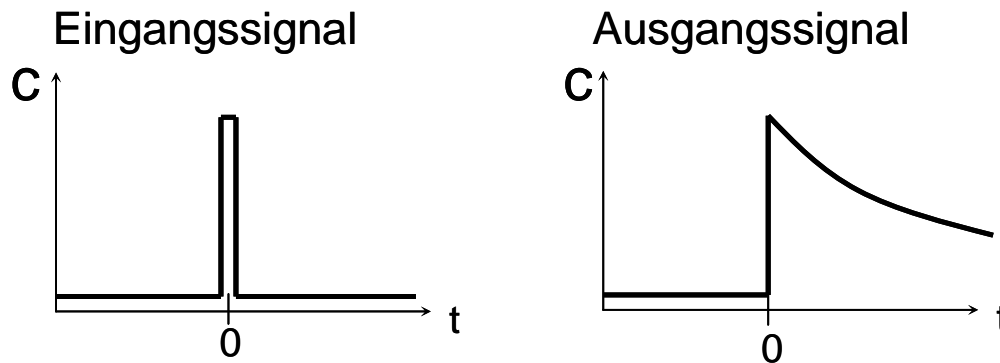


Abb. 14 Systemantwort eines idealen Durchflussreaktors

4.4 Verweilzeitverteilung realer Systeme

4.4.1 Realer Rührkessel

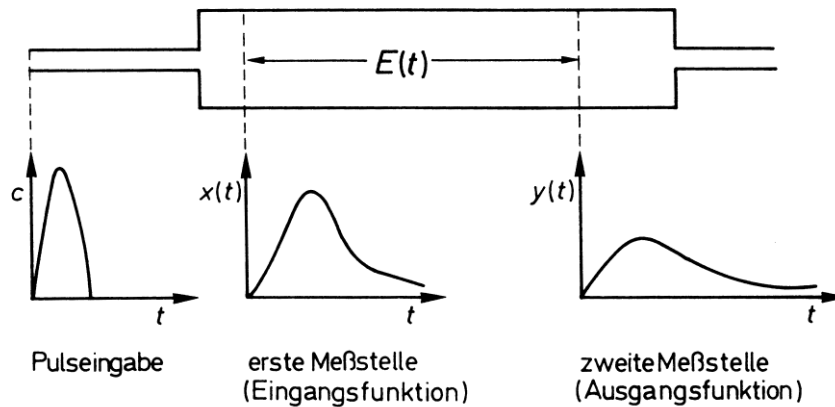
Hier geht die Vermischung der neu eintretenden Substanzen nicht unendlich schnell vor sich. Das Antwortsignal eines realen Rührkessels wird daher gegenüber dem Antwortsignal eines idealen Rührkessels verzögert sein. Es können auch Schwankungen auftreten, da noch nicht durchmisches Material direkt zum Ausgang gelangen kann. Eine Annäherung des Realkessels an den Idealkessel ist dann gegeben, wenn die Zeit der vollständigen Durchmischung weniger als 10% der mittleren Verweilzeit beträgt.

4.4.2 Reale Rührkesselkaskaden

Bei Rührkesselkaskaden sind die Verhältnisse analog dem kontinuierlichen Rührkessel, nur dass sich hier die Verbreiterung der Verweilzeitverteilung mit jeder Stufe potenziert.

4.4.3 Realer Rohrreaktor

Ein Grund für die Verbreiterung der Verweilzeitverteilung ist der parabolische Strömungsverlauf. Zudem können Einbauten oder Füllkörper Turbulenzen erzeugen. Da sich die Konzentrationsverhältnisse entlang der Rohrachse ändern, findet auch eine der



Strömungsrichtung entgegen gesetzte Rückvermischung statt.

Abb. 15 Systemantwort eines realen Strömungsrohrs

Zur Beschreibung realer Systeme wurden verschiedene Modelle entwickelt. Komplexe Systeme (Reaktoren), in denen verschiedene Strömungsarten auftreten, werden durch Kombination verschiedener Modelle (Kombinationsmodelle) beschrieben.

5 Modellierung realer Systeme

5.1 Dispersionsmodell

Ausgehend vom idealen Strömungsrohrreaktor mit Pfropfenströmung und idealer Vermischung im Rohrquerschnitt wird im Dispersionsmodell ein Diffusionsterm in axialer Richtung eingebaut. Die Ursachen für den axialen Mischvorgang sind Turbulenzen und Wirbelbildungen, ungleiche Verweilzeit durch unterschiedliche Verteilung der Strömungsgeschwindigkeit über den Rohrquerschnitt und molekulare Diffusion.

Analog dem Fick'schen Gesetz lässt sich ein axialer Dispersionskoeffizient D einführen.

$$J = D_{ax} \frac{dc}{dz}$$

Die Stoffbilanz lautet dann:

$$\frac{\partial c_i}{\partial \theta} = \frac{D_{ax}}{wL} \left(\frac{\partial^2 c_i}{\partial z^2} \right) - \frac{\partial c_i}{\partial z}$$

c_i Konzentration der Komponente i

θ normierte Verweilzeit (t/τ)

L Weglänge

Modellparameter in dieser Gleichung ist der axiale Dispersionskoeffizient D bzw. die dimensionslose Gruppe $Bo = wL/D$, (w = lineare Geschwindigkeit [m/s]) die als **Bodensteinzahl** bezeichnet wird. Sie stellt das Verhältnis der Geschwindigkeiten von Konvektion und Dispersion dar.

Es ergeben sich nun zwei Grenzfälle:

A)

$$\frac{D}{wL} \rightarrow 0 \quad \text{bzw} \quad Bo \rightarrow \infty$$

Die Dispersion ist vernachlässigbar, man betrachtet also den Idealfall der Pfropfenströmung (gegeben im idealen Strömungsrohr).

B)

$$\frac{D}{wL} \rightarrow \infty \quad \text{bzw} \quad Bo \rightarrow 0$$

Die Durchmischung ist sehr groß, das axiale Konzentrationsprofil verschwindet und der Reaktor verhält sich wie ein ideal durchmischter kontinuierlicher Rührkessel.

Zur Berechnung der Verweilzeitkurve (die Antwortfunktion **C** auf eine pulsformige Eingabe) wird die Annahme getroffen, dass der Reaktor unendlich lang und beidseitig offen ist.

$$C_{\theta} = \frac{1}{2\sqrt{\pi\theta\left(\frac{D}{wL}\right)}} \cdot \exp\left(-\frac{(1-\theta)^2}{4\theta\frac{D}{wL}}\right)$$

$$C_{\theta} \dots\dots\dots \frac{C_i^{\text{aus}}}{C_i^{\text{ein}}}$$

Für den Mittelwert und die Varianz um den Mittelwert ergibt sich:

$$\text{Mittelwert: } \bar{\theta}_c = \frac{\tau}{\tau_h} = 1 + \frac{2}{Bo}$$

$$\text{Varianz: } \sigma_{\theta_c}^2 = \frac{2}{Bo} + \frac{8}{Bo^2}$$

$$\text{Mit Verweilzeit } \tau_h = \frac{V_R}{\dot{V}} \quad \text{ergibt sich}$$

$$V_R = \frac{\tau \dot{V}}{1 + \frac{2}{Bo}}$$

(=Reaktionsvolumen aus den ermittelten statistischen Parametern)

Experimentell werden Mittelwert und Varianz aus den Kurven des Antwortsignals auf die Sprungfunktion ermittelt:

$$\theta_c = \frac{\int_0^{\infty} t c_i dt}{\int_0^{\infty} c_i dt} \approx \frac{\sum t_i c_i}{\sum c_i}$$

$$\sigma^2 = \frac{\int_0^{\infty} (t - \tau)^2 c_i dt}{\int_0^{\infty} c_i dt} \approx \frac{\sum t_i^2 c_i}{\sum c_i} - \left[\frac{\sum t_i c_i}{\sum c_i} \right]^2$$

Da das zur Berechnung von V_R notwendige τ nicht direkt gemessen werden kann, wird τ aus den beiden oben stehenden Gleichungen eliminiert und die Bodensteinzahl ermittelt.

$$Bo = -\frac{2AC - 3B^2}{AC - B^2} + \sqrt{\left(\frac{2AC - 3B^2}{AC - B^2}\right)^2 - \frac{4AC - 12B^2}{AC - B^2}}$$

mit $A = \sum c_i$ $B = \sum t_i c_i$ $C = \sum t_i^2 c_i$

Die mittlere Verweilzeit τ kann aus den Beziehungen für A und B näherungsweise berechnet werden:

$$\tau = \frac{B}{A}$$

5.2 Rührstufenmodell

Ein anderes Modell zur Berechnung von realen Systemen ist das Rührstufenmodell. Im einfachsten Fall wird der Reaktor als Kaskade von N Rührkesseln betrachtet.

Für die Verweilzeitverteilung gilt:

$$C_\theta = \frac{N(N\theta)^{N-1}}{(N-1)!} \exp(-N\theta)$$

mit $\theta=1$; $\sigma^2=1/N$

Rührstufen- und Dispersionmodell lassen sich über die Beziehung

$$Bo = [4(N-1)^2 - 1]^{0.5}$$

ineinander umrechnen.

Das Verweilzeitverhalten eines Strömungsrohres kann durch eine Kaskade mit N Kesseln angenähert werden. Geht N gegen unendlich, so erhält man ein ideales Strömungsrohr.

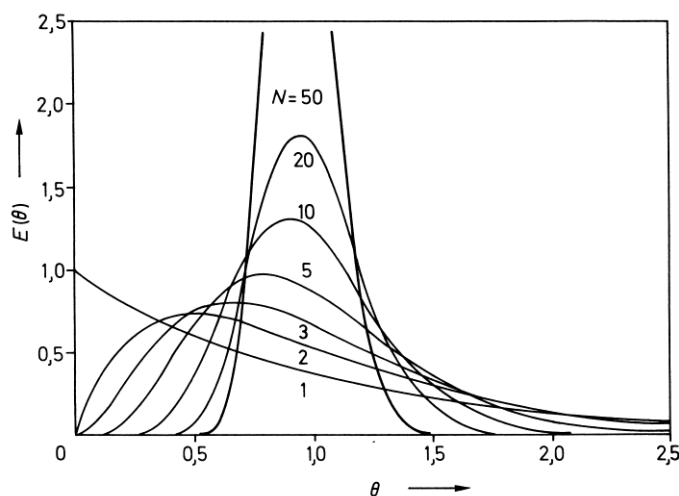


Abb. 16 Rührstufenmodell

6 Abbildungsverzeichnis

Abb. 1 Grundlagen der chemischen Reaktionstechnik	4
Abb. 2 Zusammensetzung der Reaktionsmasse.....	5
Abb. 3 Stoffbilanz für ein Volumselement	8
Abb. 4 Terme der Massenbilanz.....	8
Abb. 5 Diskontinuierlich betriebener Rührkessel	10
Abb. 6 Kontinuierlich betriebener Rührkessel	11
Abb. 7 Rührkesselkaskade	12
Abb. 8 Kontinuierlich betriebenes Strömungsrohr	13
Abb. 9 Stoffbilanz eines idealen Rohrreaktors.....	14
Abb. 10 Verweilzeit in einem realen Reaktor.....	17
Abb. 11 Verweilzeit in einem realen Reaktor.....	17
Abb. 12 Antwort auf eine Sprungfunktion	18
Abb. 13 Systemantwort eines idealen Strömungsrohrs	19
Abb. 14 Systemantwort eines idealen Durchflussreaktors	20
Abb. 15 Systemantwort eines realen Strömungsrohrs	21
Abb. 16 Rührstufenmodell	24

7 Empfehlenswerte Literatur

- M. Baerns; H. Hofmann; A. Renken; *Chemische Reaktionstechnik*, **1992**, Thieme Verlag, ISBN 3-13-687502-8
- O. Levenspiel; *Chemical Reaction Engineering*, **1972**, John Wiley & Sons ISBN 0-471-53016-6
- E. Müller-Erlwein; *Chemische Reaktortechnik*, **1998**, B.G. Teubner, ISBN 3-519-03549-9
- W. Pippel; K. Iseke; *Technisch chemisches Praktikum*, **1977**, VEB Verlag für Grundstoffindustrie VLN 152-915/25/77
- F. Patat; K. Kirchner; *Praktikum der technischen Chemie*, **1963**, Walter de Gruyter & Co.
- D. Braun; H. Cherdron; W. Kern; *Praktikum der makromolekularen organischen Chemie*; **1971**, Hüthig Verlag; ISBN 3-7785-0195-X
- P. Trambouze; H. van Landeghem; J.P. Wauquier; *Chemical Reactors*, **1988**; Éditions Technip; ISBN 2-7108-0542-1
- P. Kripylo; F. Vogt; *Praktikum der technischen Chemie*; **1993**; Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie; ISBN 3-342-00669-2
- A. Löwe; *Chemische Reaktionstechnik mit Matlab und Simulink*; Wiley-VCH; ISBN 3-527-30268-9

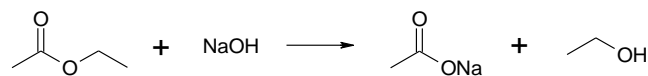
8 Praktische Durchführung (Virtuelle LU)

Ziel dieser Aufgabe ist es, die Grundtypen der verschiedenen Reaktortypen in ihren charakteristischen Eigenschaften näher kennen zu lernen.

Die zu untersuchende Reaktion ist die Verseifung von Ethylacetat (Essigsäureethylester) mit Natronlauge. Die Messung des Umsatzes erfolgt mittels Leitfähigkeitsmessung. Im ersten Abschnitt der Übung wird diese Reaktion in einem Batch-Reaktor untersucht, im zweiten Teil werden die Verweilzeitverteilungen verschiedener kontinuierlicher Reaktoren aufgezeichnet. Abschließend wird der theoretische Umsatz der einzelnen Reaktortypen für die Essigesterverseifung berechnet.

8.1 Berechnung der Geschwindigkeitskonstante und der Aktivierungsenergie für die Verseifung von Ethylacetat im Batch-Reaktor

Die Verseifung verläuft nach folgender Reaktionsgleichung:



Die Rückreaktion kann unter den Versuchsbedingungen vernachlässigt werden. Das Geschwindigkeitsgesetz lautet dann:

$$r = -\frac{d[\text{EE}]}{dt} = k[\text{EE}][\text{OH}]$$

Herleitung der integrierten Form:

$$-\frac{d[\text{EE}]}{dt} = k[\text{EE}][\text{OH}]$$

zum Zeitpunkt t gilt $[\text{EE}]_t = [\text{EE}]_0 - x$
 $[\text{OH}]_t = [\text{OH}]_0 - x$

$$\frac{d[\text{EE}]}{dt} = -k([\text{EE}]_0 - x) * ([\text{OH}]_0 - x)$$

$$\text{wegen } \frac{d[\text{EE}]}{dt} = -\frac{dx}{dt} \text{ folgt}$$

$$\frac{dx}{dt} = k * ([EE]_0 - x) * ([OH]_0 - x)$$

mit den Anfangsbedingungen $x=0$ für $t=0$ erhält man

$$\int_0^x \frac{dx}{([EE]_0 - x)([OH]_0 - x)} = \int_0^t k * dt$$

$$k * t = \int_0^x \frac{dx}{([EE]_0 - x)([OH]_0 - x)}$$

$$k * t = \frac{1}{[OH]_0 - [EE]_0} * \int_0^x \left\{ \frac{1}{([EE]_0 - x)} - \frac{1}{([OH]_0 - x)} \right\} * dx$$

$$k * t = \frac{1}{[OH]_0 - [EE]_0} * \left\{ \ln \left(\frac{[EE]_0}{[EE]_0 - x} \right) - \ln \left(\frac{[OH]_0}{[OH]_0 - x} \right) \right\}$$

umgeformt folgt daraus

$$k * t = \frac{1}{[OH]_0 - [EE]_0} * \ln \frac{[OH]_t / [OH]_0}{[EE]_t / [EE]_0} = \frac{1}{[OH]_0 - [EE]_0} * \ln \frac{[EE]_0 * [OH]_t}{[OH]_0 * [EE]_t}$$

mit $[OH]_t = [OH]_0 - ([EE]_0 - [EE]_t)$ erhält man

$$k * t = \frac{1}{[OH]_0 - [EE]_0} \ln \frac{[EE]_0 ([OH]_0 - [EE]_0 + [EE]_t)}{[OH]_0 [EE]_t}$$

Die Konzentration von EE und OH lässt sich mit Hilfe von Leitfähigkeitsmessungen bestimmen. Nach dem Kohlrauschen Gesetz ist die spezifische Leitfähigkeit einer verdünnten Lösung von OH, Az und Na-Ionen durch

$$\kappa = \lambda_{Na}[Na] + \lambda_{OH}[OH] + \lambda_{Az}[Az]$$

λÄquivalentleitfähigkeit [$\Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$]

gegeben. Entsprechend gilt für verdünnte NaOH in Gegenwart von unverseiftem Ester:

$$\kappa_0 = \lambda_{Na}[Na]_0 + \lambda_{OH}[OH]_0$$

Da die Konzentration der Na-Ionen gleich der Konzentration der OH-Ionen ist, ergibt sich:

$$\kappa_0 = (\lambda_{\text{Na}} + \lambda_{\text{OH}}) [\text{OH}]_0$$

$$(\lambda_{\text{Na}} + \lambda_{\text{OH}}) = [198 + 3,7(\delta - 18)]$$

δ Versuchstemperatur [°C]

Damit lässt sich $[\text{OH}]_0$ durch Messung von κ_0 bestimmen.

Bei der Verseifung des Essigesters wird für die Bildung eines Az-Ions jeweils ein OH-Ion verbraucht.

$$[\text{OH}]_t = [\text{OH}]_0 - [\text{Az}]_t$$

Die Konzentration an Na-Ionen bleibt während der Reaktion unverändert, so dass gilt:

$$[\text{Na}]_t = [\text{Na}]_0$$

Durch Einsetzen in die entsprechenden Bedingungen erhält man für die Az-Ionenkonzentration:

$$[\text{Az}]_t = \frac{\kappa_0 - \kappa_t}{\lambda_{\text{OH}} - \lambda_{\text{Az}}}$$

$$(\lambda_{\text{OH}} - \lambda_{\text{Az}}) = [135 + 2,1(\delta - 18)]$$

Für die Esterkonzentration gilt

$$[\text{EE}]_t = [\text{EE}]_0 - [\text{Az}]_t$$

$$[\text{EE}]_t = \frac{\kappa_t - \kappa_\infty}{\lambda_{\text{OH}} - \lambda_{\text{Az}}}$$

$$[\text{EE}]_0 = \frac{\kappa_0 - \kappa_\infty}{\lambda_{\text{OH}} - \lambda_{\text{Az}}}$$

κ_∞ ist die spezifische Leitfähigkeit der Reaktionsmischung nach Beendigung der Reaktion

Durchführung:

Die Kinetik der Essigesterseifung wird mittels Leitfähigkeitsmessung untersucht.

- Herstellen von 50 mL einer 8 M NaOH-Lösung und 1000 mL einer 0,02 M Ethylacetatlösung
- Kalibrierung der Leitfähigkeitsmesszelle mittels Leitfähigkeitsstandard
- Zur Bestimmung von κ_0 werden 2 mL NaOH (8 M) und 200 mL dest. Wasser vermischt (Messung bei Reaktionstemperatur)
- Zur Bestimmung von κ_t werden 2 mL NaOH (8 M) in 200 mL EE-Lsg. gegeben. Aufzeichnung von κ_t (mittels Schnittstelle auf einem Computer)
- Zur Bestimmung von κ_∞ wird die Reaktionslösung mindestens 30 min gerührt

Die Umsetzung wird bei 3 verschiedenen Temperaturen (wird vom Betreuer bei Übungsbeginn bekannt gegeben) durchgeführt.

Auswertung:**Ermittlung von k:**

Durch eine Geradendarstellung der integrierten Form des Geschwindigkeitsgesetzes kann k aus der Steigung ermittelt werden.

Ermittlung der Aktivierungsenergie:

Aus dem Arrheniusansatz (Diagramm $(\ln k) / (1/T)$) wird anschließend die Aktivierungsenergie bestimmt.

8.2 Verweilzeitverteilung und Verseifung von Ethylacetat in kontinuierlichen Reaktortypen

Es sollen folgende Reaktortypen untersucht werden:

Rohrreaktor

Rührkesselkaskade

Die zu untersuchenden Flüsse werden zu Beginn der Übung vom Betreuer bekannt gegeben.

8.2.1 Verweilzeitverteilung unterschiedlicher kontinuierlicher Reaktortypen

Es wird mittels einer Schlauchquetschpumpe dest. Wasser mit einem bestimmten Fluss gefördert. Zur Einstellung des Flusses werden ein Messzylinder und eine Stoppuhr verwendet (Dauer der Messung je nach Fluss 0,5 bzw. 1 min). Die Verweilzeit wird über die

Messung des pH-Wertes aufgezeichnet. Als Markierungssubstanz wird eine Mischung von je 0,3 ml 8 M NaOH und Indikatorlösung (Phenolphthalein) verwendet. Die Daten werden über ein Multimeter an einen Computer übermittelt. **Für jeden Reaktor** ist die Verweilzeit **2 mal** zu bestimmen.

Auswertung:

Es werden die **mittlere Verweilzeit** und die **Bodensteinzahl Bo** für jede Messung berechnet. Die Resultate sind Mittelwerte der 2 Bestimmungen. Des Weiteren soll das **Reaktorvolumen V_R** berechnet werden.

$$Bo = -\frac{2AC - 3B^2}{AC - B^2} + \sqrt{\left(\frac{2AC - 3B^2}{AC - B^2}\right)^2 - \frac{4AC - 12B^2}{AC - B^2}}$$

$$\text{mit } A = \sum c_i \quad B = \sum t_i c_i \quad C = \sum t_i^2 c_i$$

$$\tau = \frac{B}{A} \quad V_R = \frac{\tau \dot{V}}{1 + \frac{2}{Bo}}$$

\dot{V} ...Volumenstrom

c_i ... OH⁻-Ionenkonzentration (aus pH-Wert berechnet)

8.2.2 Verseifung von Ethylacetat in kontinuierlichen Reaktoren

Die Reaktion wird in allen Reaktortypen durchgeführt. Zur Bestimmung der Konzentration werden Leitfähigkeitsmessungen durchgeführt. Es müssen pro Reaktor 3 Leitfähigkeiten bestimmt werden:

κ_0 = Leitfähigkeit von Natronlauge

κ_t = spezifische Leitfähigkeit der Reaktionsmischung im stationären Zustand

κ_∞ = spezifische Leitfähigkeit der Reaktionsmischung nach Beendigung der Reaktion

Durchführung:

- Herstellen von 6 L einer 0,08 M NaOH-Lösung und 4 L einer 0,04 M Ethylacetatlösung
- Einstellung des vom Betreuer angegebenen Flusses
- Kalibration der Leitfähigkeitsmesszelle mittels Leitfähigkeitsstandard
- Zur Bestimmung von κ_0 werden NaOH und dest. Wasser gefördert
- Zur Bestimmung von κ_t werden NaOH und Ethylacetat gefördert
- Zur Bestimmung von κ_∞ werden nach Einstellung des stationären Zustandes ca. 40 mL Reaktionslösung in ein verschließbares Gefäß abgefüllt. Am nächsten Tag wird die Leitfähigkeit gemessen.
- Spülen des Reaktors

Die **Temperatur der Reaktionslösung** muss am Ende des Reaktors für alle Reaktionen gemessen werden.

Auswertung:

Die **Geschwindigkeitskonstante k** wird mithilfe der **Geradengleichung** aus dem Arrheniusansatz (Diagramm $(\ln k) / (1/T)$, Übungsteil Batch-Reaktor) für die jeweilige Temperatur **extrapoliert**.

Der **praktische Umsatz** der Reaktion in den beiden kontinuierlichen Reaktoren ist zu bestimmen.

$$U_{\text{prakt}} = \frac{[EE]_0 - [EE]_t}{[EE]_0}$$

8.2.3 Berechnung des theoretischen Umsatzes

Zum Vergleich soll der theoretische Umsatz der einzelnen Reaktortypen berechnet werden. Zusätzlich ist jeder Reaktor mit einem Batch-Reaktor zu vergleichen.

Rohrreaktor:

Das Reaktionsvolumen eines Rohrreaktors ist gegeben durch:

$$\frac{V_R}{\dot{V}^{\text{ein}}} = c_k^{\text{ein}} \int_0^{U_k} \frac{dU_k}{r | \nu_k |}$$

Durch Einsetzen der entsprechenden Variablen für $c_k^{\text{ein}} = [EE]_0$; $r = k[EE]_t[OH]_t$; $\nu_k = 1$ ergibt sich:

$$\frac{V_R}{\dot{V}^{\text{ein}}} = [EE]_0 \int_0^{U_{EE}} \frac{dU_{EE}}{k[EE]_t[OH]_t}$$

Mit $[OH]_0 = a [EE]_0$

(Die EE - Konzentration zur Zeit t ist: $[EE]_t = [EE]_0(1-U_{EE})$. Die OH-Konzentration zur Zeit t ist: $[OH]_t = [OH]_0 - ([EE]_0 - [EE]_t) = [EE]_0(a - U_{EE})$)

$$\frac{V_R}{\dot{V}^{\text{ein}}} = \frac{1}{k a [EE]_0} \int_0^{U_{EE}} \frac{dU_{EE}}{(1-U_{EE})(1-\frac{1}{a}U_{EE})}$$

Durch Integrieren der Gleichung und Einsetzen der Größen für das tatsächliche Reaktionsvolumen, den Fluss bei der Messung, k bei der Messtemperatur, dem realen Konzentrationsverhältnis a und der Konzentration von $[EE]_0$ kann der **theoretische Umsatz des Rohrreaktors** berechnet werden.

$$U_{\text{theor,Rohr}} = \frac{a(e^\beta - 1)}{a \cdot e^\beta - 1} \quad \text{mit} \quad \beta = \frac{(a-1) \cdot V_R \cdot k \cdot [EE]_0}{\dot{V}^{\text{ein}}}$$

Rührkesselkaskade

Das Reaktionsvolumen des kontinuierlichen Rührkessel ist gegeben durch:

$$V_R = c_k^{\text{ein}} \dot{V}_k^{\text{ein}} \frac{U_k}{r | \nu_k |}$$

Durch Einsetzen der entsprechenden Variablen für $c_{\text{ein}}^k = [\text{EE}]_0$; $r = k[\text{EE}]_t[\text{OH}]_t$; $v_k = 1$ und mit $[\text{OH}]_0 = a [\text{EE}]_0$ folgt:

$$V_R = \frac{v_{\text{ein}}}{[\text{EE}]_0} \frac{U_{\text{EE}}}{k a (1 - U_{\text{EE}}) \left(1 - \frac{1}{a} U_{\text{EE}}\right)}$$

Durch **Umformen auf U_{EE}** lassen sich daraus die Ethylacetat- und Hydroxidkonzentrationen für jeden Kessel einzeln berechnen (siehe unten, wichtig: berechnetes Reaktorvolumen dritteln!). Die **umgeformte Formel muss im Protokoll enthalten sein**.

Da die Kessel hintereinander geschaltet sind, gilt für die Anfangskonzentration im zweiten Kessel:

$$[\text{EE}]_{0,2} = [\text{EE}]_{0,1}(1 - U_{\text{EE},1})$$

$[\text{EE}]_{0,1} = [\text{EE}]_0$ = Eingangskonzentration im ersten Kessel; $[\text{EE}]_{0,2}$ = Eingangskonzentration im zweiten Kessel; analoges gilt im 3. Kessel

$$[\text{OH}]_{0,1} = [\text{OH}]_0; [\text{OH}]_{0,2} = [\text{OH}]_{0,1} - ([\text{EE}]_{0,1} - [\text{EE}]_{0,2}); a_n = [\text{OH}]_{0,n} / [\text{EE}]_{0,n}$$

Somit kann der **theoretische Gesamtumsatz** mithilfe der **Ethylacetatkonzentration am Ausgang des 3. Kessels ($[\text{EE}]_{0,4}$)** berechnet werden.

$$U_{\text{theor,Kaskade}} = \frac{[\text{EE}]_0 - [\text{EE}]_{0,4}}{[\text{EE}]_0}$$

Vergleich mit Batch-Reaktor

Zu Vergleichszwecken wird ein **theoretischer Umsatz in einem Batch-Reaktor mit den Parametern der kontinuierlichen Reaktoren** berechnet. Dies dient dazu, zu bestimmen, wie hoch der Umsatz gewesen wäre, wenn man die Reaktion unter den entsprechenden Bedingungen in einem Batch-Reaktor durchgeführt hätte. Die Berechnung erfolgt mithilfe der integrierten Form des Geschwindigkeitsgesetzes für die Verseifungsreaktion (siehe S. 28).

Durch **Umformen auf $[\text{EE}]_t$** und Einsetzen der mittleren Verweilzeit, der extrapolierten Geschwindigkeitskonstante k , $[\text{EE}]_0$ und $[\text{OH}]_0$ der gemessenen Reaktoren (Rohrreaktor, Kaskade) lässt sich der theoretische Umsatz in einem Batch-Reaktor mit untenstehender Gleichung berechnen. Auch hier muss die **auf $[\text{EE}]_t$ umgeformte Formel im Protokoll enthalten** sein.

$$U_{\text{Kaskadebzw.Rohr;Batch}} = \frac{[\text{EE}]_0 - [\text{EE}]_t}{[\text{EE}]_0}$$

Abkürzungsverzeichnis

p	Druck
T	Temperatur
c_i	Konzentration der Komponente i
V_R	Reaktorvolumen
U_k	Umsatz der Komponente K
ν_i	stöchiometrische Koeffizienten der Komponente i
P_{tats}	tatsächliche Produktkonzentration
P_0	Konzentration des Produkts zur Zeit $t = 0$
K_0	Konzentration der limitierenden Komponente zur Zeit $t = 0$
w	Strömungsgeschwindigkeit
D_{eff}	effektiver Diffusionskoeffizient
r_{ij}	Reaktionsgeschwindigkeit der i -ten Komponente der j -ten Reaktion
ρ	Dichte des Mediums
c_p	Wärmekapazität
λ	Wärmeleitfähigkeit
λ_i	Äquivalentleitfähigkeit der Komponente i
r_{ij}	Reaktionsgeschwindigkeit der i -ten Komponente der j -ten Reaktion
ΔH_{Rj}	Reaktionsenthalpie der j -ten Reaktion
\dot{n}_i	Stoffmengenstrom [Mole/Zeit]
\dot{V}	Volumenstrom [Volumen/Zeit]
τ	Verweilzeit
E	Aktivierungsenergie
k	Geschwindigkeitskonstante

9 Übungsablauf

9.1 Antrittskolloquium

Das Antrittskolloquium findet in den ersten 15 – 20 Minuten der Laborübung statt. Zur Vorbereitung empfiehlt es sich das Skriptum durchzuarbeiten und die darin angesprochenen Inhalte aus den verschiedenen Sachgebieten (z.B. Physikalische Chemie) bei Bedarf aufzufrischen.

9.2 Protokoll

Das Protokoll ist spätestens eine Woche nach erfolgter Übung beim Betreuer per Email abzugeben und soll wie folgt aufgebaut sein:

- Deckblatt (Übungsname, Namen und Matrikelnummer der Gruppenmitglieder, Kurs- und Gruppennummer, Datum der Übung)
- Inhaltsverzeichnis
- Aufgabenstellung
- Versuchsdurchführung
- Messdaten, verwendete Formeln und Auswertung
- Diskussion
- Tabellenverzeichnis
- Abbildungsverzeichnis
- wenn verwendet Literaturangaben

9.3 Abschlussbesprechung

Nach der Abgabe und Kontrolle der Protokolle erfolgt eine Nachbesprechung der Übung und des Protokolls. Ein Feedback der Studierenden zur Übung und zur Betreuung ist erwünscht.

Für Fragen steht der Betreuer jederzeit gerne zur Verfügung. Die Email-Adresse ist am Deckblatt des Skriptums zu finden.