

PRAKTIKUM DER TECHNISCHEN CHEMIE I

PRAKTIKUMSPROTOKOLL

WiSe 2015/2016

Versuch 6

Adiabatischer Batch-Reaktor

Rami Saoudi (356563)
Guido Petri (364477)

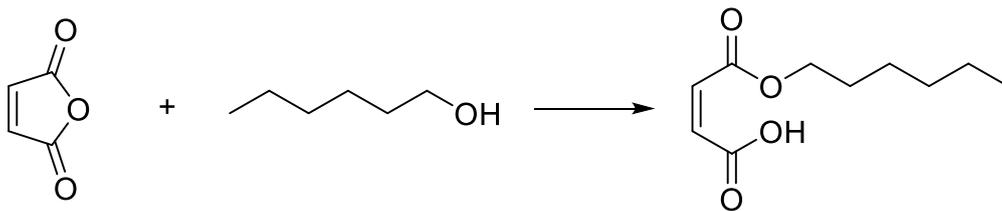
Gruppe 29

1. EINFÜHRUNG

Es wurde der Temperaturverlauf eines Batch-Reaktors gemessen. Anhand der ermittelten Daten können so die Aktivierungsenergie und die Geschwindigkeitskonstante der beobachteten Reaktion bestimmt werden.

2. REAKTION

Folgender Reaktion wurde im Batch-Reaktor durchgeführt:



3. THEORIE

Betrachtet man die Kinetik der obenstehenden Reaktion so erkennt man, dass es sich um eine Reaktion 2. Ordnung handelt. Daraus resultiert die Geschwindigkeitsgleichung:

$$r_0 = k(T) * c_{A,0} * c_{B,0}. \quad (1)$$

Für die dimensionslose Reaktionsgeschwindigkeit folgt:

$$\phi(X) = (1 - X) * (1 - \lambda X). \quad (2)$$

Mit

$$\lambda = \frac{v_B * n_{A,0}}{v_B * n_{B,0}} \quad (3)$$

Für den hier vorliegenden diskontinuierlichen Batch-Reaktor gilt die folgende Kopplungsgleichung:

$$T - T_0 = \Delta T_{max} * X. \quad (4)$$

Wobei hier zu beachten ist, dass $\Delta T_{max} \neq \Delta T_{ad}$ gilt, da ein Teil der Wärme an den Reaktor abgegeben wird. Der Zusammenhang wird durch

$$\Delta T_{max} = \frac{\Delta T_{ad}}{1+b} \quad (5)$$

beschrieben. Dabei ist b ein Reaktorspezifischer Korrekturfaktor. Die Stoffbilanz des Batchreaktors wird durch die Formel

$$\frac{(-v_A)r_0}{c_{A,0}} = \frac{1}{\Delta T_{max} * \phi\left(\frac{T-T_0}{\Delta T_{max}}\right)} * \frac{dT}{dt} \quad (6)$$

beschrieben. Löst man die Geschwindigkeitsgleichung nun auf $k(T)$ auf und fügt die Ausdruck für die Stoffbilanz (aufgelöst auf r_0) ein, so ergibt sich mit $v_A = -1$:

$$k(T) = \frac{1}{c_{B,0} * \Delta T_{max} * \left(1 - \frac{T-T_0}{\Delta T_{max}}\right) * \left(1 - \lambda \frac{T-T_0}{\Delta T_{max}}\right)} * \frac{dT}{dt} \quad (7)$$

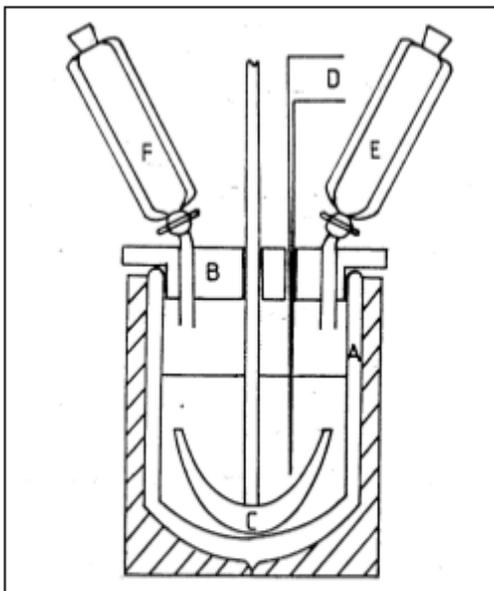
Mit dieser Formel kann nun die Geschwindigkeitskonstante bei verschiedenen Temperaturen berechnet werden, indem man die Steigung durch $m \approx \frac{\Delta T}{\Delta t}$ in einem Bereich \bar{T} bestimmt. Mittels der linearisierten Arrhenius-Gleichung

$$\ln(k(T)) = \ln(k_\infty) - \frac{1}{T} \frac{E_A}{R} \quad (8)$$

kann anschließend durch Auftragung von $\ln(k(T))$ gegen $1/T$ der Stoßfaktor und die Aktivierungsenergie bestimmt werden.

4. AUFBAU

Als Reaktor diente ein Dewar-Gefäß mit einem Fassungsvermögen von 1,5 l. Der Reaktor wurde mit einem Deckel verschlossen, an dem Bohrungen für die Zuläufe der Edukte, ein Thermometer und einen Rührer angebracht waren. Die Zulaufgefäße der Edukte wurden vor der Reaktion auf 75 °C temperiert.



- A: Dewargefäß
- B: Reaktordeckel
- C: Rührer
- D: Fe/Konstantan-Thermoelement
- E: Zulaufgefäß Hexanol
- F: Zulaufgefäß MSA

Abbildung 1 Aufbau eines Batchreaktors^[1]

5. DURCHFÜHRUNG

In das Zulaufgefäß (E) wurde 188 ml (1,6 mol) n-Hexanol und in das Zulaufgefäß (F) 147,15 g (1,5 mol) Maleinsäureanhydrid gegeben. Beide Gefäße wurden auf 75 °C geheizt wodurch MSA schmolz. Nach Erreichen der Reaktionstemperatur, wurde erst n-Hexanol und dann MSA in den Batch-Reaktor abgelassen und die Temperatur in Abhängigkeit von der Zeit gemessen.

6. WERTE

Die Wertetabelle befindet sich unter dem Dateinamen „Gruppe29BR“ auf dem Rechner im Praktikumssaal. Abbildung 1 zeigt den graphischen Verlauf der ermittelten Werte.

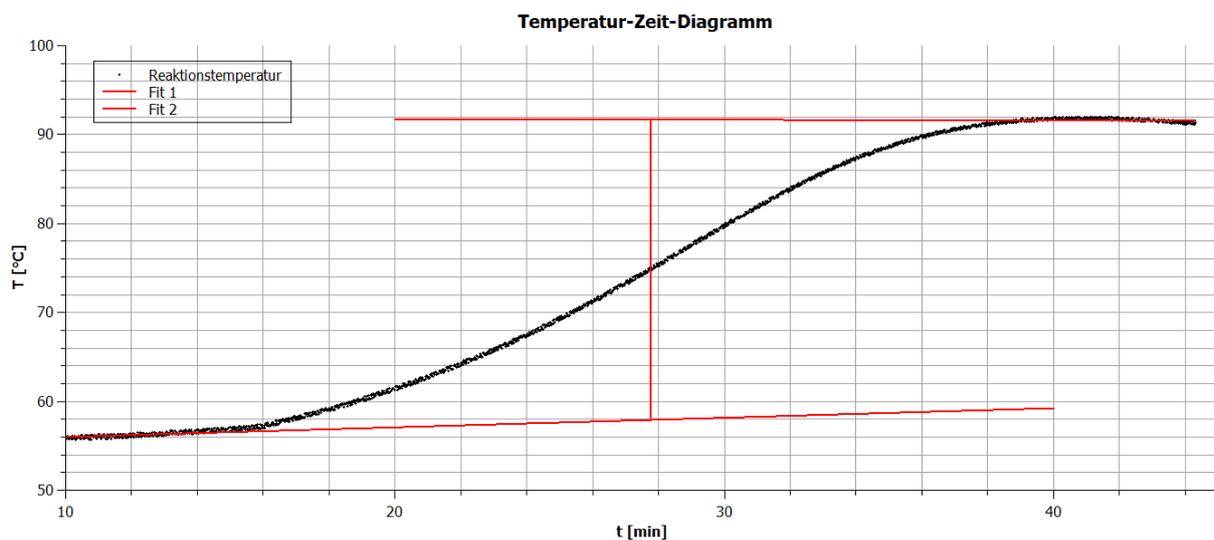


Abbildung 1 Temperaturverlauf der Reaktion im Batch-Reaktor

7. AUSWERTUNG

Zunächst soll die Reaktionsenthalpie berechnet werden. Dies geschieht über die Formel

$$\Delta_R H = \frac{\Delta T_{ad} \cdot v_{MSA} \cdot \rho \cdot c_p}{c_{MSA}} \quad (9)$$

Hierzu müssen jedoch zuerst einige Werte bestimmt werden.

Zunächst wird die Anfangskonzentration von MSA berechnet. Dazu muss erst das Gesamtvolumen berechnet werden.

$$\begin{aligned}
V_{ges} &= \frac{n_{Hexanol} * M_{Hexanol}}{\rho_{Hexanol}} + \frac{n_{MSA} * M_{MSA}}{\rho_{MSA}} = \\
&= \frac{1,6 \text{ mol} * 102,2 * 10^{-3} \frac{\text{kg}}{\text{mol}}}{827 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}} + \frac{1,5 \text{ mol} * 98,1 * 10^{-3} \frac{\text{kg}}{\text{mol}}}{1315 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}} = 0,310 \text{ l} \\
c_{MSA,0} &= \frac{n_{MSA}}{V_{ges}} = \frac{1,5 \text{ mol}}{0,31 \text{ l}} = 4,84 \frac{\text{mol}}{\text{l}}
\end{aligned}$$

Zusätzlich wird noch das Produkt ρc_p berechnet.

$$\rho c_p = \frac{1}{\sum \frac{\gamma_i}{\rho_i c_{pi}}} \quad (10)$$

mit

$$\gamma_i = \frac{m_{i0}}{m_{ges}} \quad (11)$$

$$\begin{aligned}
m_{ges} &= n_{Hexanol} * M_{Hexanol} + n_{MSA} * M_{MSA} = 0,311 \text{ kg} \\
\Rightarrow \rho c_p &= \frac{m_{ges}}{\frac{m_{Hexanol}}{\rho_{Hexanol} * c_{p,Hexanol}} + \frac{m_{MSA}}{\rho_{MSA} * c_{p,MSA}}} = 1563 \frac{\text{kJ}}{\text{m}^3 \text{K}}
\end{aligned}$$

Zuletzt muss noch ΔT_{ad} bestimmt werden. Da ein Teil der Wärme in den Reaktor selbst geflossen ist, kann dieser Wert nicht direkt aus dem Graphen abgelesen werden. Der ablesbare Wert muss erst mit dem Faktor b korrigiert werden.

$$\Delta T_{ad} = \Delta T_{max} * (1 + b) \quad (12)$$

Mit Hilfe der Datenlesefunktion von Qtiplot ergibt sich für ΔT_{max} :

$$\Delta T_{max} = 91,77 \text{ °C} - 57,93 \text{ °C} = 33,84 \text{ °C} \triangleq 33,84 \text{ K}$$

$$b = 0,12$$

$$\Rightarrow \Delta T_{ad} = 33,84 \text{ K} * 1,12 = 37,90 \text{ K}$$

Nun werden alle ermittelten Daten in Formel (9) eingetragen.

$$\Delta_R H = \frac{37,90 \text{ K} * (-1) * 1563 \frac{\text{kJ}}{\text{m}^3 \text{K}}}{4,84 * 10^3 \frac{\text{mol}}{\text{m}^3}} = -12,24 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

Aus dem Graphen wurde fünfmal über ein Zeitintervall von 2min die Temperaturänderung bestimmt. In Tabelle 1 wird dem Mittelwert der Temperaturen in diesem Zeitintervall die Temperaturänderung in diesem Zeitintervall (dT/dt) zugeordnet.

$\bar{T} \text{ [K]}$	$\frac{\Delta T}{\Delta t} \left[\frac{\text{K}}{\text{min}} \right]$
331,203	1,085
337,343	1,625
342,622	1,821
350,731	2,218
361,780	1,515

Tabelle 1 Temperaturänderung der Reaktion

Trägt man nun die Werte der Tabelle in die passende Gleichung ein, so erhält man jeweils die dazugehörige Geschwindigkeitskonstante k(T). Hierzu wird eine Beispielrechnung für das erste Wertepaar gemacht.

$$k(T) = \frac{1}{c_{B,0} * \Delta T_{max} * \left(1 - \frac{T - T_0}{\Delta T_{max}}\right) * \left(1 - \lambda \frac{T - T_0}{\Delta T_{max}}\right)} * \frac{dT}{dt} \quad (13)$$

Zuerst müssen jedoch die Fehlenden Werte bestimmt werden:

$$T_0 = 331,08 \text{ K}$$

$$\lambda = \frac{v_{Hexanol} * n_{MSA,0}}{v_{MSA} * n_{Hexanol,0}} = 0,938$$

$$c_{Hexanol,0} = \frac{n_{Hexanol}}{V_{ges}} = 5,161 \frac{\text{mol}}{\text{l}}$$

⇒ k(330,512 K)

$$= \frac{0,708 \frac{\text{K}}{\text{min}}}{5,161 \frac{\text{mol}}{\text{l}} * 33,84 \text{ K} * \left(1 - \frac{330,029 \text{ K} - 331,08 \text{ K}}{33,84 \text{ K}}\right) * \left(1 - 0,938 * \frac{330,029 \text{ K} - 331,08 \text{ K}}{33,84 \text{ K}}\right)}$$

$$= 6,256 * 10^{-3} \frac{\text{l}}{\text{molmin}} = 3,975 * 10^{-4} \frac{\text{m}^3}{\text{mols}}$$

Wird nun der $\ln(k(T))$ gegen den reziproken Wert der Temperatur aufgetragen so erhält man nach der linearisierten Arrhenius-Gleichung

$$\ln(k(T)) = \frac{1}{T} * \frac{-E_A}{R} + \ln(k_\infty) \quad (14)$$

die Aktivierungsenergie aus der Steigung und den Stoßfaktor aus dem Schnittpunkt mit der y-Achse. Tabelle 2 beinhaltet die berechneten Werte für diese Auftragung.

$\frac{1}{T} \left[* 10^{-3} \frac{1}{K} \right]$	$\ln(k(T))$
3,02	-7,83
2,96	-7,10
2,92	-6,57
2,85	-5,52
2,76	-3,28

Tabelle 2 Wertetabelle für die linearisierte Arrhenius-Gleichung

Die berechneten Werte aus Tabelle 2 werden in Abbildung 2 gegeneinander aufgetragen.

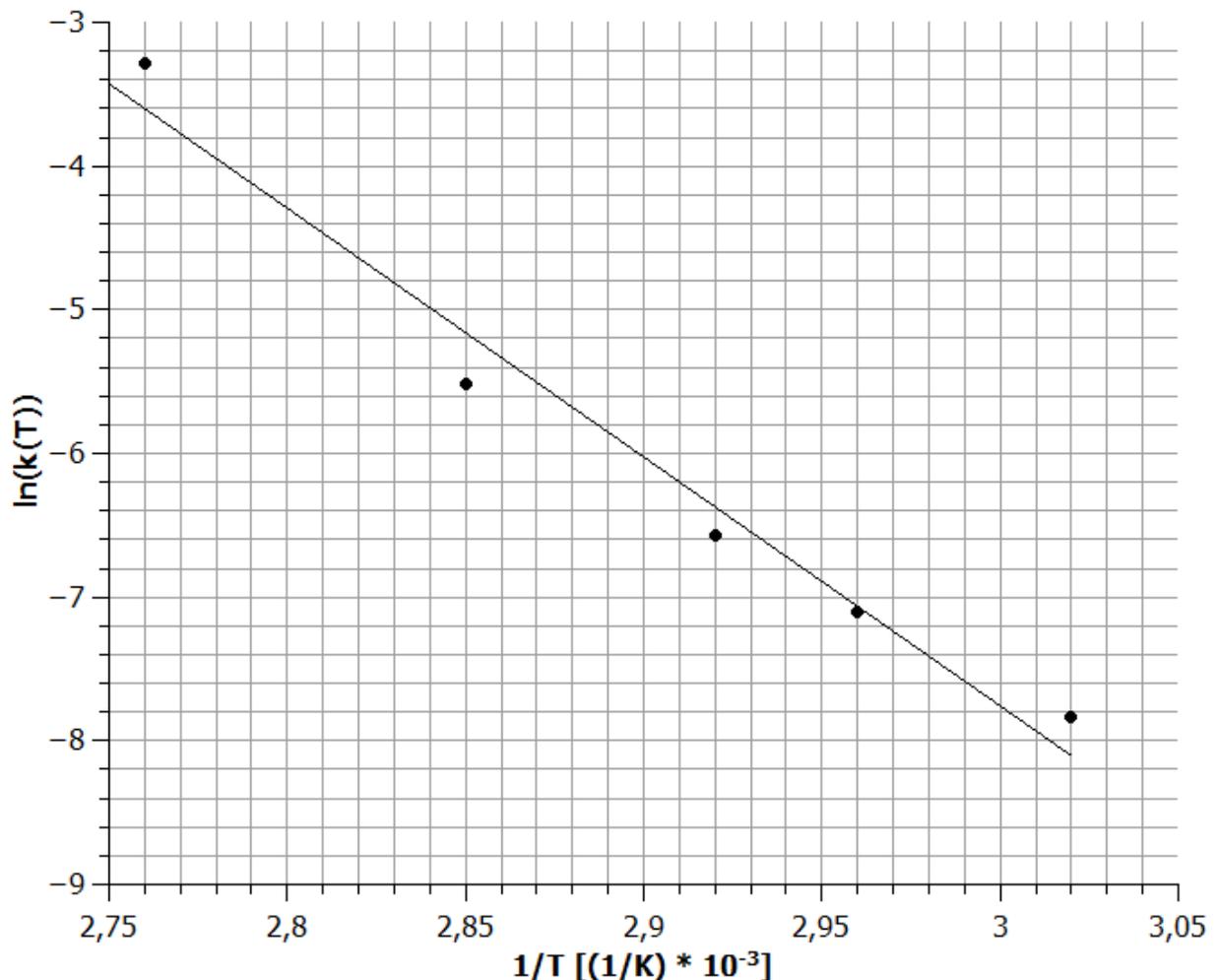


Abbildung 2 linearisierte Arrhenius-Gleichung

Die lineare Regression führt zu folgenden Werten:

$$-\frac{E_A}{R} = -17,32 * 10^3 K$$

$$E_A = 17,32 * 10^3 K * R = 144,00 \frac{kJ}{mol}$$

$$\ln(k_\infty) = 44,21$$

$$k_\infty = 1,51 * 10^{19} \frac{m^3}{mols}$$

8. FEHLERDISKUSSION

Der verwendete Reaktor konnte auf Grund seiner zu geringen Größe nicht vollständig verschlossen werden. Deshalb fand während des Versuchs ein Wärmeaustausch statt, womit es sich nicht mehr um einen vollständig adiabatischen Versuchsaufbau handelt. Demzufolge ist davon auszugehen, dass die berechneten Werte größer sind als die tatsächlichen, da ΔT_{max} kleiner ist als es sein sollte. Außerdem wird dieser Wert auch noch durch natürliche Messfehler der Thermoinstrumente verfälscht. Zusätzlich ist der Faktor b nur auf zwei Stellen genau angegeben, womit dieser auch einen Fehler enthält. Auch muss die ungenaue Bestimmung der Temperaturänderung $\left(\frac{\Delta T}{\Delta t}\right)$ beachtet werden. Alle erwähnten Fehler pflanzen sich in der Bestimmung der kinetischen Konstanten E_A und k_∞ fort, wobei zu erwähnen ist, dass eine graphische Auswertung mit nur fünf Werten ohnehin stark Fehlerbelastet ist.

9. ERGEBNISSZUSAMMENFASSUNG

Tabelle 3 fasst die ermittelten Werte zusammen. Aus den oben dargelegten Gründen kann nicht davon ausgegangen werden, dass es sich bei den ermittelten Daten um exakte Werte handelt. Dennoch können die Werte als Abschätzung bewertet werden, da alle Ergebnisse die richtigen Trends aufweisen. So ergab die Reaktionsenthalpie, aufgrund der exothermen Reaktion, folgerichtig ein negatives Ergebnis. Auch die kinetischen Daten besitzen wohl einen sehr großen Fehler, dennoch handelt es sich um vertretbare Werte einer exothermen Reaktion.

ΔT_{max}	33,84 K
ΔT_{ad}	37,90 K
$\Delta_R H$	$-12,24 \frac{kJ}{K}$
E_A	$144,00 \frac{kJ}{mol}$
k_∞	$1,51 * 10^{19} \frac{m^3}{mols}$

Tabelle 3 Ergebnisszusammenfassung

10. ZEICHENERKLÄRUNG^[1]

c_{A0}, c_{B0}	kmol/m ³	Anfangskonzentrationen
c_p	kJ/(kg K)	spezifische Wärme der Mischung
Da	-	Damköhlerzahl
E_A	kJ/kmol	Aktivierungsenergie
b	-	dimensionsloser Faktor zur Berücksichtigung der Wärmekapazität des Versuchsreaktors
$\Delta_R H$	kJ/kmol	Reaktionsenthalpie
k	m ³ /(mol min)	Geschwindigkeitskonstante einer Reaktion 2. Ordnung
k_∞	m ³ /(mol min)	Häufigkeitsfaktor
M	kg/kmol	Molekulargewicht
R	kJ/(kmol K)	allgemeine Gaskonstante
r_0	kmol/(m ³ min)	Reaktionsgeschwindigkeit beim Umsatz $X = 0$
St	-	Stanton-Zahl
t	min	Reaktionszeit
T	K	Temperatur
T_0	K	Temperatur im Reaktor ohne Reaktion (Startwert)
T_K	K	Temperatur des Kühlmantels
T_a	K	Temperatur der Edukte im Zulauf
ΔT_{ad}	K	adiabatische Temperaturerhöhung
ΔT_{max}	K	experimentell ermittelte maximale Temperaturerhöhung
V_R	m ³	Füllvolumen des Reaktors
W_{App}	kJ/K	Wärmekapazität des Reaktionsgefäßes
X	-	relativer Umsatz
ν_A	-	stöchiometrischer Koeffizient des Rohstoffes (negativ)
ρ	kg/m ³	Dichte des Reaktionsgemisches
$\Phi(X)$	-	dimensionslose Reaktionsgeschwindigkeit

11. QUELLEN

[1] Praktikumsskript, Versuch 2: Adiabatischer Rührkessel, WS 2015/2016, TU-Berlin