

Thermisches Verhalten von Reaktoren

1 Einleitung

Die technische Durchführung von chemischen Reaktionen wird entscheidend von der Gleichgewichtslage (Thermodynamik) und der Reaktionsgeschwindigkeit (Kinetik) beeinflusst. Sowohl die Gleichgewichtslage als auch die Reaktionsgeschwindigkeit ist von der Temperatur und dem Druck im Reaktor abhängig.

Wenn die chemische Reaktion mit einem Wärmeumsatz verbunden ist ($\Delta_R h \neq 0$), muss beim Entwurf und bei der Berechnung des Reaktors neben der Massenbilanz auch eine Wärmebilanz erstellt werden. Dabei kann man nicht von einer bestimmten Reaktionstemperatur ausgehen, da die Reaktionswärme teilweise (polytrope Fahrweise) oder sogar vollständig (adiabatische Fahrweise) durch die Reaktionsprodukte aufgenommen wird. Bei kontinuierlicher Fahrweise erhöht sich die Temperatur des Reaktionsmassenstroms und muss, zur Aufrechterhaltung stationärer Bedingungen ausgetragen werden.

2 Thermodynamische Behandlung

Folgende Aspekte der Thermodynamik spielen in der Technischen Chemie eine besondere Rolle:

- Berechnung von chemischen Gleichgewichten, Regeln zur Gleichgewichtslage, das heißt, Informationen über den maximal zu erwartenden Umsatz
- Gleichgewichtsberechnungen bei simultanen Reaktionen
- Umsatzberechnungen in Abhängigkeit von der Temperatur
- Beschaffung von Zahlenwerten für die Wärmebilanzen; Aussagen über die freigesetzte bzw. verbrauchte Wärmemenge bei gegebenem Umsatz

Hier sei auf das Lehrbuch „Thermodynamik“ (J. Gmehling; B. Kolbe; VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim 1992) hingewiesen!

2.1 Gleichgewichtslage und Umsatz

Gibbs führte als Kriterium für die Spontanität einer Reaktion die Zustandsgröße freie Enthalpie (G) ein und definierte

$$G = H - TS \quad (1)$$

Die Änderung der Gibbschen Enthalpie G ist für jede spontan ablaufende chemische Reaktion negativ ($\Delta G_R < 0$)_{T,P}. Bei reversiblen Reaktionen kann ΔG_R auch als Maß für das chemische Gleichgewicht verwendet werden. In der „Ruhelage“ ist $\Delta G_R = 0$, das heißt, die *Gibbs*sche Enthalpie besitzt ein Minimum.

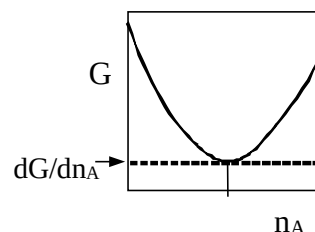


Abb.1: Gibbsche Enthalpie als Funktion der Zusammensetzung

Aus den Fundamentalgleichungen der Thermodynamik ist abzuleiten:

$$dG = -S \cdot dT + V \cdot dP + \sum \mu_i \cdot dn_i \quad (2)$$

dG_R ist im Reaktionsgleichgewicht gleich Null, so dass bei konstantem Druck und konstanter Temperatur gilt:

$$dG_R = \sum \mu_i \cdot dn_i = 0 \quad (3)$$

μ_i ist das chemische Potential der Komponente i , das sich über das chemische Potential der Standardzustände und die Fugazitäten beschreiben lässt:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln \frac{f_i}{f_i^0} \quad (4)$$

$$\sum \mu_i^0 dn_i + RT \sum \ln \frac{f_i}{f_i^0} dn_i = 0 \quad (5)$$

bzw. (nach Umstellung, Berücksichtigung der Stöchiometriefaktoren und Division durch $\sum dn_i$):

$$\sum \nu_i \mu_i^0 = -RT \sum \ln \left(\frac{f_i}{f_i^0} \right)^{\nu_i} \quad (6)$$

Das chemische Potential im Standardzustand ist identisch mit der molaren *Gibbsschen* Bildungsenthalpie $\Delta g_{B,i}^0$. Der Term auf der linken Seite der Gleichung 6 entspricht der *Gibbsschen* Standardreaktionsenthalpie und der Term auf der rechten Seite der Gleichgewichtskonstanten K . Die Gleichgewichtskonstante K lässt sich damit direkt aus den Standardbildungsenthalpien berechnen. Es gilt:

$$\Delta g_R^0 = \sum \nu_i \Delta g_{B,i}^0 = -RT \sum \ln \left(\frac{f_i}{f_i^0} \right)^{\nu_i} = -RT \ln K \quad (7)$$

Mit den tabellierten *Gibbsschen* Standardenthalpien lässt sich nach Gleichung 7 direkt der Wert der Gleichgewichtskonstanten bei 25°C ermitteln. In den meisten Fällen wird aber nicht die Gleichgewichtskonstante bei 25 °C, sondern bei einer anderen Temperatur benötigt. Unter Berücksichtigung der Definition der molaren *Gibbsschen* freien Enthalpie ergibt sich:

$$R \ln K = -\frac{\Delta g_R}{T} = -\frac{\Delta h_R}{T} + \Delta s_R \quad (8)$$

Die Berechnung der Gleichgewichtskonstanten bei einer anderen Temperatur kann mit Hilfe der *van't Hoff-Gleichung*[#] durchgeführt werden.

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta h_R^0}{RT^2} \quad (9)$$

An der *van't Hoff-Gleichung* ist zu erkennen, dass

- zur Berechnung der Temperaturabhängigkeit des Umsatzes lediglich die Standardreaktionsenthalpie benötigt wird, die wiederum aus aus tabellierten Standardbildungsenthalpien ermittelt werden kann.

[#] Die Ableitung der Gleichung 8 nach T ist trivial für den Fall, dass Δh_R und Δs_R im betrachteten Temperaturbereich temperaturunabhängig sind. In der Regel ist dem nicht so. Dennoch ist die *van't Hoff-Gleichung* exakt, da entlang der Coexistenzkurve (Gleichgewichtskurve) nicht nur $dg = 0$ gilt, sondern auch:

$$\frac{dg}{dT} = 0 = \frac{d \Delta h}{dT} - \frac{d \Delta s}{dT}$$

- die Gleichgewichtskonstante im Falle exothermer Reaktionen mit steigender Temperatur kleinere Werte annimmt. Dies bedeutet, dass der thermodynamisch erreichbare Umsatz mit steigender Temperatur sinkt.

Für den Fall, dass die Standardreaktionsenthalpie im betrachteten Temperaturbereich konstant ist, kann sofort integriert werden.

$$\ln K = \ln K_{T_0} - \frac{\Delta h_R^0}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \quad (10)$$

Ist die Standardreaktionsenthalpie nicht konstant, so kann die Temperaturabhängigkeit bei Kenntnis der molaren Wärmekapazität $c_p = f(T)$ beschrieben werden (Kirchhoffscher Satz).

$$\Delta h_{R(T)} = \Delta h_{R(T_0)} + \int_{T_0}^T \sum \nu_i c_{p_i} dT \quad (11)$$

Zur Integration der Gleichung (11) benötigt man die Molwärmen der an der Reaktion beteiligten Stoffe als Funktion der Temperatur.

$$c_{p_i} = a_i + b_i T + c_i T^2 + d_i T^3 + \dots \quad (12)$$

$a_i, \dots, d_i$ sind in Tabellenwerken enthalten [z. B. in „The Properties of Gases and Liquids“ (R. C. Reid, J. M. Prausnitz, B. E. Poling, McGraw-Hill New York, 1986) bzw. in einschlägigen Datenbanken (mit dem Rechner abrufbar)].

$$\sum \nu_i c_{p_i} = A + BT + CT^2 + DT^3 \quad (13)$$

mit

$$A = \sum \nu_i a_i; \quad B = \sum \nu_i b_i; \quad C = \sum \nu_i c_i; \quad D = \sum \nu_i d_i$$

Mit Hilfe der Gleichungen 10 – 13 und der Kenntnis tabellierter Zahlenwerte kann die Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten beschrieben werden.

Temperaturabhängigkeit des Umsatzes

Der Umsatz bezieht sich immer auf die Schlüsselkomponente, das heißt, dem Ausgangsstoff, der (unter Einbeziehung der Stöchiometrie der Reaktion und unter Berücksichtigung möglicher Parallelreaktionen) am Reaktoreingang im Unterschuss vorliegt, und ist folgendermaßen definiert:

$$X = \frac{\dot{n}_{A0} - \dot{n}_A}{\dot{n}_{A0}} \quad (14)$$

Unter Berücksichtigung der Stöchiometrie, also mit

$$\dot{n}_i = \dot{n}_{i0} + \nu_i \cdot \frac{\dot{n}_{A0} X}{|v_A|} \quad (15)$$

ergibt sich:

$$x_i(X) = \frac{\dot{n}_i}{\sum \dot{n}_i} = \frac{x_{i0} + \frac{\nu_i}{|v_A|} x_{A0} X}{1 + \frac{\sum \nu_i}{|v_A|} x_{A0} X} \quad (16)$$

Bei Einführung des MWG:

$$\ln K_x = \sum \nu_i \ln x_i \quad (17)$$

bzw. für die Gasphasenreaktionen (mit P = Gesamtdruck)

$$\ln K_P = \sum (\nu_i \cdot \ln x_i) + (\sum \nu_i) \cdot \ln P \quad (18)$$

$$\ln K_P = f(x_{i0}, X) = \sum \left(\nu_i \frac{x_{i0} + \frac{\nu_i}{|\nu_A|} x_{A0} X}{1 + \frac{i}{|\nu_A|} x_{A0} X} \right) + (\sum \nu_i) \cdot \ln P \quad (19)$$

Die Berechnung der Temperaturabhängigkeit des Umsatzes im Gleichgewicht $X = f(T)_p$ erfolgt über die Gleichgewichtskonstante mit $K_P = f(T)_P$ sowie $K_P = f(X)$. Da i.allg. die Gleichungen nicht nach T oder X auflösbar sind, muss die Ermittlung von $X = f(T)$ nach dem graphischen Verfahren oder numerisch (Iterationsverfahren auf dem Rechner) erfolgen. In der Praxis ist ferner zu beachten, dass bei nicht idealem Verhalten die Fugazitätskoeffizienten eingeführt werden und diese Funktionen von P und T sind. Die Abhängigkeit des Umsatzes von der Temperatur sowohl für exotherme als auch für endotherme Reaktionen ($X = f(T)$) sind in Abb. 2a und 2b graphisch dargestellt.

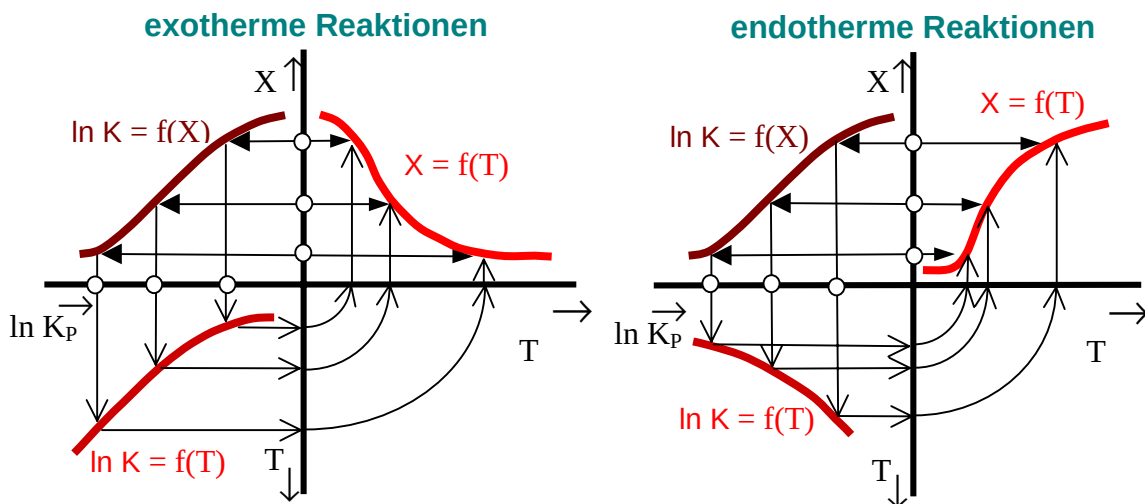


Abb. 2a: Graphisches Verfahren zur Ermittlung der Temperaturabhängigkeit des Gleichgewichtsumsatzes ($X_{\text{Reaktionsgleichgewicht}} = f(T)$)

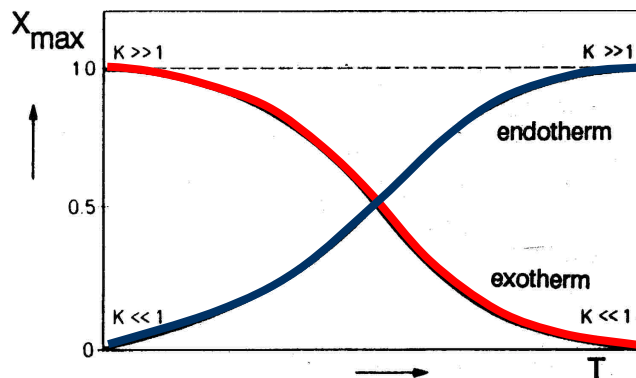


Abb. 2b: Einfluss der Temperatur auf den Gleichgewichtsumsatz

2.1 Umsatz bei nicht isothermer Fahrweise

Chemische Reaktionen sind mit Wärmeumsätzen verbunden. Werden diese Wärmemengen nicht laufend ab- oder zugeführt, arbeitet der Reaktor nicht isotherm. Das hat zur Folge, dass die Eingangs- und die Ausgangstemperatur deutlich voneinander verschieden sind. Deshalb muss bei der Umsatzermittlung die Massen- als auch Wärmebilanz gelöst werden. Bei der Lösung ist zu beachten, dass der Umsatz eine Funktion der Temperatur ist ($X = f(T)_p$).

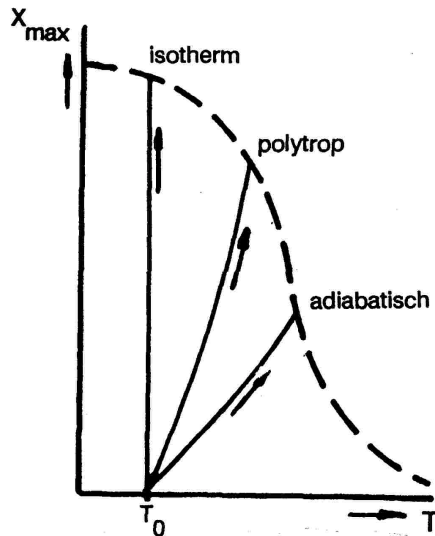


Abb. 3: Grafische Ermittlung des Umsatzes als Funktion der Temperatur

Das resultierende gekoppelte Gleichungssystem muss numerisch (mit dem Rechner nach Newton) gelöst werden. Grafisch ist die gewünschte Austrittstemperatur aus dem Schnittpunkt der Bilanzgleichungen zu ermitteln. Abb. 3 zeigt den Zusammenhang zwischen Umsatz und Temperatur bei adiabatischer, polytroper und isothermer Fahrweise einer exothermen Reaktion. Das Reaktionsgemisch tritt mit der Temperatur T_0 in den Reaktor ein und wird durch den Wärmeumsatz der einsetzenden Reaktion erwärmt bzw. abgekühlt. Bei adiabatischer Fahrweise und Einstellung des Reaktionsgleichgewichtes hat sich T_1 eingestellt.

Die nicht isotherme Fahrweise ergibt gegenüber der isothermen stets eine Umsatz-

minderung (diese Aussage gilt nur für thermodynamisch gesteuerte Reaktionen). Dennoch ist es reaktionstechnisch oft schwierig und wirtschaftlich nicht vertretbar (hohe Kühlkosten), unter isothermen Bedingungen zu arbeiten. Technische Reaktionen werden meist polytrop gefahren, da Wärmeverluste auftreten und meist durch Kühlung oder Wärmemengen ab- oder zugeführt werden. Darüber hinaus kann ein Inertstoff den Reaktanden zugemischt werden, der seinerseits erwärmt oder abgekühlt wird und so die Temperaturänderung des Reaktionsgemisches beeinflusst.

In der Technik wird man aus ökonomischen Gründen die chemische Reaktion abbrechen, wenn die Reaktionsgeschwindigkeit, das heißt, das weitere Streben zum chemischen Gleichgewicht, zu langsam wird.[#] Die Reaktionsgeschwindigkeit ist somit der maßgebende Parameter beim Entwurf chemischer Reaktoren, da sie für eine vorgegebene Produktionshöhe das Reaktionsvolumen und damit einen wesentlichen Teil der Investitionskosten festlegt.

2.2 Technische Reaktionsführung

Wie beschrieben führt bei reversiblen Reaktionen sowohl die polytrope als auch die adiabatische Fahrweise zu einer Verringerung des erzielbaren Umsatzes. Um dem entgegenzuwirken, wird in der Technik oft mit Zwischenkühlung gearbeitet. Das Reaktionsgemisch wird bei exothermer Reaktion zwischenzeitlich abgekühlt und anschließend erneut zur Reaktion gebracht. Die Abkühlung kann unter Verwendung von Wärmetauschern (indirekte Kühlung) oder durch Einspeisung von „Kaltgas“ (kaltem Eduktstrom) in den Reaktionsmassenstrom erfolgen. Wie die Abb. 4 zeigt, lässt sich dadurch ein höherer Umsatz erzielen. Bei der Zwischenkühlung durch Einspeisung kalten

[#] In der Abb. 4 wird dies bereits berücksichtigt, in dem die Kurvenverläufe für die adiabatisch verlaufende Reaktion innerhalb der einzelnen Horden nicht bis an die Gleichgewichtskurve heranreichen.

Reaktionsgemisches wird neben der Temperatur auch die Zusammensetzung und die Gleichgewichtskurve geändert. Eine weitere Umsatzsteigerung kann dadurch erzielt werden, dass eines der Reaktionsprodukte, z. B. durch Zwischenabsorption oder destillatives Ausschleusen während des Reaktionsablaufs, aus dem Reaktionsgemisch entfernt wird.

Aufgabe

Informieren Sie sich über Doppelkontaktverfahren zur großtechnischen Herstellung von Schwefelsäure.

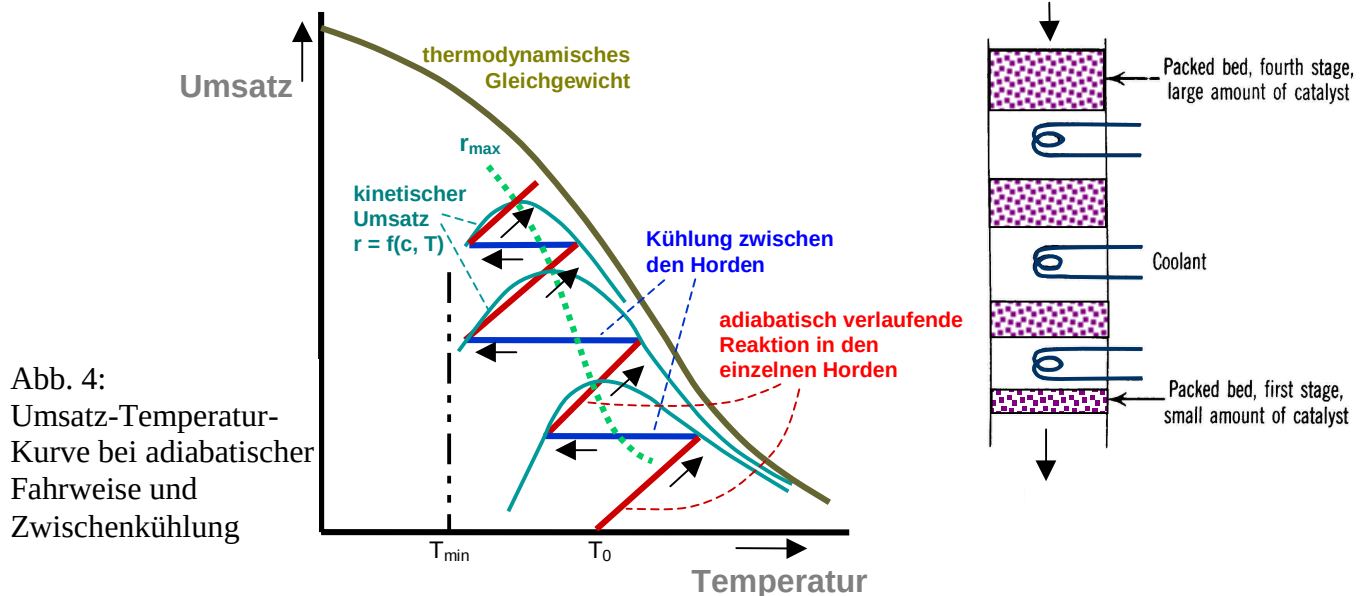


Abb. 4:
Umsatz-Temperatur-
Kurve bei adiabatischer
Fahrweise und
Zwischenkühlung

3 Berücksichtigung der Kinetik und des Vermischungsverhaltens

Neben der Reaktionsgeschwindigkeit (als Funktion der Konzentrationen der Reaktionspartner, der Temperatur, des verwendeten Katalysators etc.) ist der erzielte Umsatz vom Vermischungsverhalten (i.allg. charakterisiert als Verweilzeitverhalten) im Reaktionsraum abhängig. Bei der Untersuchung dieser Konzentrationsabhängigkeit muss nach Fahrweise (kontinuierlich – diskontinuierlich) und den Reaktortypen (Rührkessel – Strömungsrohr) unterschieden werden.

3.1 Satzbetrieb (Batch-Fahrweise)

Beim Satzbetrieb werden die Reaktanden vor Beginn der Reaktion in den Reaktor gefüllt; ein Zu- und Ablauf während der Reaktion wird ausgeschlossen. Das entstehende Produkt wird in der Reaktionsphase akkumuliert. Bei nicht isothermer Fahrweise bewirkt die akkumulierte Reaktionswärme ein Aufheizen (bzw. bei endothermen Prozessen ein Abkühlen) der Reaktionsmasse.

Der für den Satzbetrieb typische Reaktor ist der diskontinuierlich arbeitende Rührkessel. Die theoretische Behandlung dieses Reaktors idealisiert die Verhältnisse im Reaktorraum wie folgt:

Die Durchmischung der Reaktionsphase im Reaktor ist vollständig, deshalb sind Konzentrations- und Temperaturgefälle innerhalb der Reaktionsphase ausgeschlossen.

Ist A die abreagierende Unterschusskomponente (Schlüsselkomponente), dann ist die Reaktionsgeschwindigkeit folgendermaßen definiert:

$$-r_A = \frac{1}{V} \frac{dn_A}{dt} \quad (\text{bei } V \neq f(t)) \quad (20)$$

oder (im Umsatz formuliert)

$$-r_A = -\frac{n_{A0}}{V} \frac{dX}{dt} = -c_{A0} \frac{dX}{dt} \quad (21)$$

Zur Ermittlung der für einen gewünschten Umsatz notwendigen Reaktionszeit muss Gl. 21 integriert werden:

$$t = n_{A0} \int_0^X \frac{dX}{(-r_A)V} \quad (22)$$

Bleibt das Reaktionsvolumen während der Reaktion nicht konstant, verändert es sich also proportional zum Umsatz, dann ergibt sich

$$t = n_{A0} \int_0^X \frac{dX}{(-r_A)V_0(1+\varepsilon X)} \quad (23)$$

mit

$$\varepsilon = \frac{V_{X=1} - V_{X=0}}{V_{X=0}} \quad (24)$$

Die Lösungen der Gleichungen (22) und (23) erfordern die Kenntnis der Geschwindigkeitsgesetze.

Die freigesetzte Reaktionswärme ist aus der Reaktionsenthalpie und dem Umsatz zu ermitteln. Bei Kenntnis der Wärmekapazität des Reaktionsgemisches (möglicherweise in Abhängigkeit vom Umsatz) ist bei adiabatischer Prozeßführung auf die resultierende Temperaturänderung zu schließen. Ist diese Temperaturänderung mit dem Ablauf der gewünschten Reaktion nicht zu vereinbaren, muss zu polytroper Fahrweise (in extremen Fällen zu isothermer Fahrweise) übergangen werden.

3.2 Kontinuierliche Fahrweise im Rührkessel (CSTR)

Bei kontinuierlich durchgeführten chemischen Prozessen wird ständig ein Reaktandenstrom in den Reaktionsraum eindosiert und ein äquivalenter Produktstrom abgezogen. In einem KIK (CSTR) (idealer Rührkesselreaktor und kontinuierliche Fahrweise) ist wegen der idealen Vermischung die Temperatur an allen Stellen im Reaktor gleich, das heißt, im Reaktor selbst herrschen isotherme Bedingungen. Der Eingangsstoffstrom nimmt bei Eintritt in den Reaktor schlagartig diese Reaktionstemperatur an (Temperatursprung). Die Höhe dieses Temperatursprungs ist vom Umsatz abhängig und beeinflusst ihrerseits wiederum den Umsatz.

3.2.1 Massenbilanz

Die Massenbilanz der Schlüsselkomponente A ergibt sich zu:

Eingeleiteter Molstrom = abreagierter Molstrom + akkumulierte Masse / Zeiteinheit + abgezogener Molstrom
--

Im kontinuierlich durchgeführten Betrieb ist eine Akkumulation im Reaktor nicht zugelassen, so dass gilt:

Eingeleiteter Molstrom $\dot{n}_{A0}$ = abreagierender Molstrom $(-r_A)V_R$ + abgezogener Molstrom $\dot{n}_{A0}(1-X)$
--

$$\dot{n}_{A0} = (-r_A)V_R + \dot{n}_{A0}(1-X) \quad (25)$$

bzw.

$$\dot{n}_{A0} X = (-r_A)V_R \quad (26)$$

mit	$\dot{n}_{A0}$	-	Molstrom der Schlüsselkomponente A am Eingang
	X	-	Umsatz
	$(-r_A)$	-	Reaktionsgeschwindigkeit
	V_R	-	Reaktionsvolumen im Rührkessel

Durch Umformen erhalten wir:

$$\frac{V_R}{\dot{n}_{A0}} = \frac{\tau}{c_{A0}} = \frac{X}{(-r_A)} \quad (27)$$

mit	τ	-	mittlere Verweilzeit im Reaktor
	c_{A0}	-	Konzentration der Schlüsselkomponente A am Eingang

Wenn wir vereinfacht annehmen, dass dem Prozess eine volumenkonstante Reaktion 1. Ordnung zugrunde liegt $\varepsilon = 0$, $V_0 = V$, ist:

$$\tau = \frac{c_{A0}(c_{A0} - c_A)}{k c_A c_{A0}} \quad (28)$$

oder

$$k\tau = \frac{(c_{A0} - c_A)}{c_A} = \frac{X}{1-X} \quad \text{bzw.} \quad X = \frac{k\tau}{1+k\tau} \quad (29)$$

Aus Gl. (29) lässt sich die Konzentration des Stoffes A im Rührkessel, die der Konzentration am Austritt des Reaktors entspricht, ermitteln:

$$c_A = \frac{c_{A0}}{1+k\tau} = \frac{c_{A0}}{1+k_o\tau e^{-E_A/RT}} \quad (30)$$

bzw.:

$$X = \frac{k_o\tau e^{-E_A/RT}}{1+k_o\tau e^{-E_A/RT}} \quad (31)$$

3.2.2 Wärmebilanz

Kontinuierlich durchgeführte chemische Prozesse werden bei stationären (stabilen) Bedingungen durchgeführt, das heißt, dass nicht nur die Masse- sondern auch die Energiebilanzen ausgeglichen sein müssen, so dass die Temperatur im Bilanzraum konstant bleibt. Die pro Zeiteinheit freigesetzte Wärmemenge, und nur diese, muss (in der selben Zeiteinheit) vollständig abgeführt werden.

Berechnung der freigesetzten Wärmemenge

Die freigesetzte Wärmemenge $\dot{Q}_p$ errechnet sich aus der Reaktionsenthalpie Δh_R , dem Reaktorvolumen V_R und der Reaktionsgeschwindigkeit $(-r_A)$:

$$\dot{Q}_p = (-\Delta h_R)V_R (-r_A) \quad (32)$$

Ist die Reaktion volumenkonstant und 1. Ordnung und sind die Stoff- und Reaktionsgrößen temperaturabhängig ($\rho, c_p, \Delta h_R, \dots \neq f(T)$), dann gilt

$$\dot{Q}_p = (-\Delta_R h) V_R k c_A \quad (33)$$

Unter Berücksichtigung der Gl. (30) mit $k = k_0 e^{-E_A/RT}$ und $V_R = \dot{V} \tau$ gilt:

$$\dot{Q}_p = (-\Delta h_R) \dot{V} \frac{k_0 \tau e^{-E_A/RT} c_{A0}}{1 + k_0 \tau e^{-E_A/RT}} \quad (34)$$

Aus Gl. 34 ist abzuleiten, dass für eine exotherme Reaktion (kontinuierliche Fahrweise) sich eine S-förmige Kurve ergibt, wenn die pro Zeiteinheit freigesetzte Wärmemenge gegen die Temperatur aufgetragen wird. Bei hinreichend hohen Temperaturen wird schließlich die Reaktionsgeschwindigkeit so groß sein, dass bei einer vorgegebenen Verweilzeit τ die Reaktion bis zur Gleichgewichtseinstellung abläuft.

Berechnung der abgeführten Wärmemenge

Die pro Zeiteinheit freigesetzte Wärmemenge muss in der selben Zeiteinheit abgeführt werden. Die Wärmeabführung erfolgt bei

- isothermen Prozessen nur durch Kühlung
- adiabatischen Prozessen nur durch den Wärmeartrag des Reaktionsgemisches
- polytropen Prozessen sowohl durch Kühlung als auch durch den Wärmeartrag des Reaktionsgemisches.

Die **durch das Reaktionsgemisch ausgetragene Wärme** wird wie folgt berechnet:

$$\dot{Q}_{A(\text{adiabat.})} = \dot{V} \rho \bar{c}_p (T - T_0) \quad (35)$$

mit $\dot{V}$ - Volumenstrom

$\rho \bar{c}_p$ - Dichte spezifische Wärme des Reaktionsgemisches

T - Temperatur im Reaktor ($\triangleq$ Temperatur am Reaktorausgang)

T_0 - Temperatur am Reaktoreingang

Die **durch Kühlung ausgetragene Wärme** wird wie folgt berechnet:

$$\dot{Q}_{A(\text{isotherm})} = k_w A (T - T_K) \quad (36)$$

mit k_w - Wärmedurchgangskoeffizient

A - Wärmeaustauschfläche

T_K - Temperatur des Kühl- oder Heizmediums

- charakterisiert durch einen Mittelwert $\bar{T}_K = \frac{T_{K(\text{Eing.})} - T_{K(\text{Ausg.})}}{\ln \left[\frac{T_{K(\text{Eing.})}}{T_{K(\text{Ausg.})}} \right]}$

Bei polytropen Prozessen errechnet sich die pro Zeiteinheit abgeführte Wärmemenge zu.

$$\dot{Q}_A = \dot{V} \rho \bar{c}_p (T - T_0) + k_w A (T - T_K) \quad (37)$$

$$= \underbrace{\left(\dot{V} \rho \bar{c}_p + k_w A \right)}_a T - \underbrace{\left(\dot{V} \rho \bar{c}_p T_0 + k_w A T_K \right)}_b \quad (38)$$

Die Wärmeabführung ist in jedem dieser Fälle eine lineare Funktion der Temperatur ($\dot{Q} = a \cdot T - b$). Wird ein erheblicher Teil der Wärme durch Strahlung abgeführt, ist $\dot{Q}_A(T)$ nicht mehr linear, sondern eine konvexe Kurve.

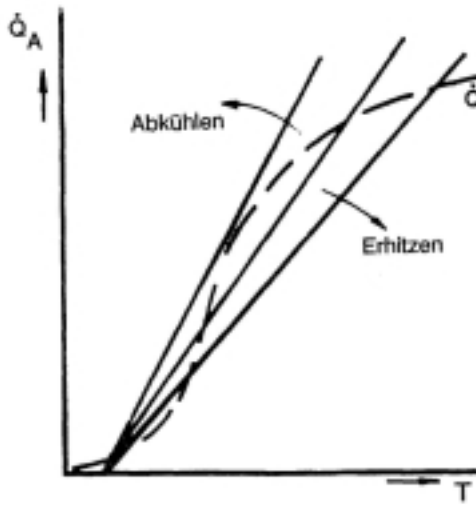


Abb. 5: Einfluss des Erhitzens bzw. des Abkühlens auf die Wärmeabführung

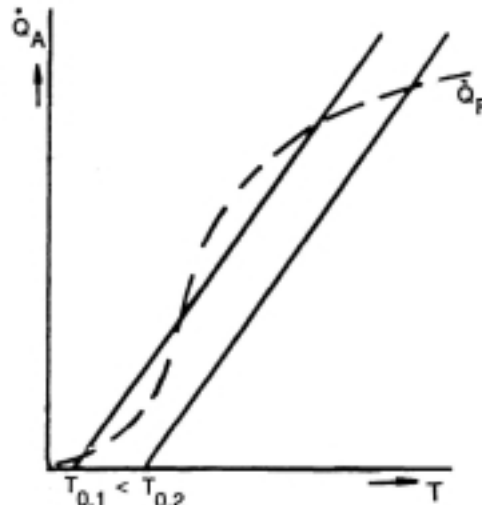


Abb. 6: Einfluss der Eingangstemperatur der Reaktionsmischung auf die Wärmeabführung

3.2.3 Berechnung möglicher Betriebspunkte

Die S-förmig gestrichelte Linie in den Abb. 5 und 6 stellt die durch Reaktion freigesetzte Wärmemenge $\dot{Q}_p$ dar. In den Schnittpunkten der $\dot{Q}_p$ -Kurve und $\dot{Q}_A$ -Geraden ist die produzierte Wärme gleich der abgeführten Wärme. Hier befinden sich die Betriebspunkte, die einen stationären Betrieb erlauben. Es gilt

$$\dot{Q}_p = \dot{Q}_A \quad (39)$$

$$(-\Delta h_R) \dot{V} \frac{k_o \tau e^{-E_A/RT} c_{A0}}{1 + k_o \tau e^{-E_A/RT}} = \left[\dot{V} \rho \bar{c}_p + k_w A \right] T - \dot{V} \rho \bar{c}_p T_0 - k_w A T_K \quad (40)$$

Auffallend ist, dass unter bestimmten Bedingungen drei mögliche Betriebspunkte existieren (mittlere Geraden in Abb. 5). Wir sprechen in diesen Fällen von Multiplizität (im Gegensatz zu Uniqueness beim Auftreten von nur einem möglichen Betriebspunkt). Die drei Betriebspunkte sind in Abb. 7 mit M' , M'' , M''' gekennzeichnet. In den Punkten M' und M''' ist die Steigung der Wärmeproduktion kleiner als die der Wärmeabführung. Das bedeutet, dass bei einer kurzfristigen Temperaturerhöhung $\dot{Q}_A$ größer ist als $\dot{Q}_p$, also mehr Wärme abgeführt als produziert wird. Das Reaktionsgemisch wird sich selbständig auf die alte Betriebstemperatur abkühlen. Sollte auf der anderen Seite die Betriebstemperatur kurzfristig fallen, wird die Wärmeproduktion größer sein als die Wärmeabführung, so dass die Temperatur der Reaktionsmischung auf die alte Betriebstemperatur ansteigen wird. Diese Betriebspunkte (M' und M''') werden sich also nach kurzfristigen Störungen selbständig einregeln und gelten deshalb als stabile Betriebspunkte. Im Punkt M'' ist die Steigung der $\dot{Q}_p$ -Kurve größer als die der $\dot{Q}_A$ -Geraden. Eine kurzfristige Temperaturerhöhung beschleunigt die Reaktion und führt somit zu einem Anstieg der Wärmeproduktion. Dieser

Anstieg kann jetzt nicht mehr durch eine höhere Wärmeabführung aufgefangen werden. Es resultiert ein Aufheizen im Reaktor, das erst am Betriebspunkt M''' beendet ist. Eine kurzfristige Temperaturabkühlung am Punkt M'' führt zur Verschiebung der Reaktionsbedingungen in den Betriebspunkt M' . M'' wird deshalb als instabiler Betriebspunkt bezeichnet. In Abb. 7 ist das thermische Verhalten bei kurzfristigen Störungen durch Pfeile angedeutet. Der Umsatz in M'' ist deutlich niedriger als im stabilen Betriebspunkt M''' . Wenn sich allerdings ein Reaktand oder ein gewünschtes Reaktionsprodukt in M''' zersetzt, kann es notwendig sein, den Prozeß im Betriebspunkt M'' zu betreiben und eine entsprechende aufwendige Meß- und Regeltechnik zu verwenden. Für eine reversible exotherme Reaktion werden gleiche Phänomene beobachtet (Abb. 8). Allerdings durchläuft, bedingt durch einsetzende thermodynamische Limitierung, die kinetische Kurve ein Maximum. Bei jeglicher Änderung der Betriebsbedingungen wird der kinetisch erreichbare Umsatz fallen.

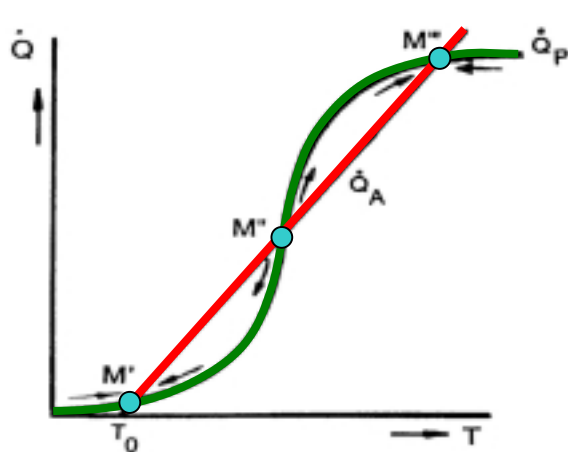


Abb. 7: Multiplizität und Stabilität der Betriebspunkte

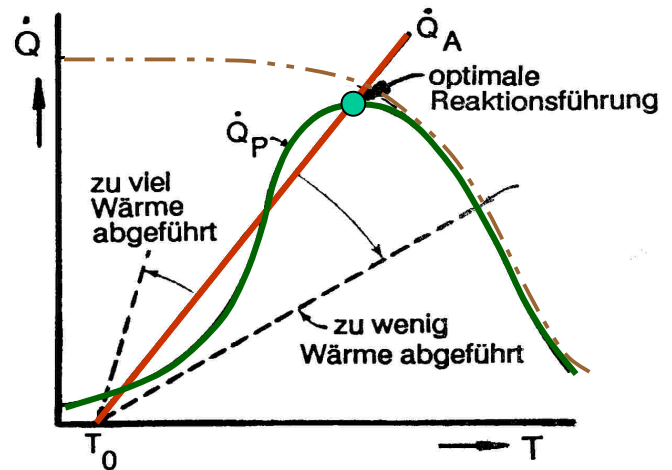


Abb. 8: Optimale Reaktionsführung bei einer reversible exotherme Reaktion

3.2.4 Zünden und Löschen von Reaktoren

Mit der Multiplizität eng verbunden sind das Zünden und Löschen von Reaktoren. Abb. 7 zeigt den Einfluss der Eingangstemperatur der Reaktionsmischung auf die Wärmeabführung. Wird die Reaktionsmischung vor Eintritt in den Reaktor stärker vorgeheizt, verschiebt sich die Wärmeabfuhrgerade parallel in Richtung höherer Temperaturen. Damit wird auch der stabile Betriebspunkt M' zu höheren Temperaturen verschoben. Bei einer weiteren Erhöhung der Eintrittstemperatur T_0 wird M' in den Punkt Z verschoben (siehe Abb. 8). Hier tangiert die $\dot{Q}_A$ -Gerade die $\dot{Q}_P$ -Kurve. Bei Temperaturerhöhung ist entsprechend des Steigungskriteriums Z ein instabiler Betriebspunkt, so dass die Reaktionsbedingungen selbständig zum Betriebspunkt M''' laufen[#]. Ein derartiges Verhalten wird als Zünden des Reaktors bezeichnet, die entsprechende Eingangstemperatur nennt man Mindestzündtemperatur.

[#] Bedingt dadurch, dass im Reaktionsraum sowohl Masse als auch Energie gespeichert ist, besitzt das System eine gewisse Trägheit. Diese führt zu einer Überkompensation über die Bedingungen des stabilen Betriebspunktes hinaus. Dadurch kann ein oszillierendes Verhalten ausgelöst werden. Die Oszillationsamplitude ist im idealen Fall gedämpft, kann sich aber auch mit der Zeit vergrößern, so dass das zeitliche Verhalten der Amplitude ein weiteres Stabilitätskriterium darstellt (Lehrbuch „Technische Chemie“ von E. Fitzner und W. Fritz).

Der Betriebspunkt M''' ist stabil, das heißt, kurzfristige Temperaturerhöhungen bzw. -erniedrigungen werden selbständig ausgeglichen. Wird die Eingangstemperatur jedoch kontinuierlich abgesenkt, wird die $\dot{Q}_A$ -Gerade (und somit auch der Punkt M''') zu niedrigeren Temperaturen verschoben, bis der Punkt L erreicht ist. Auch hier tangiert die $\dot{Q}_A$ -Gerade die $\dot{Q}_p$ -Kurve. Ein weiteres Absenken von T_0 führt zur selbständigen Einstellung des Betriebspunktes M' . Man spricht vom Löschen des Reaktors. Die zugehörige Eingangstemperatur wird als minimale Verbrennungstemperatur (T_{OL}) bezeichnet (Abb. 9).

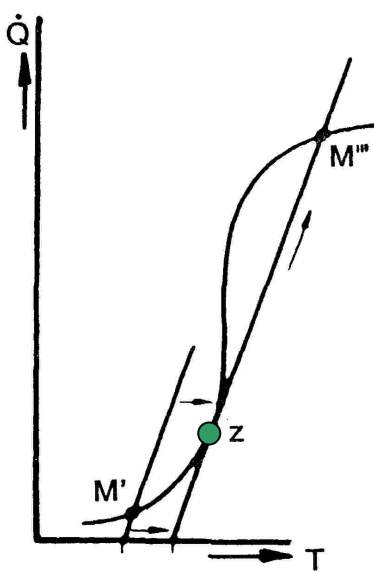


Abb. 9: Zünden eines Reaktors

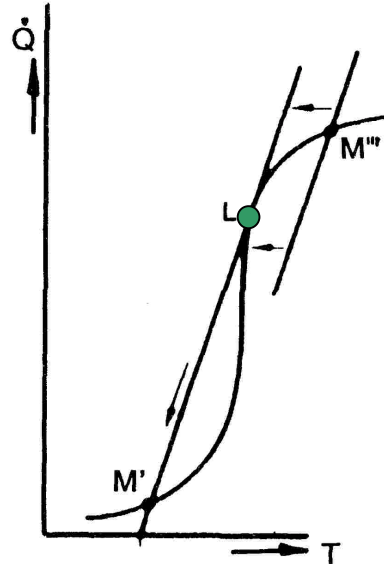


Abb. 10: Löschen eines Reaktors

3.3 Ideales Strömungsrohr (PFR)

Im idealen Strömungsrohr bewegt sich die Reaktionsmasse ohne axiale Rückvermischung durch das Rohr. Dies wird als pfropfenartige Strömung (plug flow) bezeichnet. Die Reaktionsmasse lässt sich als eine Aneinanderreihung von unendlich vielen, den gesamten Querschnitt des Reaktors erfassenden, Pfropfen ($\hat{=}$ strömende Volumenelemente) auffassen, die sich mit gleichbleibender Geschwindigkeit durch das Rohr bewegen. Eine Vermischung zwischen diesen Pfropfen ist bei der idealisierten Vorstellung des idealen Strömungsrohrs definitionsgemäß ausgeschlossen. Dieses führt zum Auftreten von axialen Konzentrations- und Temperaturgradienten. Im Gegensatz zum „Pfropfen“ ist in radialer Richtung die Vermischung vollständig. Deshalb sind radiale Gradienten ausgeschlossen. Eine entsprechende Strömung wird realisiert, wenn die Reaktionsmasse mit hochturbulenter Strömung durch ein Rohr-, ein Rohrbündel- bzw. einen Hordenreaktor (Abschnitts- oder Etagenreaktor) fließt[#]. Der Umsatz innerhalb eines Pfropfens (Volumenelements) wird mit der Verweilzeit im Rohr entsprechend dem Reaktionsgeschwindigkeitsgesetz ansteigen.

3.3.1 Massenbilanz

Die Massenbilanz erfolgt über ein Volumenelement des Rohres (nicht des strömenden Pfropfens!). Wie Abb. 11 zeigt erfasst das Volumenelement den gesamten Rohrquerschnitt und ist differentiell dünn, hat also die Dicke dx und das Volumen $dV = A \cdot dx = \frac{\pi}{4} d_R^2 dx$.

[#] Die Turbulenzen bilden sich nur radial aus, sind also platt wie eine Scheibe, da durch die nachdrängende Reaktionsmasse ein Verwirbeln in axialer Richtung nicht möglich ist.

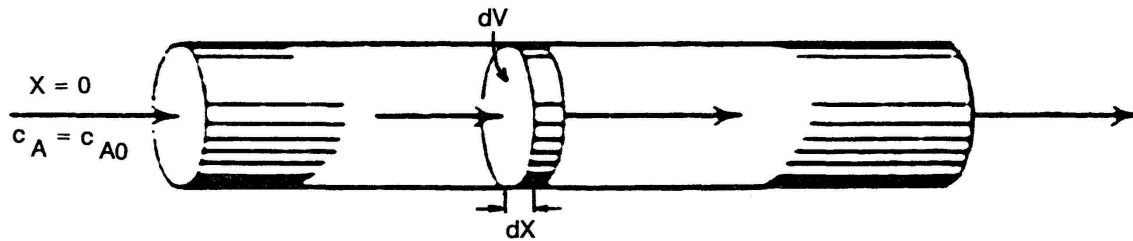


Abb. 11: Bilanziert wird über die Schlüsselkomponente A:

in das Volumenelement
eingeleiteter Molstrom A = abreagierende Molmasse A
+ das Volumenelement verlassender Molstrom A

$$\dot{n}_A = (-r_A) dV + (\dot{n}_A + d\dot{n}_A) \quad (41)$$

mit

$$d\dot{n}_A = d[\dot{n}_{A0} (1 - X)] = -\dot{n}_{A0} dX$$

folgt

$$\dot{n}_{A0} dX = (-r_A) dV \quad \text{bzw.} \quad \frac{dV}{\dot{n}_{A0}} = \frac{dX}{(-r_A)} \quad (42)$$

Das ist die Massenbilanz für ein beliebiges Volumenelement der Größe dV . Für den gesamten Reaktor muss die Gleichung (42) integriert werden.

$$\int_0^V \frac{dV}{\dot{n}_{A0}} = \frac{\dot{V}}{\dot{n}_{A0}} = \frac{\tau}{c_{A0}} \int_0^X \frac{dX}{(-r_A)} \quad (43)$$

Für eine volumenkonstante Reaktion 1. Ordnung ergibt sich:

$$\tau = c_{A0} \int_0^X \frac{dX}{k c_A} \quad (44)$$

$$\overset{\curvearrowright}{k\tau = c_{A0} \int_0^X \frac{dX}{c_{A0}(1-X)}} = -\ln(1-X)$$

$$\overset{\curvearrowright}{X = 1 - e^{-k\tau}} \quad (44)$$

bzw.

$$c_A = c_{A0} e^{-k\tau} \quad (45)$$

3.3.2 Wärmebilanz, Parametrische Sensitivität

Im idealen Rohrreaktor gibt es definitionsgemäß nicht nur keinen Stoffrücktransport, sondern auch keine Wärmerückführung. Es liegt demnach ein Modell mit verteilten Parametern vor, das integral betrachtet werden muss. Somit muss bei stationärer Reaktionsführung für jedes Volumenelement (s. Abb. 11) gelten:

**Freigesetzte
Reaktionswärme**

=

**Änderung des Wärmeinhalts
im Reaktionsmassenstrom**

+

**durch Kühlung abgeführte
Wärmemenge**

$$\underbrace{(-\Delta h_R)(-r_A)A dx}_{\text{Volumen des Bilanzraums}} = \underbrace{\dot{V} \rho c_p dT} + \underbrace{k_W (\pi d_R dx) (T - T_K)}_{\text{Mantelfläche des Bilanzraums}}$$

Die Einführung einer dimensionslosen Laufstrecke $z = x / L$ ($L \triangleq$ Länge des Reaktors) und Umstellen der Gleichung führt bei einer Reaktion 1. Ordnung zu:

$$(-\Delta h_R) k c_A \frac{AL}{\dot{V} \rho c_p} dz = dT + \underbrace{\frac{k_W \pi D_R L}{\dot{V} \rho c_p}}_{\mu \triangleq \text{relative Kühlintensität (dimensionlos)}} dz (T - T_K) \quad (46)$$

Die Division durch dz und die Einführung der mittleren Verweilzeit führt zu:

$$\frac{(-\Delta h_R)}{\rho c_p} k \tau c_A = \frac{dT}{dz} + \mu (T - T_K)$$

bzw.

$$\frac{(-\Delta h_R)}{\rho c_p} k \tau c_{A0} (1 - X) = \frac{dT}{dz} + \mu (T - T_K) \quad (47)$$

Bei der Lösung der Gleichungen (46) und (47) muss berücksichtigt werden, dass c_A bzw. X ebenfalls Funktionen von z sind. Aus der Massenbilanz des PFR errechnet sich:

$$\frac{dc_A}{dz} = k_o \tau c_A e^{-E_A/RT} \quad (48)$$

bzw.

$$\frac{dX}{dz} = k_o \tau (1 - X) e^{-E_A/RT} \quad (49)$$

Die Gleichungen (46) und (48) bzw. (47) und (49) sind gekoppelt und nur unter Zuhilfenahme eines numerischen Verfahrens (z. B. Runge-Kutta) zu lösen. Bei exothermen Reaktionen und richtiger Auslegung des Rohrreaktors wird sich entlang der Rohrachse ein Temperaturmaximum ausbilden, das als "Hot Spot" bezeichnet wird (siehe Abb. 12). Ferner zeigt sich deutlich, dass (bei Ausschluß jeglicher Wärmerückführung) im idealen Strömungsrohr keine Multiplizitäten auftreten können.

Bei einer stark exothermen Reaktion, die im kinetisch limitierten Bereich abläuft, kann eine falsch ausgelegte Kühlung zu gefährlichen örtlichen Überhitzungen führen. Wir sprechen in diesem Fall von **parametrischer Sensitivität**. Betrachten wir noch einmal die Gl. (46).

$$\frac{(-\Delta_R h)}{\rho c_p} k \tau c_A = \frac{dT}{dz} + \mu (T - T_K) \quad (46)$$

Natürlich kann die Temperatur des Kühlmediums (T_K) so ausgelegt werden, dass der Temperaturanstieg in der Reaktionsmasse entlang der Reaktorlänge in einem zu tolerierenden

Bereich bleibt (Abb. 12). Steigern wir aber die Kühlmitteltemperatur, steigt auch die Temperatur in der Reaktionsmasse. Die Reaktion wird nach Eintritt der Reaktionsmasse in den Reaktor nicht mehr ganz so langsam einsetzen. Durch nicht ausreichende Wärmeabfuhr wird sich die Reaktionsmasse erwärmen und die Reaktionsgeschwindigkeit exponentiell ansteigen, bis schließlich ein quasi schlagartiger Reaktionsablauf auftritt. In diesem Punkt wird so viel Wärme freigesetzt, dass im Extremfall der Reaktor dieser Belastung nicht standhält. Gleiches kann auch passieren, wenn die Eingangstemperatur des Eduktstroms zu hoch ist (Abb.12 – gepunktete Linie), die Kühlfläche zu klein ist oder aus einem anderen Grund die pro Volumenelement produzierte Wärme nur unzureichend abgeführt wird.

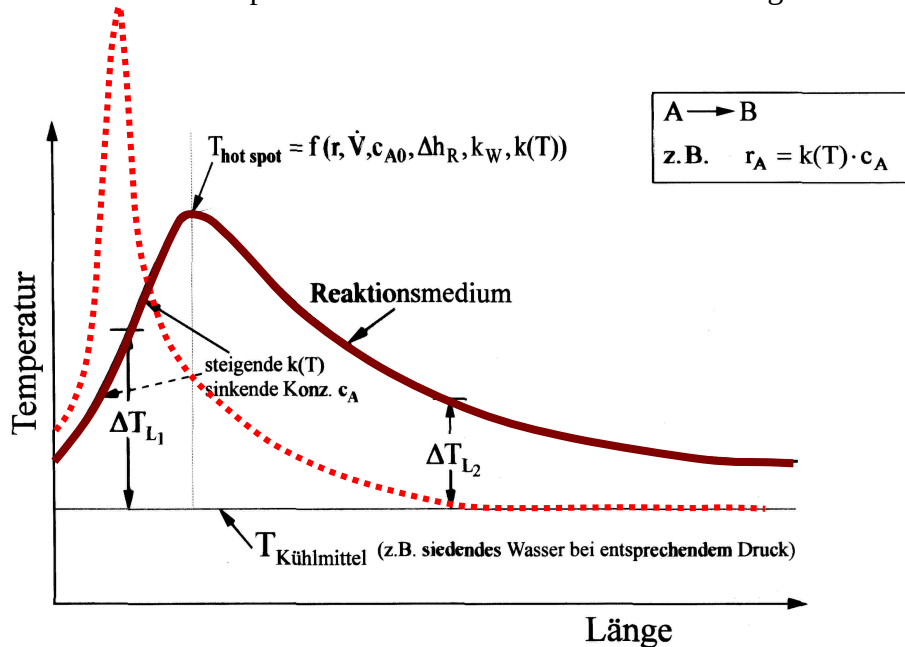


Abb. 12: Darstellung der parametrischen Sensitivität – hier: Einfluss der Eingangstemperatur des Eduktstroms auf den Temperaturverlauf entlang der Rohrachse

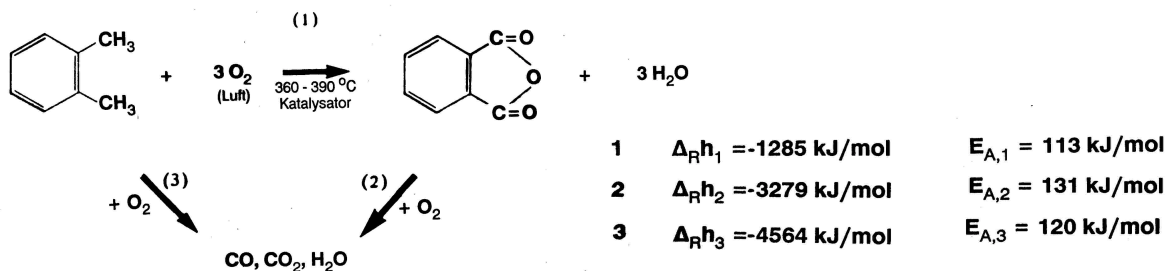
Aufgabe:

Erkläre an der durchgezogenen Temperaturkurve

- warum es zur Ausbildung eines Hot Spots kommt,
- wo die Reaktionsgeschwindigkeit am größten ist
- wo die Wärmeabführung am größten ist.

Aufgabe:

Die Synthese von Phthalsäureanhydrid läuft nach einem komplexen Reaktionsschema mit sehr stark exothermen Reaktionen ab. Im Reaktionsschema sind die Reaktionsenthalpien und Aktivierungsenergien angegeben. Erkläre anhand dieser Werte, warum die parametrische Sensitivität bei diesem Prozess besonders ausgeprägt ist !



3.3.3 Adiabatischer und autothermer Betrieb

Adiabatischer Betrieb im idealen Rohrreaktor

Bei der adiabatischen Fahrweise reduziert sich das Gleichungssystem (Gl. 47 und 49) wie folgt:

$$\frac{dX}{dz} = k_o \tau (1-X) e^{-E_A/RT} \quad (49)$$

und

$$\frac{dT}{dz} = \frac{(-\Delta h_R)}{\rho \bar{c}_p} c_{A0} (1-X) k_o \tau e^{-E_A/RT} \quad (50)$$

Jetzt lässt sich der Reaktionsterm eliminieren:

$$\frac{dT}{dz} = \frac{(-\Delta h_R)}{\rho \bar{c}_p} c_{A0} \frac{dX}{dz} \quad (51)$$


$$\int_{T_0}^T dT = \frac{(-\Delta h_R)}{\rho \bar{c}_p} c_{A0} \int_0^X dX$$

$$\Rightarrow T - T_0 = \frac{(-\Delta h_R)}{\rho \bar{c}_p} c_{A0} X \quad (52)$$

für $X = 1$ gilt:

$$T_{\max} - T_0 = \frac{(-\Delta h_R)}{\rho \bar{c}_p} c_{A0} = \Delta T_{ad} \quad (53)$$

$\Delta T_{ad} \hat{=}$ maximale Temperaturerhöhung bei adiabatischer Fahrweise. Einsetzen in Gl. 52 ergibt:

$$X = \frac{T - T_0}{\Delta T_{ad}} \quad (54)$$

unter Verwendung von Gl. (50)

$$\frac{dT}{dz} = (\Delta T_{ad} + T_0 - T) k_o \tau e^{-E_A/RT} \quad (55)$$

$$\int_{z=0}^z k_o \tau dz = \int_{T_0}^T \frac{e^{+E_A/RT}}{T_{ad} + T_0 - T} dT \quad (56)$$

Damit ist das Gleichungssystem auf eine Gleichung reduziert. Zur Lösung dieses „Exponential-Integrales“ muss auf Tabellenwerke verwiesen werden (siehe z. B. Handbook of Mathematical Functions).

Autotherme Betriebsweise von Rohrreaktoren

Bei der technischen Durchführung von exothermen Reaktionen ist man bestrebt, die frei werdende Reaktionswärme nutzbar zu machen. Die autotherme Betriebsweise nutzt diese zum Vorheizen des Zulaufstroms. Im allgemeinen werden zwei Arten von autotherm betriebenen Rohrreaktoren unterschieden:

- Adiabatisch betriebenes Strömungsrohr mit äußerem Wärmetausch zwischen Produkt- und Eduktstrom

Die Wärmebilanz für ein adiabatisch betriebenes Strömungsrohr ist durch die Gl. (56) gegeben. Den Umsatz (X) wird unter Berücksichtigung der Reaktoreingangstemperatur T_0 und der Verweilzeit τ aus der Massenbilanz erhalten. Der Umsatz bestimmt dann wiederum die freigesetzte Wärmemenge und damit die Temperaturerhöhung der Reaktionsmischung beim Durchlaufen des Reaktors. Mit Hilfe dieser freigesetzten Wärmemenge soll in einem äußeren Wärmetauscher der Zulaufstrom vorgeheizt werden. Bei der adiabatischen Reaktionsführung wird also genau die Wärmemenge im äußeren Wärmetauscher vom Produktstrom auf den Eduktstrom übertragen, die durch die chemische Reaktion frei gesetzt wurde. Abb. 13 gibt ein Schema der entsprechenden Apparatur.

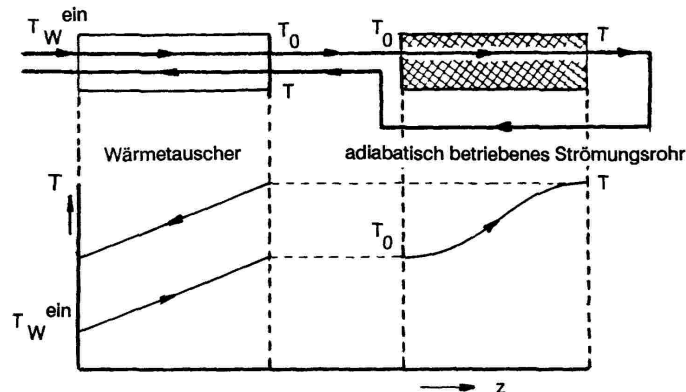


Abb. 13: Schema eines Rohrreaktors mit Vorheizung des Zulaufstroms durch den Ausgangsstrom in einem äußeren Wärmetauscher

Werden die im Reaktor produzierte und die im Wärmeaustauscher übertragene Wärmemenge in Abhängigkeit von T_0 (Temperatur mit der der den Wärmetauscher verlassende Eduktstrom in den Reaktor eintritt) aufgetragen, stellen die Schnittpunkte mögliche Betriebspunkte des Systems dar. Ähnlich den Verhältnissen im KIK (CSTR) können mehrere mögliche Betriebspunkte auftreten. Dieses liegt in der systembedingten Wärmerückführung begründet.

- Rohrbündelreaktor mit innerem Wärmeaustausch zwischen Reaktionsmischung und Eduktstrom

In der chemischen Technik wird der Gegenstrom-Rohrbündelreaktor häufig eingesetzt. Innerhalb der Rohre des Rohrbündels befindet sich der Katalysator, so dass nur hier die Reaktion stattfindet. Zwischen den Rohren fließt im Gegenstrom oder im Kreuzgegenstrom der Eduktstrom, der die durch die Rohre abgeführte Wärmemenge aufnimmt. Wegen der notwendigen Wärmeabführung darf ein einzelnes Reaktorrohr nicht stärker als 10 bis 60 mm sein. Im allg. müssen Tausende von Rohren in einen Reaktor eingebracht werden, um ein entsprechendes Reaktionsvolumen zur Verfügung zu stellen.

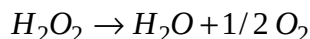
Die Erstellung der Wärmebilanz erfolgt für ein differentielles Volumenelement des Rohres. Durch die Rückführung von frei gesetzter Reaktionswärme auf den zwischen den Rohren fließenden Eduktstrom können auch bei einem derartigen Reaktorkonzept Multiplizitäten auftreten.

Aufgabe:

Skizzieren Sie einen Rohrbündelreaktor mit innerem Wärmeaustausch zwischen Reaktionsmischung und Eduktstrom sowie den Temperaturverlauf entlang der Rohrachse sowohl für den die Reaktionswärme aufnehmenden Eduktstrom als für den Reaktionsstrom.

Experimenteller Teil

Aufgabe dieses Versuches ist es, eine Modellreaktion in einer kontinuierlich betriebenen Rührzelle an einem stabilen Betriebspunkt zu fahren. Als Modellreaktion dient der durch Fe(III)-Ionen katalysierte saure Zerfall von Wasserstoffperoxid:



Bezüglich Wasserstoffperoxid verläuft die Reaktion nach einem Zeitgesetz 1. Ordnung in H_2O ab.

Versuchsdurchführung

- a) Wasserstoffperoxid ist ein starkes Oxidationsmittel.

Beim Umgang mit Wasserstoffperoxid Kittel und Schutzbrille tragen!

- b) Gewünschte Temperatur (50 °C) mittels Thermostaten regeln
c) Ansetzen der Lösungen:

Vorratsgefäß I: Es werden mindestens 1 l Wasserstoffperoxid-Lösung benötigt.

850 ml dest. Wasser werden mit 150 ml Wasserstoffperoxid (35 Gew. %) zu 1 l Lösung aufgefüllt. Zu der hergestellten Lösung (1 l) werden 13 ml einer 14.7 N Salpetersäure gegeben.

Der genaue Gehalt an Wasserstoffperoxid ist mittels Titration mit einer Kaliumpermanganat-Lösung zu bestimmen (s. Anhang).

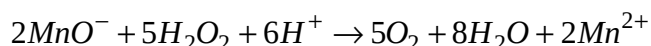
Vorratsgefäß II: 18.2 g $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ in 250 ml dest. Wasser auflösen

- d) Die Thermoelemente laufen gegen Eis/Wasser
e) Schreibergeschwindigkeit: 1 cm/sec
f) Die Rührzelle ist mit H_2O_2 -Lösung anzufahren. Danach wird das Fe(III)-Nitrat zugegeben. Die einzuregelnden Ströme werden vom Assistenten angegeben und liegen in den folgenden Bereichen:
0.8 – 0.95 l/h für die H_2O_2 -Lösung und 1 – 1,6 l/h für die $Fe(NO_3)_3$ -Lösung.

Aufgabe ist es, nun bei betriebsbereiter Anlage durch Verändern der mittleren Verweilzeit in der Rührzelle einen stabilen Betriebspunkt für die Reaktion zu erhalten. Dies wird erreicht durch Erhöhen oder Erniedrigen des Flow der H_2O_2 -Lösung (Rotameter I). Der Zweipunkt-Schreiber zeigt den stabilen Betriebspunkt dadurch an, dass keine Temperaturänderung mehr beobachtet wird. Nachdem die Rührzelle ungefähr 5 min an diesem Punkt gefahren ist, wird das System durch Kühlen mit Luft gestört. Nach 10 min wird die Störung wieder beseitigt und versucht den stabilen Betriebspunkt wieder zu finden.

Manganometrie (Literatur s. auch Jander/Jahr/Knoll: Maßanalyse, 1973)

Wasserstoffperoxid reagiert in saurer Lösung mit Kaliumpermanganat nach folgender Gleichung:



1 ml 0.1 n Kaliumpermanganat-Lösung zeigt 1/20 Millimol, also 1.701 mg H_2O_2 an.

Die Titration ist bei Raumtemperatur durchzuführen. Dazu werden 0,5 ml H_2O_2 -Lösung auf 200 ml verdünnt und 30 ml Schwefelsäure (1 : 4) zugesetzt.

Versuchsauswertung

Folgende Größen können abgelesen oder bestimmt werden:

- F - Flow Wasserstoffperoxid
- T_0 - Eingangstemperatur der H_2O_2 -Lösung
- $C_{H_2O_2}$ - Konzentration der H_2O_2 -Lösung

Zur Auswertung werden folgende weitere Größen benötigt:

- Vorfaktor $K_o = 5.99 \cdot 10^{15}$
- Aktivierungsenergie $E_A = 106.5 \text{ kJ/mol}$
- Reaktionsenthalpie $H = -98.275 \text{ kJ/mol}$
- Wärmekapazität $c_p = 4180 \text{ J/grad s}$
- Volumen der Reaktionszelle $V = 65 \text{ ml}$

Zeichnen Sie eine Wärmeproduktions- und Wärmeabfuhrkurve in einem Diagramm. Gehen Sie davon aus, dass Sie eine adiabatisch betriebene Rührzelle betreiben. Benutzen Sie dabei Gl. (35) zur Berechnung der freigesetzten Wärmemenge durch die Reaktion und Gl. (36) für die durch die Reaktionsmischung ausgetragene Wärme.

Bei welcher Temperatur befindet sich der berechnete stabile Betriebspunkt?

Wo haben Sie Ihre Rührzelle im Versuch (vor und nach der Störung) “stabil“ betrieben?

Warum stimmen die Temperaturen nicht überein?