

# PRAKTIKUM DER TECHNISCHEN CHEMIE I

## PRAKTIKUMSPROTOKOLL

WiSe 2015/2016

---

### **Versuch 4**

Betriebspunkte des indirekt gekühlten CSTR

---

Rami Saoudi (356563)  
Guido Petri (364477)

---

Gruppe 29

# 1. EINFÜHRUNG

Ziel ist es, die Wechselbeziehung von Umsatz und Temperatur in einem kontinuierlich betriebenen Rührkessel zu verdeutlichen. Dazu wird die Zerfallsreaktion von Wasserstoffperoxid bei verschiedenen Betriebspunkten durchgeführt.

# 2. REAKTION

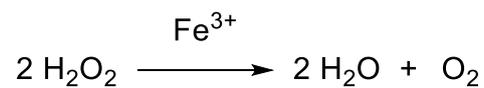


Abbildung 1 Disproportionierung des Wasserstoffperoxids

# 3. THEORIE

Die Betriebsbedingungen eines CSTR werden so gewählt, dass eine Störung des Systems nicht zu einer unkontrollierten exothermen Reaktion führt

## (1) Die stationäre Stoffbilanz des isothermen CSTR

Unter der Voraussetzung, dass nur eine Reaktion 1. Ordnung im Reaktor abläuft, so ist die stationäre Stoffbilanz gegeben durch:

$$\dot{n}_l - \dot{n}_{l,0} = v_i r V_R \quad (1)$$

Führt man den relativen Umsatz  $X = \frac{v_A}{V_i} \frac{\dot{n}_{i0} - \dot{n}_l}{\dot{n}_{A0}}$  und die Verweilzeit  $\tau = \frac{V_R}{\dot{V}}$  in Gleichung (1) ein so erhält man

$$r\tau = \frac{c_{A0} X_S}{(-v_A)} \quad (2)$$

### a. Reaktion 1. Ordnung

Bei einer Reaktion 1. Ordnung ist die Reaktionsgeschwindigkeit definiert durch:

$$r = k c_A \quad (3)$$

Führt man in diese Gleichung nun den relativen Umsatz ein und bedenkt, dass die Geschwindigkeitskonstante  $k$  aufgrund der Arrhenius-Gleichung temperaturabhängig ist, so ergibt sich für die Reaktionsgeschwindigkeit:

$$r = k(T)c_{A0}(1 - X_S) \quad (4)$$

### b. Die dimensionslose Stoffbilanz des CSTR für eine Reaktion 1.Ordnung

Setzt man Gleichung (4) in Gleichung (2) erhält man nach einfacher Umformung

$$(-v_A)k(T_S)\tau = \frac{X_S}{1-X_S}, \quad (5)$$

wobei die Darmköhlerzahl als

$$Da_S = \frac{X_S}{1-X_S} \quad (6)$$

definiert ist.

### (2) Die Stationäre Wärmebilanz und die Kopplungsgleichung des indirekt gekühlten CSTR

Um eine konstante Temperatur zu erreichen wird die freigesetzte Wärme über einen Kühlmantel abgeleitet. Zum Aufstellen einer Wärmebilanz wird der konvektive und chemische Wärmestrom sowie der Wärmestrom durch die Reaktorwand beachtet. Im Stationären Zustand gilt:

$$0 = Q_{Konv} + Q_{chem} + Q_W. \quad (7)$$

Setzt man nun die einzelnen Terme ein, so ergibt sich:

$$\dot{V}\rho c_p(T_S - T_0) + k_W F_W(T_S - \overline{T}_W) = n_{A0} \frac{-\Delta_R H}{(-v_A)} \frac{(-v_A) * \tau * k_{\infty} * e^{-\frac{E}{RT_S}}}{1 + (-v_A) * \tau * k_{\infty} * e^{-\frac{E}{RT_S}}} \quad (8)$$

Ersetzt man nun gemäß Gleichung 5 und 6 den Term  $(-v_A) * \tau * k_{\infty} * e^{-\frac{E}{RT_S}}$  durch die Darmköhlerzahl, teilt die Gleichung durch  $\dot{V}\rho c_p$ , und ersetzt zum Schluss  $\frac{Da_S}{1+Da_S}$  durch den Umsatz  $X$  erhält man die Gleichung

$$(T_S - T_0) + \frac{k_W F_W}{\dot{V}\rho c_p} (T_S - \overline{T}_W) = \frac{c_{A0}(-\Delta_R H)}{\rho c_p(-v_A)} X_S \quad (9)$$

Gleichung (9) kann zu Gleichung (10) weiter vereinfacht werden in dem  $\frac{k_W F_W}{V \rho c_p}$  durch die Stanton-Zahl  $St$  und  $\frac{c_{A0}(-\Delta_R H)}{\rho c_p(-v_A)}$  durch  $\Delta T_{ad}$  ersetzt wird. Bei der Stanton-Zahl handelt es sich um eine dimensionslose Größe, die die Kühlintensität beschreibt während  $\Delta T_{ad}$  der adiabatischen Temperaturerhöhung entspricht, die sich im Reaktor einstellt, wenn dem Reaktor keine Wärme entzogen oder hinzugeführt wird.

$$(T_S - T_0) + St (T_S - \overline{T_W}) = \Delta T_{ad} X_S \quad (10)$$

Betrachtet man nun den Sonderfall, dass keine chemische Reaktion stattfindet, der Umsatz also gleich Null ist, so kann die Bezugstemperatur  $T_0^*$  bestimmt werden.

$$T_0^* = \frac{T_0 + St * T_K}{1 + St} \text{ mit } T_K \approx \overline{T_W} \quad (11)$$

Setzt man nun Gleichung (11) in Gleichung (10) ein, so erhält man die Kopplungsgleichung für den indirekt gekühlten CSTR.

$$T_S - T_0^* = \frac{\Delta T_{ad}}{1 + St} X_S \quad (12)$$

### (3) Mögliche Betriebspunkte des indirekt gekühlten, stationären CSTR

Bei der in Betriebnahme eines CSTR sind zunächst alle möglichen Betriebspunkte zu ermitteln. Anschließend wird dann aus diesen, die sicheren Betriebspunkte ausgewählt. Hierzu wird der Zusammenhang von  $T_S$  und  $T_0^*$  untersucht. Dies geschieht zunächst mit der Gleichung (6), indem man den Umsatz von 0 bis 1 variiert und so für jeden Umsatz die Darmköhlerzahl berechnet. Daraus kann dann mit der untenstehenden Gleichung,  $T_S$  bestimmt werden.

$$Da = Da_{\infty} e^{-\frac{E}{RT_S}} \quad (13)$$

Die Wertepaare aus Umsatz und stationärer Betriebstemperatur können anschließend in die Kopplungsgleichung (12) eingesetzt werden, wodurch man  $T_0^*$  erhält. Untersucht man nun die Änderung von  $T_S$  in Abhängigkeit der Änderung von  $T_0^*$ , ergibt sich aus dem Quotient die Sensitivität jedes Betriebspunkts.

$$\frac{\Delta T_S}{\Delta T_0^*} = S \quad (14)$$

Übersteigt die Sensitivität den Wert 4, handelt es sich um einen Betriebspunkt bei welchem der Reaktor durchgehen könnte.

## 4. AUFBAU

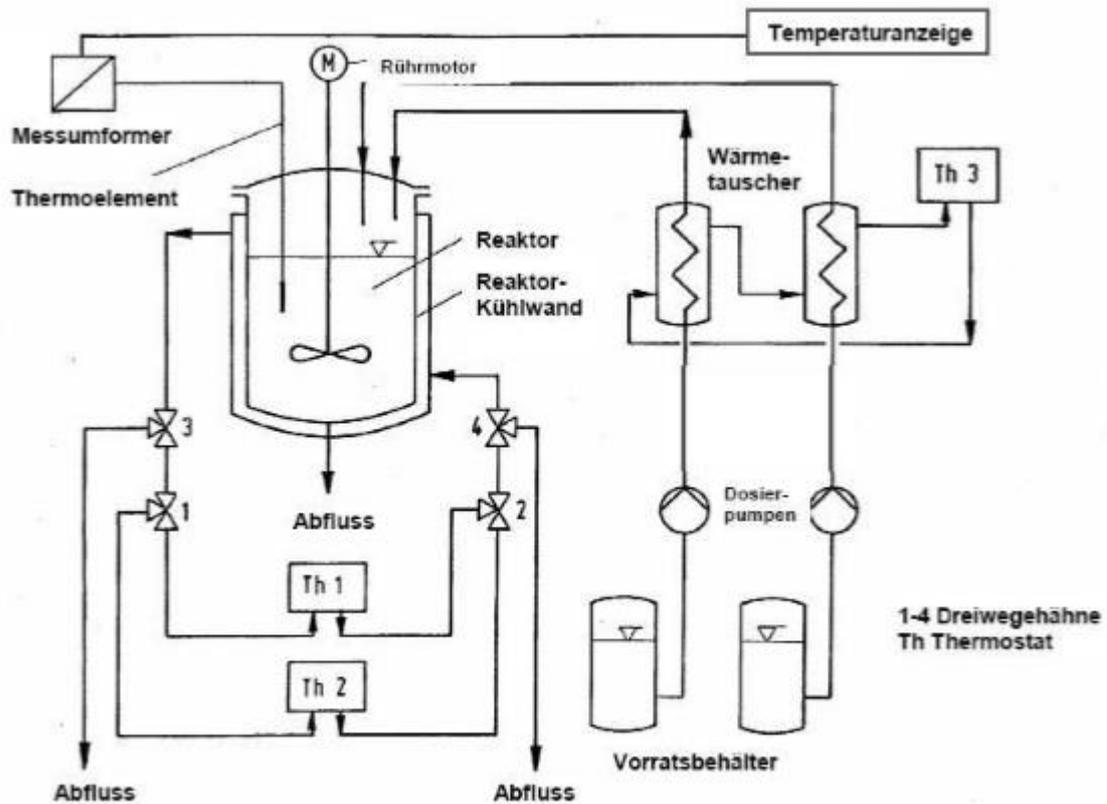


Abbildung 2 Versuchsaufbau<sup>[2]</sup>

## 5. DURCHFÜHRUNG

Zunächst wurden vom Assistenten die beiden Thermostate auf eine Anfangstemperatur gestellt. Währenddessen wurden von den Studenten die beiden Lösungen angesetzt.

1.Lösung:  $\text{H}_2\text{O}_2 / \text{HNO}_3 / \text{H}_2\text{O}$  (1230 mL  $\text{H}_2\text{O}_2$  35% / 35 mL  $\text{HNO}_3$  / 3735 mL  $\text{H}_2\text{O}$ )

2.Lösung:  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O} / \text{H}_2\text{O}$  (1,5 L mit  $c = 0,07 \text{ mol/L}$ )

Mittels Schlauchpumpen wurden die Lösungen in den Reaktor geleitet. Vor Versuchsbeginn wurden zunächst alle Blasen aus den Schläuchen gepumpt und mit Hilfe einer Stoppuhr und eines Messzylinders der Volumenstrom gemessen. Nach Beginn der Messung wurde jeweils so lange gewartet bis die stationäre Reaktortemperatur einen konstanten Wert ergab (etwa 2 x Verweilzeit). Zusätzlich wurde die Zulauftemperatur  $T_0$  und die Kühlmitteltemperatur  $T_K$

(entspricht etwa der mittleren Wandtemperatur  $\overline{T_W}$ ) gemessen. Während der zweite Betriebspunkt durch den Thermostat 2 untersucht wurde, wurde Thermostat 1 auf die nächste Temperatur eingestellt. Selbiges geschah während der dritten Messung durch Thermostat 1 mit Thermostat 2.

## 6. MESSWERTE

Lösung	t [s]	V [mL]	V [m <sup>3</sup> /s]
1	48,5	20,0	$4,124 \cdot 10^{-7}$
2	78,0	5,0	$6,410 \cdot 10^{-8}$

Tabelle 1 Messwerte der Volumenströme

Betriebspunkt	T <sub>0</sub> [K]	T <sub>k</sub> [K]	T <sub>s</sub> [K]
1	21,7	41,0	43,7
2	21,9	45,5	48,8
3	21,9	54,3	56,5
4	21,9	59,4	61,0

Tabelle 2, Messwerte der Temperaturen

## 7. AUSWERTUNG

Zunächst soll der Umsatz bei jedem Betriebspunkt bestimmt werden. Dazu wird die Kopplungsgleichung (12) verwendet. Um diese lösen zu können muss jedoch zuerst die Stanton-Zahl  $St$ , die adiabatische Temperaturänderung  $\Delta T_{ad}$  und die Bezugstemperatur  $T_0^*$  berechnet werden. Alle eingesetzten Werte (wenn nicht hier berechnet) können dem Praktikumsskript auf Seite 6 entnommen werden.

$$St = \frac{k_W F_W}{\dot{V} c_0 \overline{c_p}} = \frac{1,06 \cdot 10^{-2} \frac{kJ}{sK}}{(41,24 + 6,410) \cdot 10^{-5} \frac{l}{s} \cdot 4,2 \frac{kJ}{lK}} = 5,30$$

$$C_0 = \frac{n_{H_2O_2}}{V_{ges}} = \frac{m_{H_2O_2}}{M_{H_2O_2} V_{ges}} = \frac{\rho V_{H_2O_2}}{M_{H_2O_2} V_{ges}} = \frac{1,11 \frac{g}{mL} \cdot 1230 mL \cdot 0,35}{34 \frac{g}{mol} \cdot 5 l} = 2,811 \frac{mol}{l}$$

$$c_{H_2O_2} = c_0 * \frac{V_1}{V_{ges}} = c_0 * \frac{V_1}{V_1+V_2} = 2,811 \frac{mol}{l} * \frac{4,124*10^{-7} \frac{m^3}{s}}{4,124*10^{-7} \frac{m^3}{s} + 6,410*10^{-8} \frac{m^3}{s}} = 2,433 \frac{mol}{l}$$

$$\Delta T_{ad} = \frac{(-\Delta_R H) c_{H_2O_2}}{c_0 \bar{C}_p} = \frac{98,275 \frac{kJ}{mol} * 2,433 \frac{mol}{l}}{4,2 \frac{kJ}{lK}} = 56,93 K$$

$$T_{0,1}^* = \frac{T_{0,1} + St * T_{K,1}}{1 + St} = \frac{294,85 K + 5,30 * 314,15 K}{1 + 5,30} = 311,09 K$$

$$X_{S,1} = (T_{S,1} - T_{0,1}^*) * \frac{1 + St}{\Delta T_{ad}} = (316,85 K - 311,09 K) * \frac{1 + 5,30}{56,93 K} = 0,6374$$

Analog wurden die Umsätze bei den drei anderen Betriebspunkten berechnet. Tabelle 3 enthält alle Ergebnisse.

Betriebspunkt	$T_0$ [K]	$T_k$ [K]	$T_s$ [K]	$T_0^*$ [K]	$X_s$
1	294,85	314,15	316,85	311,09	0,6374
2	295,05	318,65	321,95	314,90	0,7802
3	295,05	327,45	329,65	322,31	0,8123
4	295,05	332,55	334,15	326,60	0,8355

**Tabelle 3** Umsätze der untersuchten Betriebspunkte

Aus den Umsatz kann nun aus der unten stehenden Gleichung für jeden Betriebspunkt die Darmköhlerzahl berechnet werden.

$$Da_{S,i} = \frac{X_{S,i}}{1 - X_{S,i}} \quad (15)$$

Betriebspunkt	$X_s$	$Da_s$
1	0,6374	0,3893
2	0,7802	0,4383
3	0,8123	0,4482
4	0,8355	0,4552

**Tabelle 4** Darmköhlerzahlen der untersuchten Betriebspunkte

Durch Linearisierung von Gleichung (13) kann, durch Auftragung von  $\ln(Da)$  gegen  $1/T_s$ , die Aktivierungsenergie und  $\ln(Da_\infty)$  bestimmt werden.

$$\ln(Da_s) = -\frac{E_A}{R} * \frac{1}{T_s} + \ln(Da_\infty) \quad (16)$$

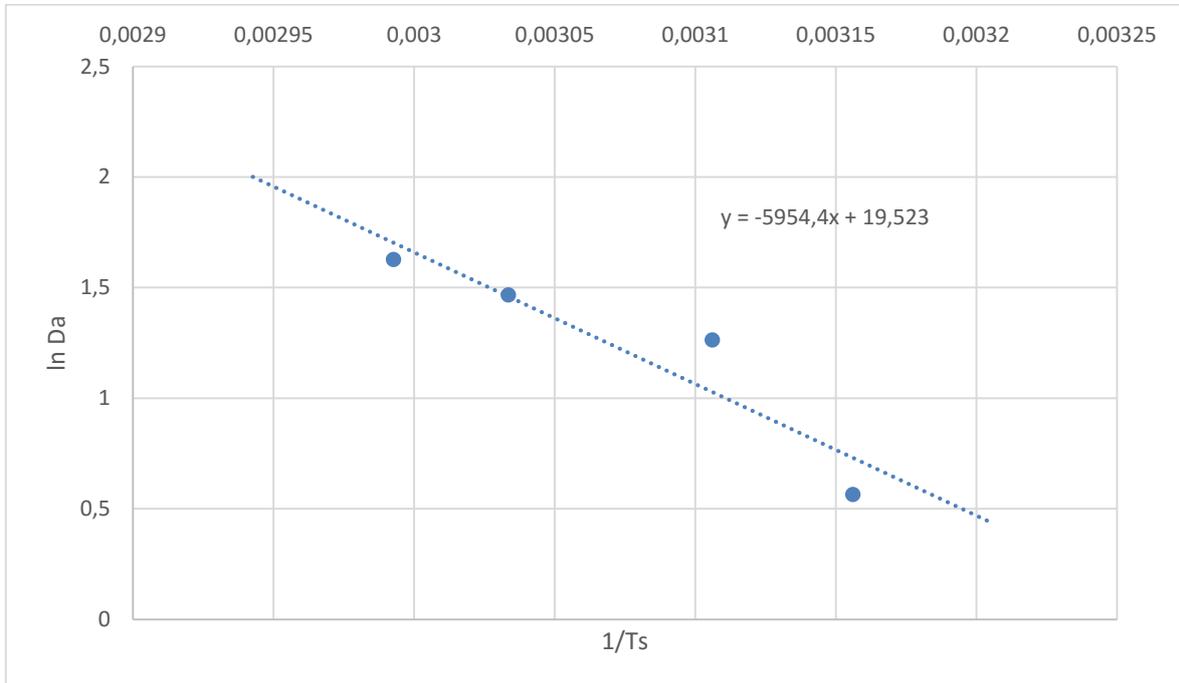


Abbildung 3 Graphische Bestimmung der Aktivierungsenergie und  $\ln D_\infty$

Daraus folgt:

$$-\frac{E_A}{R} = -5954,4 \text{ K}$$

$$E_A = 5954,4 \text{ K} * 8,314 \frac{\text{J}}{\text{Kmol}} = 49,50 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

$$\ln(Da_\infty) = 19,52$$

$$Da_\infty = 3,00 * 10^8$$

Im Folgenden wird die Sensitivität der einzelnen Betriebspunkte ermittelt. Hierzu wird Formel 14 verwendet.

$$S_2 = \frac{\Delta_2 T_S}{\Delta_2 T_0^*} = \frac{321,95 \text{ K} - 316,85 \text{ K}}{314,90 \text{ K} - 311,09 \text{ K}} = 1,34$$

Analog wurden die Sensitivitäten der beiden anderen Betriebspunkte berechnet und in Tabelle 5 eingetragen.

<b>Betriebspunkt</b>	<b>S</b>
1	-
2	1,336
3	1,040
4	1,049

**Tabelle 2, Sensitivitäten der Betriebspunkte**

Die Sensitivität sollte einen Wert von 4 nicht überschreiten. Wie zusehen liegen die Sensitivitäten jedes Betriebspunkts weit unter diesem Wert. Somit sind alle Betriebspunkte unter dem Aspekt der Sicherheit möglich. Am ökonomisch sinnvollsten ist jedoch Betriebspunkt 4, da dort der höchste Umsatz (83,6 %) erzielt wird.

Um die Sensitivität jedes Betriebspunkts beurteilen zu können wird nun der Umsatz von 0-1 variiert und die zugehörigen Werte für  $T_S$  und  $T_0^*$  berechnet.  $T_S$  kann durch einsetzen von Gleichung (14) in Gleichung (15) und anschließendem Umformen bestimmt werden.

$$T_S = - \frac{E_A}{R \left( \ln \left( \frac{X_S}{(1-X_S) \cdot Da_\infty} \right) \right)} \quad (17)$$

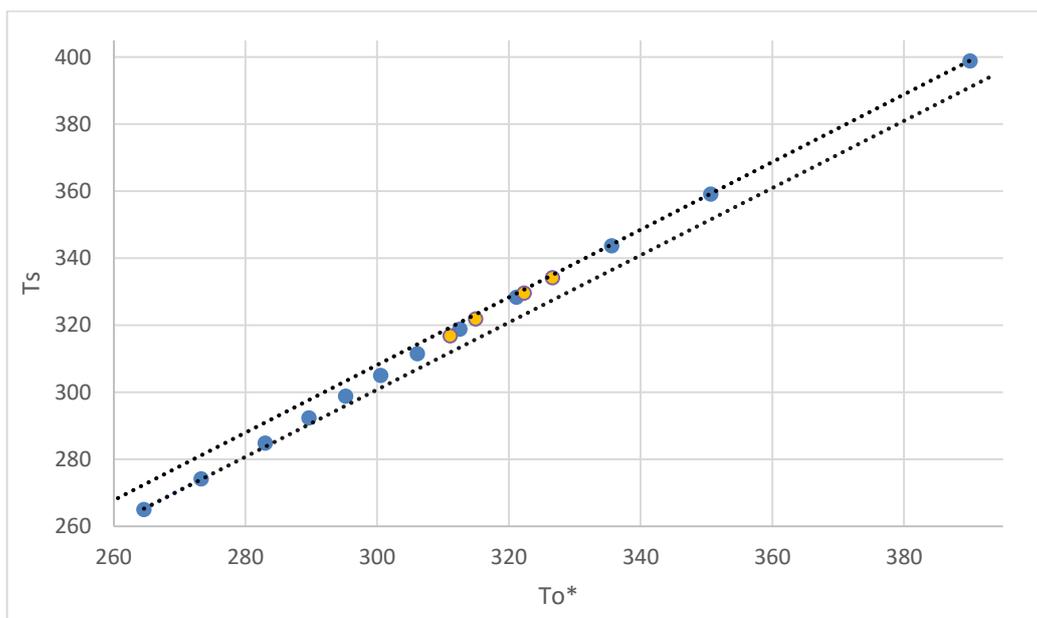
$T_0^*$  kann dann aus der Kopplungsgleichung (12) berechnet werden.

$$T_0^* = T_S - \frac{\Delta T_{ad}}{1+St} X_S \quad (18)$$

$X_s$	$T_s$ [K]	$T_0^*$ [K]	$S$
0,05	265,04	264,59	-
0,1	274,16	273,26	1,052
0,2	284,80	282,99	1,093
0,3	292,33	289,62	1,136
0,4	298,81	295,20	1,162
0,5	305,02	300,50	1,170
0,6	311,49	306,07	1,162
0,7	318,86	312,54	1,140
0,8	328,34	321,11	1,105
0,9	343,71	335,58	1,062
0,95	359,21	350,62	1,030
0,99	398,94	389,99	1,009

**Tabelle 3**  $T_s$ ,  $T_0^*$  und  $S$  für variierende Umsätze

Die berechneten Werte werden zusammen mit den gemessenen Werten in ein Diagramm eingetragen.



**Abbildung 4** Graphische Bestimmung der Sensitivität für variierende Umsätze

Die blauen Punkte entsprechen hierbei den Werten der theoretischen Berechnung, während die orangen Punkte die Werte der Messung wiedergeben. Die beiden Grenzgeraden geben den Verlauf ohne Reaktion ( $T_s = T_0^*$ ) und den Fall mit vollständigem Umsatz ( $T_s = T_0^* + \Delta T_{ad} / (1 - St)$ ) an. Wie zusehen verlaufen die gemessenen Werte passend zum theoretischen Verlauf.

Außerdem wird die Sensitivität gegen die Bezugstemperatur aufgetragen.

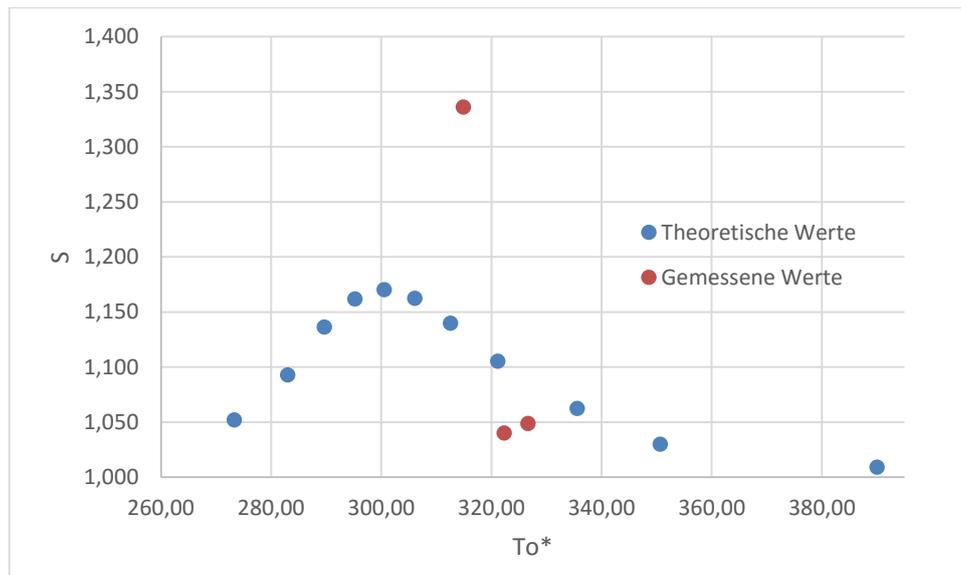


Abbildung 5 Sensitivität der Betriebspunkte

Wie in Abbildung 6 zu sehen, sind unter dem Aspekt der Reaktorsicherheit alle Betriebspunkte möglich, da  $S$  den Wert 4 nicht überschreitet. Jedoch sollte bei der Wahl des geeigneten Betriebspunkts ein möglichst hoher Umsatz beachtet werden.

## 8. FEHLERDISKUSSION

Beim Versuchsablauf traten diverse Fehlerquellen auf die nun im Folgenden kurz diskutiert werden.

Zum einen müssen die Fehler während der Versuchsvorbereitung berücksichtigt werden. So wurde der Volumenstrom jeweils nur einmal mit einer Stoppuhr gemessen, woraus kein exakter Wert resultieren konnte. Zusätzlich kann es zu einem nicht konstanten Volumenstrom kommen, wenn sich Bläschen in den Schläuchen befinden. Auch das Ansetzen der beiden Reaktionslösungen beinhaltet Messfehler. Zum anderen können während der Reaktionsdurchführung die Thermoelemente ebenfalls einen Messfehler beinhalten. Durch die Auswertung entstehen weitere Fehler. Auf der Basis der Informationen von nur vier Betriebspunkten kann mit einer graphischen Auswertung nicht  $E_A$  und  $Da_\infty$  genau bestimmt werden. Dazu kommt, dass alle mathematischen Überlegungen auf der Annahme beruhen, dass der Reaktor stationär betrieben wurde.

## 9. ZUSAMMENFASSUNG

Trotz der im vorherigen Kapitel aufgezeigten Fehler, konnten dennoch sinnvolle Werte ermittelt werden. Alle Sensitivitäten liegen wie erwartet unter dem Wert vier. Außerdem liegen die gemessenen Werte, wie in Abbildung 5 zu sehen, innerhalb des erwarteten Verlaufs der Reaktortemperatur in Abhängigkeit zur Bezugstemperatur. Wählt man jedoch genauere Betrachtung, wie in Abbildung 6, in der die Sensitivität in einem Intervall von 0,4 aufgezeichnet wurde, offenbaren sich die Auswirkungen der genannten Fehler anhand der Abweichung der gemessenen Werte vom theoretischen Verlauf. In der folgenden Tabelle sind alle berechneten Werte zusammengefasst.

<u>Betriebspunkt</u>	<u>Reaktortemperatur <math>T_S</math></u> [K]	<u>Bezugstemperatur</u> $T_0^*$ [K]	<u>Umsatz X</u> [%]	<u>Sensitivität S</u>
1	316,9	311,1	55,1	-
2	322,0	314,9	67,3	1,33
3	329,7	322,3	70,13	1,04
4	334,2	326,0	72,13	1,05

*Tabelle 4, Zusammenfassung der Ergebnisse*

Abschließend lässt sich sagen, dass der Zusammenhang von Umsatz und Temperatur in einem CSTR, vor allem durch die theoretisch ermittelten Werte, gut aufgezeigt werden konnte.

## 10. QUELLEN

[1]     Praktikumsskript, Versuch 4: Betriebspunkte des indirekt gekühlten CSTR, WS 2015

## 11. ZEICHENERKLÄRUNG

$c_p$	$\text{kJ}/(\text{kg} \cdot \text{K})$	Wärmekapazität
$\bar{C}_p$	$\text{kJ}/(\text{mol} \cdot \text{K})$	mittlere Molwärme
$c_{A0}$	$\text{mol/l}$	Anfangs- bzw. Zulaufkonzentration der Unterschusskomponente
$c_0$	$\text{mol/l}$	Gesamtkonzentration
$Da$	-	Damköhler-Zahl
$Da_s$	-	Damköhler-Zahl bezogen auf die stationäre Reaktortemperatur
$Da_\infty$	-	Damköhler-Zahl bezogen auf den Häufigkeitsfaktor
$E$	$\text{kJ/mol}$	Aktivierungsenergie
$F_W$	$\text{m}^2$	Kühlfläche
$k$	$1/\text{s}$	Geschwindigkeitskonstante (Reaktion 1. Ordnung)
$k_\infty$	$1/\text{s}$	Häufigkeitsfaktor (Reaktion 1. Ordnung)
$k_W$	$\text{W}/(\text{m}^2 \cdot \text{K})$	Wärmedurchgangskoeffizient

$n_i$	mol	Molzahl der Komponente i
$n_{i0}$	mol	Anfangsmolzahl der Unterschusskomponente
$n_{i0}$	mol	Anfangsmolzahl der Komponente i
$\dot{n}_{i0}$	mol/s	Molstrom der Unterschusskomponente
$\dot{n}_{i0}$	mol/s	Molstrom der Komponente i
$\dot{n}_0$	mol/s	Gesamtmolstrom
$r$	mol/(l · s)	Reaktionsgeschwindigkeit
$R$	J/(mol · K)	Gaskonstante ( $R = 8,314 \text{ J}/(\text{mol K})$ )
$S$	-	Sensitivität
$St$	-	Stanton-Zahl (Kühlintensität)
$T$	K	Reaktortemperatur
$T_0$	K	Zulauftemperatur
$T_K$	K	Kühlmitteltemperatur ( $\cong$ mittlere Wandtemperatur $\bar{T}_w$ )
$\bar{T}_w$	K	mittlere Wandtemperatur (Reaktormantel)
$T_0^*$	K	Bezugstemperatur
$T_s$	K	stationäre Reaktortemperatur
$V_R$	m <sup>3</sup>	Volumen (Reaktorvolumen)
$\dot{V}$	m <sup>3</sup> /s	Gesamtvolumenstrom
$\dot{V}_i$	m <sup>3</sup> /s	Einzelvolumenstrom
$X$	-	relativer Umsatz
$X_s$	-	stationärer relativer Umsatz
$\Delta_r H$	kJ/mol	Reaktionsenthalpie
$\Delta T_{ad}$	K	adiabatische Temperaturerhöhung
$\mu$	-	Kühlintensität (= Stanton-Zahl $St$ )
$\nu_A$	-	stöchiometrischer Koeffizient der Unterschusskomponente
$\nu_i$	-	stöchiometrischer Koeffizient der Komponente i
$\rho$	kg/m <sup>3</sup>	Dichte
$\tau$	s	mittlere Verweilzeit