



Hochschule für Angewandte Wissenschaften Hamburg
Hamburg University of Applied Sciences

Bachelorarbeit

Konzeption und Optimierung eines adiabaten Reaktors am Beispiel einer Zerfallsreaktion

vorgelegt von: **Iwona Pahl**



Erstprüfer: Prof. Dr.-Ing. Michael Mickleit

Zweitprüfer: Prof. Dr.-Ing. Constantin Canavas

28.01.2013

Inhaltsverzeichnis

Abbildungsverzeichnis	III
Tabellenverzeichnis	V
Anhangsverzeichnis	V
Symbolverzeichnis	VI
1 Einleitung.....	1
2 Aufgabenstellung und Zielsetzung	3
3 Grundlagen	5
3.1 Grundlagen der Prozessführung	5
3.2 Grundlagen der chemischen Verfahrenstechnik	8
3.2.1 Stöchiometrie chemischer Reaktionen	8
3.2.2 Chemische Thermodynamik	10
3.2.3 Kinetik homogener chemischer Reaktionen	12
3.2.4 Wärmeübertragung in Reaktionssystemen.....	16
3.2.5 Katalyse.....	18
3.3 Grundlagen zur Auslegung eines idealen Batch-Reaktors für homogene Reaktionen.....	21
3.3.1 Rührer.....	21
3.3.2 Bilanzierung eines adiabaten diskontinuierlichen Rührkessels	23
3.3.3 Grundlagen zur Berechnung von Wärmeübertragern	24
3.4 Regler und ihre Anwendung	28
4 Experimenteller Aufbau, Versuchsauswertung und Diskussion	30
4.1 Reaktionsmechanismus der katalytischen Zersetzung von H ₂ O ₂	30

4.2	Entwicklung eines geeigneten Versuchstandes.....	33
4.3	Versuchsdurchführung, Ergebnisse und Diskussion.....	35
4.3.1	Starttemperaturabhängigkeit der Zerfallsreaktion.....	35
4.3.2	Der Einfluss der H ₂ O ₂ -Anfangskonzentration auf den Reaktionsverlauf	37
4.3.3	Der Einfluss der Katalysator-Konzentration auf den Reaktionsverlauf...	39
4.3.4	Zusammenfassung und Diskussion	41
5	Konzeption des adiabaten Reaktors	42
5.1	Auslegung	42
5.1.1	Reaktor	42
5.1.2	Thermostat.....	43
5.1.3	Lösung 1	46
5.1.4	Wärmetauscher.....	47
5.1.5	Lösung 2	48
5.2	Diskussion und Ausblick	50
6	Literaturverzeichnis.....	51
	Anhang.....	A
	Gefahrensätze	G

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1.1: Vereinfachtes Schema eines chemischen Produktionsprozesses	1
Abbildung 1.2: Reaktionsführung hinsichtlich der Temperatur in Reaktoren.	2
Abbildung 3.1: Einflussparameter auf die Auslegung eines Reaktors	8
Abbildung 3.2: Katalytische Aktivierung.....	13
Abbildung 3.3: Temperaturgefälle in einem Mehrschichtensystem.....	16
Abbildung 3.4: Katalyse-Energiendiagramm	19
Abbildung 3.5: Allg. Beispiel einer Reaktion	19
Abbildung 3.6: Häufig eingesetzte Rührertypen in Rührkesseln	21
Abbildung 3.7: Allgemeiner Rührkessel	23
Abbildung 3.8: Rohrbündel-Wärmeübertrager	24
Abbildung 3.9: Arten der indirekten Wärmeübertragung	24
Abbildung 3.10: Temperaturverlauf in einem Wärmeübertrager	25
Abbildung 3.11: Allgemeiner Wirkungsplan eines Regelkreises.....	28
Abbildung 3.12: Funktionsblöcke eines Reglers	28
Abbildung 4.1: Struktur von Wasserstoffperoxid.....	30
Abbildung 4.2: Zerfall von H_2O_2 unter Einfluss des Eisen(III)-Katalysators	32
Abbildung 4.3: Verfahrensfliessbild der adiabaten Reaktionsführung	33
Abbildung 4.4: Aufbau der Labor-Apparatur.....	34
Abbildung 4.5: Einfluss der Temperatur auf die Reaktionsdauer.	36
Abbildung 4.6: Wärmemenge und Umsatz in Abhängigkeit von der Starttemp.....	36
Abbildung 4.7: Einfluss der Starttemperatur auf die Reaktionsgeschwindigkeit.....	37
Abbildung 4.8: Einfluss der H_2O_2 -Konz. auf die Reaktionsdauer und max. Temperatur.	38
Abbildung 4.9: Wärmemenge Q und Umsatz U in Abhängigkeit von der H_2O_2 - Anfangskonzentration.....	38
Abbildung 4.10: Einfluss der H_2O_2 -Anfangskonzentration auf die Reaktionsgeschwindigkeit.....	39
Abbildung 4.11: Einfluss der $FeCl_3$ -Konzentration auf die Reaktionsdauer.....	40
Abbildung 4.12: Wärmemenge Q und Umsatz U in Abhängigkeit von der $FeCl_3$ - Konzentration.	40
Abbildung 4.13: Einfluss der $FeCl_3$ -Konzentration auf die Reaktionsgeschwindigkeit	41
Abbildung 5.1: Doppelwandiger Rührkessel - Vorderansicht.....	43
Abbildung 5.2: Vergleich der Thermostateistung mit Temperaturabhängigkeit der Reaktion.....	44

Abbildung 5.3: Vergleich der Thermostat-Geraden und Funktion der Zerfallsektion bei $T_0=29,4^\circ\text{C}$	44
Abbildung 5.4: Vergleich der Thermostattleistung mit der Temperaturänderung bei FeCl_3 -Konzentration	45
Abbildung 5.5: Vergleich der Thermostattleistung mit dem Temperaturanstieg bei der Variation der H_2O_2 -Anfangskonzentration.....	45
Abbildung 5.6: Entwurf einer adiabaten Anlage mit Thermostat als Regulierungseinheit der Manteltemperatur.	46
Abbildung 5.7: Entwurf einer adiabaten Anlage mit Wärmeübertrager als Regulierungseinheit der Manteltemperatur	48

Tabellenverzeichnis

Tabelle 3.1: Vor- und Nachteile verschiedener Prozessführungen	6
Tabelle 3.2: Charakterisierung idealer Reaktorgrundtypen.....	7
Tabelle 3.3: Zusammenspiel der Entropie und Enthalpie: Einfluss auf den Reaktionsverlauf.....	11
Tabelle 3.4: Kinetische Ansätze verschiedener Reaktionsordnungen.....	15
Tabelle 3.5: Exponent n der Lewis-Zahl in Abhängigkeit vom Strömungszustand...	18
Tabelle 3.6: Vergleich der homogenen und heterogenen Katalyse	20
Tabelle 3.7: Typische Mischprozesse in einem Rührkessel	22

Anhangsverzeichnis

Anhang 1: Thermodynamische Eigenschaften einiger Substanzen.....	A.1
Anhang 2: Berechnung der maximal entstehenden Sauerstoffmenge während des Zerfalls von Wasserstoffperoxid.....	A.2
Anhang 3: Beispielrechnung der für die Auswertung notwendigen Daten	A.3
Anhang 4: Abhängigkeit des Reaktionsverlaufs von der Anfangstemperatur T_0	A.4
Anhang 5: Abhängigkeit des Reaktionsverlaufs von der Anfangskonzentration von Wasserstoffperoxid:	A.5
Anhang 6: Abhängigkeit des Reaktionsverlaufs von der FeCl_3 -Konzentration	A.6
Anhang 7: Thermostatleistung – Erwärmung von Leitungswasser:.....	A.7

Symbolverzeichnis

A	-	Ausbeute
A	m^2	Fläche
c	mol/l	Molkonzentration/ Konzentration
c_p	$J/\text{kg}\cdot K$	spezifische Wärmekapazität (bei konstantem Druck)
d	m	Rohrdurchmesser
D	m^2/s	Diffusionskoeffizient
E / E_A	J/mol	Aktivierungsenergie
H	J/mol	molare Enthalpie
ΔH_R	J/mol	molare Reaktionsenthalpie
ΔG_R	J/mol	molare freie Reaktionsenthalpie
k	Einheit abhängig von der Reaktionsordnung	Geschwindigkeitskonstante
k_D	$W/(m^2 \cdot K)$	Wärmedurchgangskoeffizient
l	m	Rohrlänge
L_C	m	charakteristische Länge
Le	-	Lewis-Zahl

m	kg	Masse
m		zur Aktivierungsenergie proportionale Steigung einer Geraden
\dot{m}	kg/s	Massenstrom
n	mol	Molzahl, Stoffmenge
\dot{n}	mol/s	Molstrom, Stoffmengenstrom
n	-	Rohranzahl in einem Wärmetauscher
Nu	-	Nusselt-Zahl
p	Pa	Druck
Q	J	Wärmemenge
\dot{Q}	W	Wärmestrom
q_v	J/m ³	Energiedichte
\dot{q}	J/(m ² · s)	Wärmestromdichte
r	kmol/(l·min) = mol/(m ³ ·s)	Reaktionsgeschwindigkeit
R	J/(mol·K)	allgemeine Gaskonstante (R = 8,314 J/(mol·K))
S	-	Selektivität
S	J/mol·K	molare Entropie
ΔS_R	J/(mol·K)	molare Reaktionsentropie
s	m	Weg
Sh	-	Sherwood-Zahl

T	K	Temperatur
ΔT_{ad}	K	adiabate Temperaturänderung bei vollständigem Umsatz
ΔT_{max}	K	maximal erreichte Temperaturdifferenz in einem Versuch
ΔT_{System}	K	Temperaturunterschied zwischen Umgebung und Reaktor
t	s, min	Zeit
U	-	Umsatz
V	l	Volumen
\dot{V}	m ³	Volumen
w	m/s	Strömungsgeschwindigkeit
α	W/(m ² · K)	Wärmeübergangskoeffizient
β	m/s	Stoffübergangskoeffizient
η	Pa·s	dynamische Viskosität
$\Delta\vartheta_m$	K	mittlere logarithmische Temperatur
ϑ	°C	Temperatur
λ	W/(m·K)	Wärmeleitfähigkeit
ξ	mol	Reaktionslaufzahl/ Fortschritungsgrad
ρ	g/l	Dichte
ν	-	stöchiometrischer Koeffizient

Tiefgestellte Indizes

0	Anfangszustand
a	außen
A,B,...	An Reaktionen beteiligte Stoffe
D	Durchgang
f	Fluid
H	heiße Seite
i, j	Komponente
i	innen (Kapitel 3.3.3)
K	kalte Seite
KW	Konvektionswärme
M	Mantel
P	Produkt
R	Reaktion
R	Regeleinrichtung (Kapitel 3.4)
S	Regelstrecke (Kapitel 3.4)
ÜW	Übergangswärme
V	Bezug auf die Einheit des Reaktionsvolumens
W	Wärme

w Wand

WL Wärmeleitung

Hochgestellte Indizes

0 Zustand unter Standardbedingungen

1 Einleitung

„Das Kernstück eines jeden chemischen Prozesses ist der Reaktor.“ (1) (Abbildung 1.1)

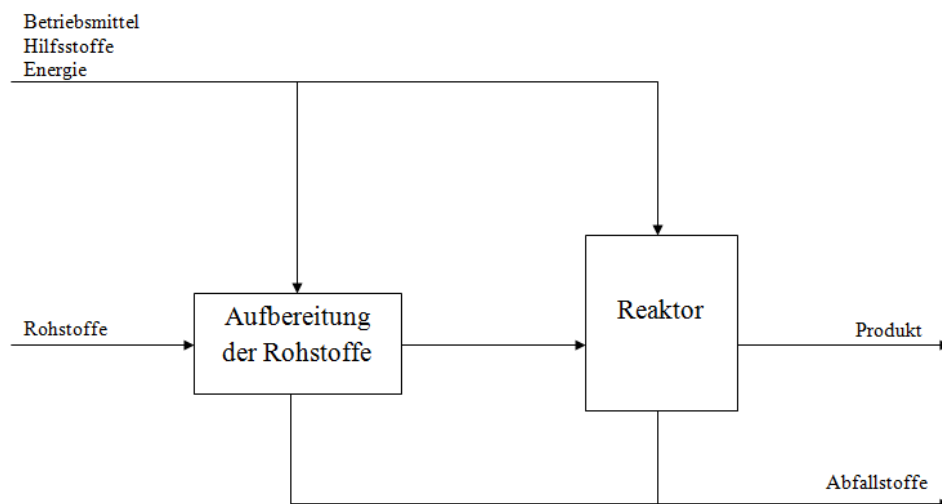


Abbildung 1.1: Vereinfachtes Schema eines chemischen Produktionsprozesses

Um ein chemisches Verfahren zu entwickeln und zu optimieren müssen zuerst die technischen Bedingungen, die Hauptaufgaben und die Zielsetzung geklärt werden. Somit sind die Fragen nach dem Reaktortyp, seiner Betriebsweise und seinen Abmessungen, Produktionskapazität, Ausbeute gewünschter Produkte, Temperatur- und Druckbereiche unumgänglich.

Die Grundlage dazu ist die Kenntnis der kinetischen Daten der betreffenden Reaktion. Die Temperatur einer Reaktionsmischung sowie Druck, unter dem sie verläuft, beeinflussen sowohl die Kinetik einer chemischen Reaktion als auch die Lage des Gleichgewichts und damit den thermodynamisch maximal erreichbaren Umsatzgrad. Da chemische Reaktionen stets von Wärmeeffekten begleitet werden ist es vor der Entwicklung einer Anlage wichtig zu wissen, in welcher Weise sich diese auf die Temperatur der Reaktionsmischung und damit auf die Reaktionsgeschwindigkeit auswirken.

Eine Temperaturführung in einem Reaktor kann isotherm, adiabatisch oder in einer polytropen Mischform erfolgen (Abbildung 1.2).

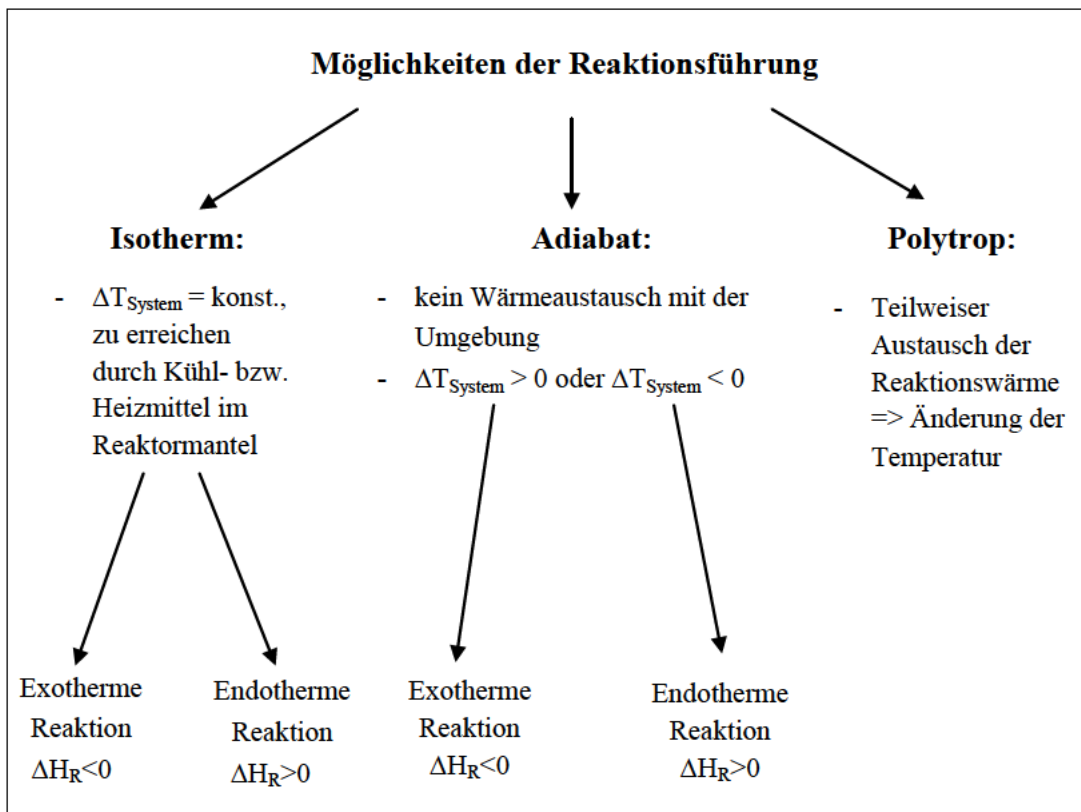


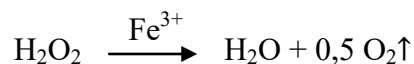
Abbildung 1.2: Reaktionsführung hinsichtlich der Temperatur in Reaktoren.

2 Aufgabenstellung und Zielsetzung

Für eine exotherme irreversible Zerfallsreaktion soll ein Prozessschema bzw. Reaktionsapparat im Labormaßstab konzipiert und optimiert werden. Ein chemischer Reaktor soll im Hinblick auf seine Form, Größe und Betriebsweise ausgelegt werden.

Der zur Verfügung stehender Reaktor besteht aus Borosilikatglas und ist doppelwandig ausgelegt. Während die Temperatur der Reaktion im Reaktorkern steigt soll die Temperatur der Flüssigkeit im Reaktormantel ihr stetig angeglichen werden und somit ein adiabates System bilden, also ein System ohne Wärmeverlust bezüglich der Reaktion. Hinsichtlich der Beschaffenheit des Reaktormaterials und der Wanddicke muss untersucht werden, in welchem Rahmen die adiabaten Bedingungen zu realisieren sind. Die kinetischen Daten der Zerfallsreaktion, anhand derer das Prozessschema entwickelt wird, basieren auf experimentellen Untersuchungen der Reaktion in einem adiabatem System (Dewar-Gefäß).

Bei der Zerfallsreaktion handelt es sich um den Zerfall von Wasserstoffperoxid-Verbindungen mit Hilfe eines Eisen(III)-Katalysators in wässriger Lösung. Die Reaktion 1. Ordnung verläuft exotherm, irreversibel und kann wie folgt dargestellt werden:



Die Aufgabe beinhaltet eine theoretische Prozessentwicklung, Auswahl der Apparatur, Vorbereitung des Versuchstands für die Anwendung für Studenten im Labor sowie die Zusammenstellung der Versuchsanleitung. Auf die Programmierung der Apparatur wird in dieser Arbeit nicht eingegangen, sie wird als ein getrenntes Projekt betrachtet.

Im Kapitel 3.1 werden zunächst die Arten der Prozessführung und ihre Vor- und Nachteile behandelt. Die Informationen bilden die Grundlage der späteren Konstruktion der adiabaten Anlage.

Kapitel 3.2 geht intensiver auf die chemischen Grundlagen ein, die auf Randbedingungen der Zerfallsreaktion basieren. Es werden thermodynamische und kinetische Eigenschaften chemischer Reaktionen besprochen, die eine Aufklärung über den Verlauf des Zerfalls von Wasserstoffperoxid darstellen. Es werden die Exothermie und daraus folgende Freiwilligkeit des Ablaufs (Kapitel 3.2.2) sowie der Einfluss der Zustandsgrößenänderungen auf die Reaktionsgeschwindigkeit oder Aktivierungsenergie (Kapitel 1.1.1) besprochen.

Die Berechnungen werden für die Darstellung der Versuchsergebnisse benötigt. Auf die mit der entstehenden Wärme während der Reaktion verbundene Wärmeübertragung

wird ausführlich im Kapitel 3.2.4 eingegangen. Da die Reaktion katalytisch homogen verläuft werden auch auf die zwei Katalysearten (Kapitel 3.2.5) betrachtet.

Die Grundlagen zur Auslegung eines idealen Reaktors (Kapitel 3.3) beinhalten eine kurze Zusammenfassung über Rührer (Kapitel 3.3.1), die Anwendung in der chemischen Verfahrenstechnik finden, eine Grundlage zur Auswahl eines geeigneten Rührers für die Zerfallsreaktion darstellen und konzentrieren sich als nächstes auf die zur Auslegung notwendige Bilanzierung eines Rührkessels (Kapitel 3.3.2). Der letzte Abschnitt 3.3.3 beschreibt eine weitere Anwendung von Grundlagen der Wärmeübertragung. Im Mittelpunkt des Kapitels steht die Berechnung eines Wärmetauschers, der zur Optimierung des zuvor entwickelten Entwurfs notwendig ist.

Kapitel 3.4 ist eine kurze Zusammenfassung der wichtigsten Grundbegriffe der Regelungstechnik, die in der Auslegung eines adiabaten Reaktors ihre Anwendung finden. Die Vertiefung des Themas gehört zur Fortsetzung des Projekts und kann in der Fachliteratur nachgeschlagen werden. Dies ist das letzte Kapitel zu den Grundlagen, die im Kapitel 4 und 5 ihre Anwendung finden.

Kapitel 4 ist eine Einleitung zum Entwurf eines adiabaten Systems. Es wird auf den Reaktionsmechanismus und den Aufbau eines Versuchsstandes zur experimentellen Untersuchung der Reaktion näher eingegangen und anschließend werden Versuchsergebnisse dargestellt und diskutiert, die den Einfluss auf die Auslegung der Anlage haben. Hier finden die Grundlagen der chemischen Verfahrenstechnik ihre Anwendung.

Der letzte Abschnitt der Arbeit, Kapitel 5, ist das Resultat aller Recherchen, Versuchsdurchführung und –entwicklung sowie Versuchsergebnisse der vorherigen Kapitel und beinhaltet eine optimierte Lösung zur Auslegung eines adiabaten Systems.

3 Grundlagen

Die Auslegung chemischer Reaktoren und chemischer Prozesse erfordert Fachwissen in den Naturwissenschaften, dazu gehören die Grundlagen der Stöchiometrie, der Thermodynamik, der Kinetik sowie der Wärme- und Stoffübertragung. Heutzutage gehört neben der Auslegung eines chemischen Prozesses seine Optimierung dazu. Mess-, Regelungs- und Steuerungstechnik-Aufgaben sowie Programmierung oder Anlagen- und Sicherheitstechnik schließen die Lücke in der Optimierung chemischer Prozesse. Die folgenden Kapitel erhalten Grundlagen für das Verständnis der Prozessentwicklung (Siehe: Aufgabenstellung).

3.1 Grundlagen der Prozessführung

„Die diskontinuierliche und kontinuierliche Betriebsweise ist ein grundsätzliches Unterscheidungsmerkmal bei der technischen Gestaltung eines Prozesses oder auch eines gesamten Verfahrens“. (2)

Diskontinuierliche Prozessführung bedeutet, dass kein Zu- oder Abführen der Reaktionsstoffe während der Reaktionszeit stattfindet. Nach einer Vorbereitung (z.B. Aufheizen) werden die Reaktanden und Begleitstoffe (z.B. Katalysatoren, Lösemittel, Inertstoffe) in einen Apparat eingefüllt. Dort laufen verschiedene Prozesse, wie z.B. Mischen, Abkühlen oder chemische Reaktionen etc. ab. Nach dem Erreichen des gewünschten Ergebnisses wird das Produkt entnommen und die Apparatur für weitere verfahrenstechnische Operationen vorbereitet. Die Vor- und Nachbereitungszeiten werden als Totzeiten bezeichnet, also Zeiten, in denen die Nutzung der Apparatur für die zu erfüllende Aufgabe nicht möglich ist.

Kontinuierliche Prozessführung bedeutet, dass die Zu- und Ablaufströme der Reaktanden und Begleitstoffe sowie Reaktionsprodukte über relativ lange Zeit ohne Unterbrechung den Reaktionsapparat durchströmen. In den meisten Fällen wird ein stationärer (zeitlich unabhängiger) Betrieb angestrebt.


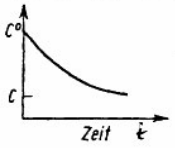
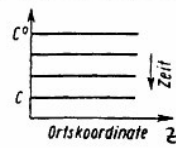
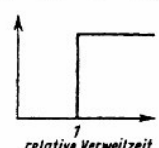
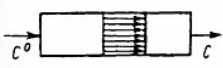
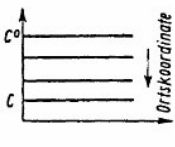
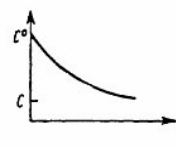
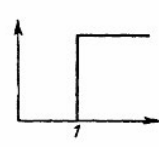
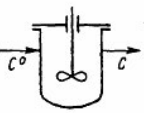


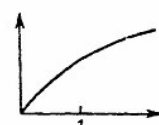
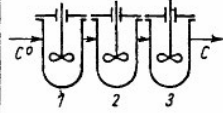
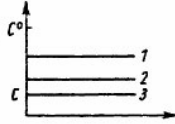
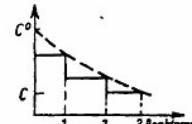
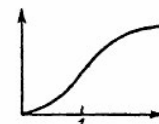
Ein diskontinuierliches System, in dem ein Reaktand kontinuierlich zu- oder abgeführt wird, wird als *halbkontinuierlicher Betrieb* (Teilfließbetrieb) bezeichnet.

Diese Prozessführungen haben ihre Vor- und Nachteile (Tabelle 3.1), deswegen müssen sie individuell auf das durchzuführende Verfahren gewählt werden.

	diskontinuierliche Prozessführung (Batchbetrieb, Satzbetrieb)	kontinuierliche Prozessführung (Fließbetrieb)
Vorteile	<ul style="list-style-type: none"> - Einfacher Wechsel zu anderen Produkten, Produkteigenschaften möglich - lange Verweilzeiten => hoher Umsatz - kleinere Produktmengen möglich - bevorzugt bei Herstellung mehrerer Stoffe - hohe Flexibilität bez. der Betriebsparameter Druck, Temp., ... 	<ul style="list-style-type: none"> - Herstellung großer Produktmengen möglich - durchgängige Automatisierung - keine Totzeiten => kleinere Reaktionsvolumina - wenig schwankendes Betriebssystem => gleichbleibende Produktqualität
Nachteile	<ul style="list-style-type: none"> - lange Totzeiten (Befüllen, Entleeren, ...) - Lagerung der Anfangs- und Endprodukte oftmals schwierig (große Zwischenbehälter notwendig) - große Verschleißbelastung - hoher regelungstechn. Aufwand, da alle Zustandsgrößen eine Funktion der Zeit sind 	<ul style="list-style-type: none"> - Produktwechsel kaum möglich - hohe Investitionskosten - oft wegen Verfügbarkeit diskontinuierliche Apparate zwischengeschaltet

Tabelle 3.1: Vor- und Nachteile verschiedener Prozessführungen

Aus der Verfahrensart (thermisch, polymerisch, elektrochemisch, ...), dem Phasenverhalten (homogene oder heterogene Reaktionen) und der Reaktorbetriebsweise lassen sich verschiedene Varianten der Reaktorgrundtypen ableiten (Tabelle 3.2).

Reaktortyp	Charakterisierung	Konzentrationsverlauf		Verweilzeitverteilung
		zeitlich	örtlich	
 $c = c(t)$	diskontinuierlicher instationärer Rührkessel (Batch-Reaktor)			
 $c = c(z)$	kontinuierlicher stationärer Rohrreaktor			
	kontinuierlicher stationärer Rührkessel (Tank-Reaktor)			
	Kaskade kontinuierlicher stationärer Rührkessel			

(mit c = Konzentration; t = Zeit; z = Ortskoordinate; Index 0 = Anfang)

Tabelle 3.2: Charakterisierung idealer Reaktorgrundtypen (3)

Die freiwerdende oder zuzuführende Reaktionswärme spielt auch eine große Rolle in der Auswahl eines geeigneten Reaktors. Es werden isotherme, adiabate und polytrope Reaktorbetriebsweisen unterschieden (siehe Einleitung).

3.2 Grundlagen der chemischen Verfahrenstechnik

„Ziel der chemischen Reaktionstechnik ist die sichere Übertragung einer im Labor gefundenen chemischen Umsetzung in den technischen Maßstab bzw. die Auslegung eines chemischen Reaktors für eine gegebene Reaktion und eine geforderte Produktionshöhe im Hinblick auf seine Form, Größe und Betriebsweise.“ (4)

Das Wissen über das Verhalten der gegebenen Reaktion ist deswegen von großer Bedeutung und wird als Grundlage für die spätere Entwicklung der Reaktionsapparatur dienen. Die Einflussparameter zur Auslegung eines chemischen Reaktors werden in Abbildung 3.1 veranschaulicht.

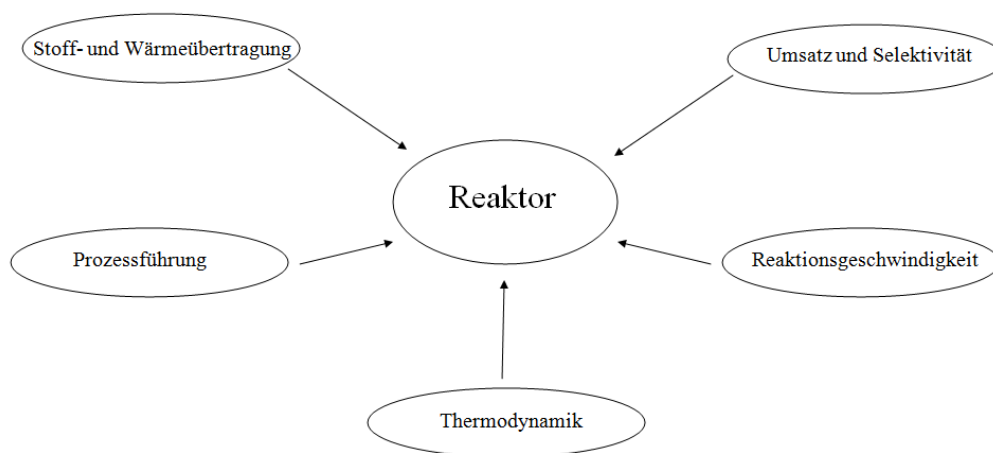


Abbildung 3.1: Einflussparameter auf die Auslegung eines Reaktors

3.2.1 Stöchiometrie chemischer Reaktionen¹

Während einer chemischen Reaktion verändert sich ihre Zusammensetzung (Struktur, Eigenschaften sowie Stoffart). Die Kenntnis über Mengenverhältnisse und Stoffmengen nennt man *Stöchiometrie*. Sie bildet die Grundlage für die spätere stoffliche Bilanzierung.

Eine stöchiometrische Gleichung für eine chemische Reaktion hat allgemein die Form:

$$\sum_{i=1}^N v_i \cdot A_i \leftrightarrow \sum_{j=1}^{N'} v_j \cdot P_j \quad (3.01)$$

wobei v_i und v_j die stöchiometrischen Koeffizienten sind und es gilt:

$$v_i < 0 \quad \text{für Edukte } A_i$$

¹ Alle Formeln wurden nach „Chemischer Verfahrenstechnik“ (2), „Chemischer Reaktionstechnik“ (21) sowie dem Vorlesungsskript der chemischen Verfahrenstechnik (5) entweder ganz übernommen oder zwecks des Themas abgeleitet.

$v_j > 0$ für Reaktionsprodukte P_j

$v_i = 0$ für Begleitstoffe (Inertstoffe, Lösungsmittel,...)

Die folgenden Ansätze gelten für den diskontinuierlichen Betrieb, für den kontinuierlichen Betrieb sind die Stoffmengen durch Stoffströme, die Volumina durch Volumenströme und Massen durch Massenströme zu ersetzen.

Der *Umsatz* wird als Verhältnis der umgesetzten Menge des Eduktes während der Reaktion zur eingesetzten Stoffmenge dieser Komponente definiert und liegt zwischen 0 und 1:

$$U_i = \frac{n_{i0} - n_i}{n_{i0}} = \frac{m_{i0} - m_i}{m_{i0}} = \frac{c_{i0} \cdot V_0 - c_i \cdot V}{c_{i0} \cdot V_0} \quad (3.02)$$

Die *Ausbeute* hingegen beschreibt das Verhältnis der Menge des gebildeten Produktes zur Menge des ausgewählten Ausgangsstoffes und liegt in dem gleichen Wertebereich wie der Umsatz:

$$A_{P,i} = \frac{n_P - n_{P0}}{n_{i0}} \cdot \left| \frac{v_i}{v_P} \right| \quad (3.03)$$

Die *Selektivität* wird als das Verhältnis der gebildeten Menge eines Reaktionsproduktes zur Menge eines ausgewählten Ausgangsstoffes definiert:

$$S_P = \frac{A_{P,i}}{U_i} = \frac{n_P - n_{P0}}{n_{i0} - n_i} \cdot \left| \frac{v_i}{v_P} \right| \quad (3.04)$$

Findet nur eine Reaktion im Reaktor statt ist die Selektivität S_P gleich 1.

Der Fortschritt einer chemischen Reaktion, unabhängig von der Wahl einer beliebigen Komponente, lässt sich durch eine sogenannte Reaktionslaufzahl (Fortschreitungsgrad) beschreiben:

$$d\xi_i = \frac{dn_i}{v_i} \quad (3.05)$$

Durch Integration der Gleichung erhält man:

$$\xi_i = \frac{n_i - n_{i0}}{v_i} \quad (3.06)$$

Handelt es sich um eine volumenbeständige Reaktion kann die Reaktionslaufzahl zur folgenden Gleichung umgeformt werden:

$$\xi_i = \frac{c_i - c_{i0}}{V_R \cdot v_i} \quad \Rightarrow \quad \xi_V = \frac{c_i - c_{i0}}{v_i} \quad (3.07)$$

3.2.2 Chemische Thermodynamik²

Um den Ablauf einer Reaktion zu verstehen müssen zuerst die thermodynamischen Grundlagen geklärt werden. Chemische Reaktionen werden meistens von Energieumwandlungsprozessen begleitet. Die Umwandlung von chemischer in thermische Energie wird über die sogenannte *Reaktionsenthalpie* definiert, die mit Hilfe von *Bildungsenthalpien* berechnet werden kann. Abgeleitet hiervon kann überprüft werden, ob chemische Reaktionen freiwillig ablaufen. Die stoffliche Umwandlung hängt mit dem *Gleichgewicht* einer Reaktion zusammen, das unter bestimmten Reaktionsbedingungen einen maximal möglichen Umsatz beschreibt.

Bei der Energieumwandlung während einer chemischen Reaktion spricht man von einer Wärmetönung; „sie entspricht der Differenz zwischen den Bindungsenergien der Reaktionsprodukte und denen der Ausgangsstoffe.“ (4) Bei ihrem negativen Wert und konstantem Druck wird sie als *Reaktionsenthalpie* bezeichnet, die für eine endotherme Reaktion (Wärmeaufnahme) positiv und eine exotherme Reaktion (Wärmeabgabe) negativ ist (Siehe Abbildung 1.2).

Berücksichtigt man die Stöchiometrie, Temperaturabhängigkeit und den *Hesschen Satz*³ kommt folgende Beziehung für die Reaktionsenthalpie zustande:

$$\Delta H_R = \sum_{i=1}^N v_i \cdot H_i^0 + \int_{T^0}^T \sum_{i=1}^N v_i \cdot c_{p_i}(T) dT \quad (3.08)$$

Die Standardenthalpie H_i^0 kann für jedes chemische Element aus den Stoffwertetabellen abgelesen oder durch Näherungsgleichungen ermittelt werden.

Berücksichtigt man die Reaktionsenthalpien aller ablaufenden Reaktionen sowie die Reaktionsgeschwindigkeit so gilt für die Reaktionswärme:

$$\dot{Q}_W = \dot{Q}_R / V_R = \sum_{j=1}^N r_j \cdot (-\Delta H_{Rj}) \quad (3.09)$$

Ändert sich die Unordnung während des Prozesses, so muss die *Entropie* des Systems berücksichtigt werden.

² Alle Berechnungen und Formeln wurden nach „Chemische Verfahrenstechnik“ (2), „Chemische Reaktionstechnik“ (4), „Chemische Verfahrenstechnik – Vorlesungsskript“ (5) entweder ganz übernommen oder zwecks des Themas abgeleitet.

³ Für eine bei konstantem Druck p durchgeführte chemische Reaktion kann die Reaktionswärme aus der Differenz der Standardenthalpien der Produkte und Edukte berechnet werden, da die Reaktionsenthalpie unabhängig davon ist, ob der Prozess in einem oder mehreren Schritten abläuft.

$$\Delta H_R = \sum_{k=1}^{N'} v_k \cdot H_k$$

Analog zur Reaktionsenthalpie ergibt sich für die Reaktionsentropie:

$$\Delta S_R = \sum_{i=1}^N v_i \cdot S_i^0 + \int_{T^0}^T \sum_{i=1}^N v_i \cdot \frac{c_{p_i}(T)}{T} dT \quad (3.10)$$

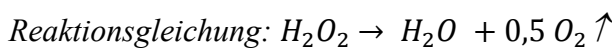
Nach Gibbs kann die *Freie Reaktionsenthalpie* ΔG_R durch Kombination (Tabelle 3.3) der Reaktionsenthalpie und –entropie berechnet werden:

$$\Delta G_R = \Delta H_R - T \cdot \Delta S_R \quad (3.11)$$

	ΔS_R	ΔH_R	ΔG_R	Reaktionstyp	
Vorzeichen	< 0	< 0	< 0	Wärme wird freigesetzt, die Unordnung nimmt zu, die Reaktion läuft freiwillig ab, exergone und exotherme Reaktion	
		> 0	< 0	freiwillig ablaufende Reaktion (exergonische Reaktion)	adiabates System (Entropiezunahme) endotherme Reaktion
	> 0	> 0	die Reaktion läuft nicht freiwillig ab (endergonische Reaktion)		
	= 0	= 0	= 0	die chemische Reaktion kann bereits stattgefunden haben, chemisches Gleichgewicht	
	< 0	< 0	< 0	stark exotherme Reaktion, exergonisch	
			> 0	exotherme Reaktion, endergonisch	
		> 0	> 0	diabatisches System, endotherme Reaktion, die nicht freiwillig abläuft	

Tabelle 3.3: Zusammenspiel der Entropie und Enthalpie: Einfluss auf den Reaktionsverlauf

Berechnungsbeispiel für die Freie Enthalpie – Wasserstoffperoxid-Zersetzung:



Es wird von der Umgebungstemperatur ($20^\circ C = 293,15 K$) ausgegangen. Die Termen $\int_{T^0}^T \sum_{i=1}^N v_i \cdot c_{p_i}(T) dT$ aus der Gleichung 3.08 sowie $\int_{T^0}^T \sum_{i=1}^N v_i \cdot \frac{c_{p_i}(T)}{T} dT$ aus Gleichung 3.10 werden vernachlässigt, da sie nach dem Einsetzen in die Gleichung 3.11 rausgekürzt werden können.

$$\Delta H_R = [-285,84 - (-187,61)] \frac{kJ}{mol} = -98,23 \frac{kJ}{mol}$$

$$\Delta S_R = \left[\left(\frac{205,3}{2} + 69,94 \right) - 92,00 \right] \frac{J}{mol} = 80,59 \frac{J}{mol}$$

Geht man von $20^\circ C$ ($293,15K$) Umgebungstemperatur aus gilt für die Freie Enthalpie nach Gleichung 3.12:

$$\Delta G_R = -98,23 \frac{kJ}{mol} - 293,15K \cdot \left(80,59 \frac{0,001kJ}{K \cdot mol} \right) \approx -121,9 \frac{kJ}{mol}$$

Beim Zerfall von Wasserstoffperoxid handelt es sich um eine exotherme Reaktion, die freiwillig abläuft, manchmal sogar explosionsartig. Aus diesem Grund werden der Lösung Stabilisatoren hinzugegeben, damit die Wasserstoffperoxid-Lösung eine sichere Anwendung in Labor oder Industrie findet. Weitere Informationen zum Reaktionsmechanismus sind im Kapitel 4.1 zu finden. Die Werte für Entropie und Enthalpie wurden der Tabelle im Anhang 1 entnommen.

Die berechnete Reaktionsenthalpie ΔH_R wird weiter in der Auswertung der Versuchsdaten im Kapitel 4 verwendet.

3.2.3 Kinetik homogener chemischer Reaktionen⁴

„Die günstigste Lage eines Reaktionsgleichgewichtes kann technisch uninteressant werden, wenn die Reaktionsgeschwindigkeit zu klein ist. Die Reaktionskinetik untersucht den zeitlichen Ablauf chemischer Reaktionen und Möglichkeiten, diesen gezielt zu ändern.

Der zeitliche Ablauf ist abhängig von den Parametern:

- Zustandsgrößen T, p, c
- Phasenzustand der Reaktanden
- Verteilung und Strömungsverhalten im Reaktionsgefäß (Makrokinetik)
- Transportmechanismen der Moleküle (Mikrokinetik)
- Katalysatoren
- Physikalische Parameter, z.B. Lichteinstrahlung, elekt. Feld, pH- Wert,...“ (5)

Nicht alle chemischen Reaktionen laufen freiwillig ab. Es gibt verschiedene Aktivierungsprinzipien, die in der chemischen Industrie angewandt werden. Zu diesen gehören u.a. die thermische, katalytische, elektro- und photochemische Aktivierung sowie die Aktivierung durch Initiatorzerfall bei Polymerisationsreaktionen.

Der Zerfall von Wasserstoffperoxid ist eine katalytische Zersetzungsreaktion. Eine sehr große Anzahl der in der Industrie bedeutsamen chemischen Reaktionen laufen heutzutage dank der Zugabe von Katalysatoren beschleunigt ab oder werden dadurch überhaupt erst möglich (Abbildung 3.2). Die Katalysatoren dienen als Hilfsmittel. Sie erhöhen die Reaktionsgeschwindigkeit und minimieren die Aktivierungsenergie einer Reaktion, ohne sich selbst zu verbrauchen, wobei die Rückgewinnung des flüssigen Katalysators aus flüssigen Edukten ein neues Problem darstellen kann.

⁴ Alle Formeln wurden nach „Technisch-Chemisches-Praktikum“ (10) und „Chemische Verfahrenstechnik – Vorlesungsskript“ (5) entweder ganz übernommen oder zwecks des Themas abgeleitet.

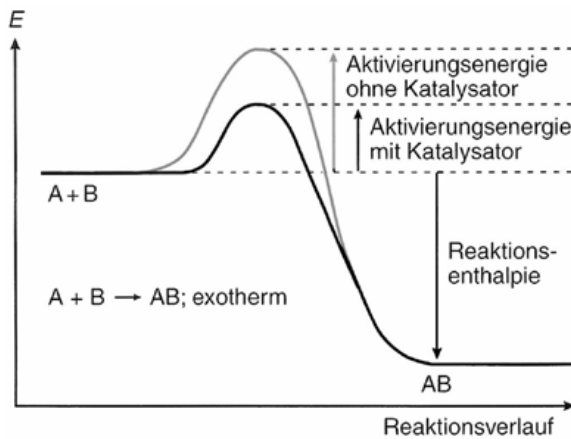


Abbildung 3.2: Katalytische Aktivierung

Geht man von einem diskontinuierlich betriebenen Reaktor aus (nur in diesem Fall ist die Molzahländerung einer Reaktionskomponente abhängig von der Zeit) gilt für eine allgemeine Reaktionsgleichung $\sum_{i=1}^N \nu_i \cdot A_i \leftrightarrow \sum_{j=1}^{N'} \nu_j \cdot P_j$:

$$r \equiv -\frac{1}{\nu_1} \cdot \frac{dc_{A_1}}{dt} = \dots = -\frac{1}{\nu_i} \cdot \frac{dc_{A_i}}{dt} = \frac{1}{\nu_j} \cdot \frac{dc_{P_j}}{dt} \quad (3.12)$$

Für adiabatisch arbeitende Reaktoren (kein Wärmeaustausch mit der Umgebung) gilt die Energiebilanz:

$$\frac{dQ}{dt} = \dot{Q}_R \quad \wedge \quad \left(dQ_i = m_i \cdot c_{p,i} \cdot \Delta T \quad \wedge \quad \dot{Q}_R = \sum_{i=1}^N r_i \cdot (-\Delta H_{Ri}) \right) \quad (3.13)$$

$$\Rightarrow \frac{dT}{dt} = \frac{r \cdot (-\Delta H_R)}{\rho \cdot c_P} \quad (3.14)$$

Für ein konstantes Reaktionsvolumen und eine Reaktion 1. Ordnung lautet die Stoffbilanz:

$$\frac{dc_A}{dt} = -k \cdot c_A = r_A \quad (3.15)$$

Durch Differenzierung der Umsatzgleichung $U_A = \frac{c_{A,0} - c_A}{c_{A,0}}$ erhält man:

$$dU_A = -\frac{dc_A}{c_{A,0}} \quad (3.16)$$

Die Kombination der Gleichungen (3.15) und (3.16) ergibt:

$$c_{A,0} \cdot \frac{dU_A}{dt} = -r_A = r \quad (3.17)$$

Durch Einsetzen der Gleichung (3.17) in Gleichung (3.14) erhält man:

$$dT = \frac{c_{A,0} \cdot (-\Delta H_R)}{\rho \cdot c_p} \cdot dU_A \quad (3.18)$$

Die Lösung der Gleichung (3.18) liefert die Integration:

$$T - T_0 = \frac{c_{A,0} \cdot (-\Delta H_R)}{\rho \cdot c_p} \cdot U_A \quad (3.19)$$

Daraus folgt:

$$\Delta T_{ad} = \frac{c_{A,0} \cdot (-\Delta H_R)}{\rho \cdot c_p} \quad (3.20)$$

Gleichung (3.20) ist für ideale Bedingungen (Reaktor vollkommen adiabatisch) mit **100%igen** Umsatz gültig, was eine maximal erreichbare Temperaturerhöhung (ΔT_{ad}) zur Folge hätte. In der Praxis geht allerdings ein Teil der in der Reaktion entstandenen Wärme zum Aufheizen des Reaktors verloren.

$$\Delta T_{max} < \Delta T_{ad} \quad (3.21)$$

Es gilt die Beziehung (bei vollständigen Umsetzung):

$$U_A = \frac{T - T_0}{\Delta T_{max}} \quad (3.22)$$

Setzt man in die Gleichung (3.17) $r_A = -k \cdot c_{A,0} \cdot (1 - U_A)$ ein:

$$\frac{dU_A}{1 - U_A} = k \cdot dt \quad (3.23)$$

Die Aktivierungsenergie kann graphisch ermittelt werden, indem $\ln k$ gegen $1/T$ aufgetragen wird. Diese Abhängigkeit liefert eine Gerade in Form $\ln k = \ln k_0 - \frac{E_A}{R \cdot T}$ (Arrhenius-Gleichung). Die Steigung m der Geraden ist proportional zur Aktivierungsenergie E_A .

$$m = -\frac{E_A}{R} \quad (3.24)$$

Der Vergleich kinetischer Daten verschiedener Reaktionsordnungen ist der Tabelle 3.4 zu entnehmen.

Ordn.	Reaktionsgeschwindigkeit	Integriertes Zeitgesetz	Dimension d. Reakt. konst	Halbwertszeit
0	$\frac{dx}{dt} = k; -\frac{dc_A}{dt} = k \quad (x = c_{A_0} - c_A)$	$k \cdot t = x = c_{A_0} - c_A$	$\text{mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	$\frac{c_{A_0}}{2 \cdot k}$
0,5	$\frac{dx}{dt} = k \cdot (c_{A_0} - x)^{0,5}$	$k \cdot t = \left[\frac{c_{A_0}^{0,5}}{c_{A_0} - x} - (c_{A_0} - x)^{0,5} \right]$	$\text{mol}^{0,5} \cdot \text{l}^{-0,5} \cdot \text{s}^{-1}$	$\frac{\sqrt{2} \cdot c_{A_0} (\sqrt{2} - 1)}{k}$
1	$\frac{dx}{dt} = k \cdot (c_{A_0} - x); -\frac{dc_A}{dt} = k \cdot c_A$	$k \cdot t = \ln \frac{c_{A_0}}{c_{A_0} - x} = \ln \frac{c_{A_0}}{c_A}$	s^{-1}	$\ln 2 / k$
1,5	$\frac{dx}{dt} = k \cdot (c_{A_0} - x)^{1,5}$	$k \cdot t = \frac{1}{(c_{A_0} - x)^{0,5}} - \frac{1}{c_{A_0}^{0,5}} = \frac{0,5}{c_A} - \frac{0,5}{c_{A_0}}$	$\text{mol}^{0,5} \cdot \text{l}^{-0,5} \cdot \text{s}^{-1}$	$\frac{2 \cdot (\sqrt{2} - 1)}{k \cdot \sqrt{c_{A_0}}}$
2	1) <u>A + B ⇒ Produkt:</u> $\frac{dx}{dt} = k \cdot (c_{A_0} - x) \cdot (c_{B_0} - x)$ 2) <u>A + A ⇒ Prod. oder</u> $c_{A_0} = c_{B_0}; \frac{dx}{dt} = k \cdot (c_{A_0} - x)^2$	$k \cdot t = \frac{1}{c_{B_0} - c_{A_0}} \cdot \ln \frac{c_{A_0} \cdot (c_{B_0} - x)}{c_{B_0} \cdot (c_{A_0} - x)} = \frac{1}{c_{B_0} - c_{A_0}} \cdot \ln \frac{c_{A_0} \cdot c_B}{c_{B_0} \cdot c_A}$ $k \cdot t = \frac{x}{c_{A_0} \cdot (c_{A_0} - x)} = \frac{c_{A_0} - c_A}{c_{A_0} \cdot c_A} = \frac{(c_{A_0}/c_A) - 1}{c_{A_0}}$		
3	1) <u>A + B + C ⇒ Prod.:</u> $\frac{dx}{dt} = k \cdot (c_{A_0} - x) \cdot (c_{B_0} - x) \cdot (c_{C_0} - x)$ 2) <u>A = C ⇒ 2 A + B ⇒ Prod.:</u> $\frac{dx}{dt} = k \cdot (c_{A_0} - x)^2 \cdot (c_{B_0} - x)$ mit $x = c_{B_0} - c_B = \frac{(c_{A_0} - c_A)}{2}$ 3) <u>A = B = C ⇒ 3 A ⇒ Prod. oder</u> $c_{A_0} = c_{B_0} = c_{C_0}; \frac{dx}{dt} = k \cdot (c_{A_0} - x)^3$	$k \cdot t = \frac{1}{c_{B_0} - c_{A_0}} \cdot \ln \frac{c_{A_0}}{c_{A_0} - x} + \frac{1}{(c_{A_0} - c_{B_0}) \cdot (c_{C_0} - c_{B_0})} \cdot \ln \frac{c_{B_0}}{c_{B_0} - x} + \frac{1}{(c_{A_0} - c_{C_0}) \cdot (c_{B_0} - c_{C_0})} \cdot \ln \frac{c_{C_0}}{c_{C_0} - x}$ $k \cdot t = \frac{1}{2 \cdot c_{B_0} - c_{A_0}} \cdot \left[\frac{2 \cdot x}{c_{A_0} \cdot (c_{A_0} - 2 \cdot x)} + \frac{1}{2 \cdot c_{B_0} - c_{A_0}} \cdot \ln \frac{c_{B_0} \cdot (c_{A_0} - 2 \cdot x)}{c_{A_0} \cdot (c_{B_0} - x)} \right]$ $k \cdot t = \frac{1}{2} \cdot \left[\frac{1}{(c_A - x)^2} - \frac{1}{(c_A)^2} \right] = \frac{1}{2} \cdot \left[\frac{1}{c_A^2} - \frac{1}{c_A^3} \right]$	$\text{mol}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{s}^{-1}$	$\frac{3}{2} \cdot \frac{1}{c_{A_0}^2 \cdot k}$

Tabelle 3.4: Kinetische Ansätze verschiedener Reaktionsordnungen (5)

3.2.4 Wärmeübertragung in Reaktionssystemen⁵

Wärmeübertragung ist der grundlegende Begriff beim Bilanzieren des gesamten Reaktionsraums eines Reaktors.

Als *Wärmeübergang* wird der Transport thermischer Energie infolge eines Temperaturunterschiedes über mindestens eine thermodynamische Systemgrenze bezeichnet.

Diese Transportprozesse können in drei Gebiete unterteilt werden:

- **Wärmeleitung**

Wärmetransport erfolgt durch elastische Stöße der Teilchen und wird durch Temperaturunterschiede zwischen verschiedenen Schichten verursacht. (Abbildung 3.3)

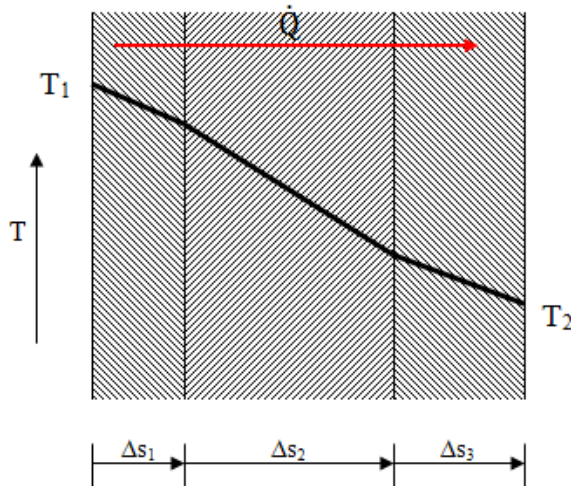


Abbildung 3.3: Temperaturgefälle in einem Mehrschichtensystem

Nach dem Fourier'schen Grundgesetz der Wärmeleitung gilt für die Wärmestromdichte:

$$\dot{q}_{iWL} = \frac{\dot{Q}_{iWL}}{A} = -\lambda \cdot \frac{dT}{ds} \quad \left[\frac{kJ}{m^2 \cdot s} \right] \quad (3.25)$$

- **Konvektion**

Der Energietransport erfolgt durch Strömung in fluiden Medien.

Konvektive Wärmeübergang beschreibt den Energietransport durch makroskopische Bewegung des Fluids. Es gibt die freie Konvektion, d.h. das strömungsfähige Medium bewegt sich aufgrund von Temperaturdifferenzen und

⁵ Alle Formeln wurden nach „Thermische Verfahrenstechnik“ (6) und „Chemische Verfahrenstechnik“ (2) entweder ganz übernommen oder zwecks des Themas abgeleitet.

die erzwungene Konvektion, d.h. die Strömung eines Mediums wird z.B. durch Rühren aufgezwungen.

Für die Wärmestromdichte ergibt sich:

$$\dot{q}_{iKW} = \frac{\dot{Q}_{iKW}}{A} = w \cdot \rho \cdot c_p \cdot \Delta T \quad (3.26)$$

- **Übergang**

Der *Wärmeübergang* von einem Fluid auf eine feste Wand kann mit Hilfe von Wärmeübergangskoeffizienten α berechnet werden:

$$\dot{q}_{iÜW} = \frac{\dot{Q}_{iÜW}}{A} = \alpha \cdot (T_f - T_w) \quad (3.27)$$

Für den Wärmedurchgang gilt dann:

$$\dot{q}_{iD} = \frac{\dot{Q}_{iD}}{A_D} = k_D \cdot (T_H - T_K) \quad (3.28)$$

$$\text{mit: } k = \frac{1}{\left(\frac{1}{\alpha_H} + \frac{s}{\lambda} + \frac{1}{\alpha_K}\right)} \quad \wedge \quad T_H > T_K$$

Alle Berechnungen von Übergangskoeffizienten können mit Hilfe dimensionsloser Kennzahlen erfolgen, die im Folgenden kurz erläutert werden.

Für die Berechnungen im Bereich Wärmedurchgang wird die Nusselt-Zahl verwendet und Stoffübertragung die Sherwood-Zahl:

$$Nu \equiv \frac{\alpha \cdot d}{\lambda} = C_1 \cdot \left(\frac{w \cdot L \cdot \rho}{\eta}\right)^m \cdot \left(\frac{\eta \cdot c}{\lambda}\right)^n \quad (3.29)$$

$$Sh \equiv \frac{\beta \cdot d}{D} = C_1 \cdot \left(\frac{w \cdot d \cdot \rho}{\eta}\right)^m \cdot \left(\frac{\eta}{\rho \cdot D}\right)^n \quad (3.30)$$

$$\Rightarrow \frac{\alpha}{\beta} = \frac{\lambda}{D} \cdot \left(\frac{D \cdot \rho \cdot c}{\lambda}\right)^n \quad (3.31)$$

Die Beziehung $\frac{\lambda}{D \cdot \rho \cdot c}$ wird als Lewis-Zahl definiert. Daraus folgt:

$$\frac{\alpha}{\beta \cdot \rho \cdot c} = Le^{1-n} \quad (3.32)$$

mit c als Wärmekapazität.

Der Exponent n kann der folgenden Tabelle 3.5 entnommen werden:

Strömungsart	Exponent n	$\frac{\alpha}{\beta}$
rein laminar	0	$c_p \cdot \rho \cdot Le$
turbulent mit laminarer Grenzschicht	1/3	$c_p \cdot \rho \cdot Le^{2/3}$
Anlaufvorgang in reibungsfreier Strömung	1/2	$c_p \cdot \rho \cdot Le^{1/2}$
turbulente Strömung	experimentell 0,42	$c_p \cdot \rho \cdot Le^{0,58}$
reibungsfreie Strömung ($Re \rightarrow \infty$)	1	$c_p \cdot \rho$

Tabelle 3.5: Exponent n der Lewis-Zahl in Abhängigkeit vom Strömungszustand (6)

Berücksichtigt man nur die Umwandlung von chemischer Energie in thermische so gilt für die Energiedichte:

$$q_V = \rho_i \cdot c_{pi} \cdot \Delta T \quad (3.33)$$

3.2.5 Katalyse

Die meisten chemischen Prozesse in der Industrie werden mit Hilfe von Katalysatoren durchgeführt. Katalyse wird in drei Arten unterteilt:

- *Homogene Katalyse* (Katalysator und Reaktanden liegen im gleichen Aggregatzustand vor, in der Regel flüssige Phase)
- *Heterogene Katalyse* (Zwischen Katalysator und Reaktanden ist eine Phasengrenzfläche vorhanden)
- *Enzymkatalyse* oder *Mikro-Heterogene-Katalyse* (biochemische Katalysatoren, die chemische Reaktionen durch Herabsetzen der Aktivierungsenergie beschleunigen)

„Die Wirkungsweise eines *Katalysators* besteht darin, dass er den Mechanismus der Reaktion verändert. Die katalysierte Reaktion besitzt eine kleinere *Aktivierungsenergie* als die nicht katalysierte, dadurch wird die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante größer und die Reaktionsgeschwindigkeit erhöht.“ (7) Außer der Herabsetzung der Aktivierungsenergie könnte ihre Erhöhung durch das Einsetzen eines *Inhibitors* auch

das Ziel sein (Abbildung 3.4). So ist es möglich den chemischen Prozess zu lenken, um die gewünschten Produkte zu erhalten (Abbildung 3.5). Für den Einsatz von Katalysatoren gibt es kein allgemeines Verzeichnis. Den Prozess, in dem ein Katalysator eingesetzt wird, nennt man *Katalyse*.

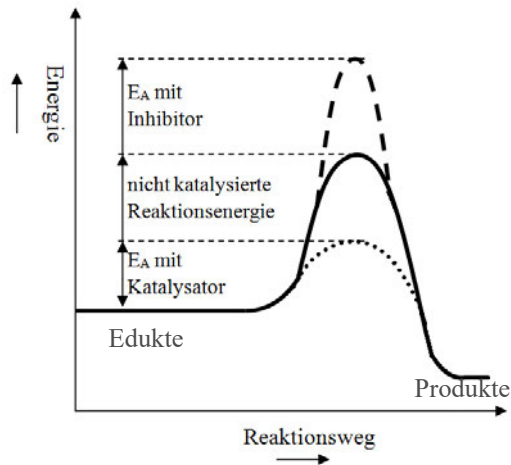
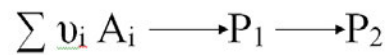


Abbildung 3.4: Katalyse-Energiediagramm

a)



b)



Abbildung 3.5: Allg. Beispiel einer Reaktion

(5)

a) ohne Katalysator/Inhibitor mit ungewünschten Produkten

b) mit Katalysator/Inhibitor mit gewünschtem Produkt

In diesem Kapitel wird auf die homogene Katalyse näher eingegangen und die heterogene Katalyse nur allgemein beschrieben, da sie für die behandelte Aufgabe nicht relevant ist.

Homogen katalysierte Reaktionen werden meistens in der flüssigen Phase durchgeführt und die eingesetzten Katalysatoren werden dabei kaum bzw. nicht verändert. Die Zugabe eines Katalysators beschleunigt bzw. steuert eine Reaktion in die gewünschte Richtung, führt zur Bildung eines Übergangskomplexes (* in Gleichung 3.39) zwischen Edukten und Produkten.



Ist die Konzentration des Katalysators geringer als die Eduktkonzentration c_A so wird der größte Anteil des Katalysators zum Aufbau des Komplexes verbraucht.

Wie im Kapitel 1.1.1 besprochen ist der größte Nachteil einer homogenen Katalyse die Rückgewinnung des eingesetzten Katalysators. Dieser Prozess ist zwar nicht unmöglich, dafür aber sehr kostenintensiv.

Bei der *heterogenen Katalyse* werden Feststoffe als Katalysatoren (z.B. in der Gasreinigung) und Fluide als Reaktanden eingesetzt. Im Allgemeinen basiert die heterogene Katalyse auf der Bindung der aus dem Fluid zu entfernenden Moleküle an der spezifischen Oberfläche des Katalysators. Die Struktur bzw. die Porosität der Katalysatoren sowie ihre Beschaffenheit entscheiden über ihre Funktionalität und Einsetzbarkeit. Tabelle 3.6 stellt die heterogene und homogene Katalyse einander gegenüber.

	Katalyse	
	Homogen	Heterogen
Konzentration	gering	hoch
Selektivität	hoch	gering
Diffusionsprobleme	praktisch nicht vorhanden	vorhanden (stofftransportkontrollierte Reaktionen)
Aktivitätsverlust	durch irreversible Reaktion mit den Produkten, Vergiftung (gezielte Vergiftung von Reduktionskatalysatoren mit Schwefelverbindungen)	mechanische Blockierung der wirksamen Oberfläche, Verkleinerung der aktiven Oberfläche durch Rekristallisationsvorgänge, Vergiftung (Bsp. CO-Adsorption auf Eisenkatalysator)
Modifizierungsmöglichkeiten	hoch	gering
Temperaturbeständigkeit	niedrig	hoch
Katalysatorabtrennung	aufwendig (chem. Zersetzung, Destillation, Extraktion)	Festbett: nicht erforderlich Suspension: Filtration
Katalysatorrückführung	möglich	nicht erforderlich (Festbett) oder leicht möglich (Suspension)
Kosten für Katalysatorverluste	hoch	gering

Tabelle 3.6: Vergleich der homogenen und heterogenen Katalyse

3.3 Grundlagen zur Auslegung eines idealen Batch-Reaktors für homogene Reaktionen

Wie im Kapitel 3.1 beschrieben gibt es eine große Auswahl an Reaktorgrundtypen. Zum Entwurf eines Prozesses muss beachtet werden, welche Prozessführung und welcher Reaktortyp in Abhängigkeit von kinetischen Daten der durchzuführenden Reaktion geeignet sind. In vielen Fällen müssen verschiedene Reaktortypen kombiniert werden, damit der Prozess reibungslos verläuft. In diesem Kapitel wird auf die Berechnungsmethoden eines idealen Batch-Reaktors näher eingegangen.

3.3.1 Rührer

Für unterschiedliche *Mischprozesse* (Tabelle 3.7) werden je nach Aufgabe unterschiedliche *Rührwerkzeuge* (Abbildung 3.6) benötigt:

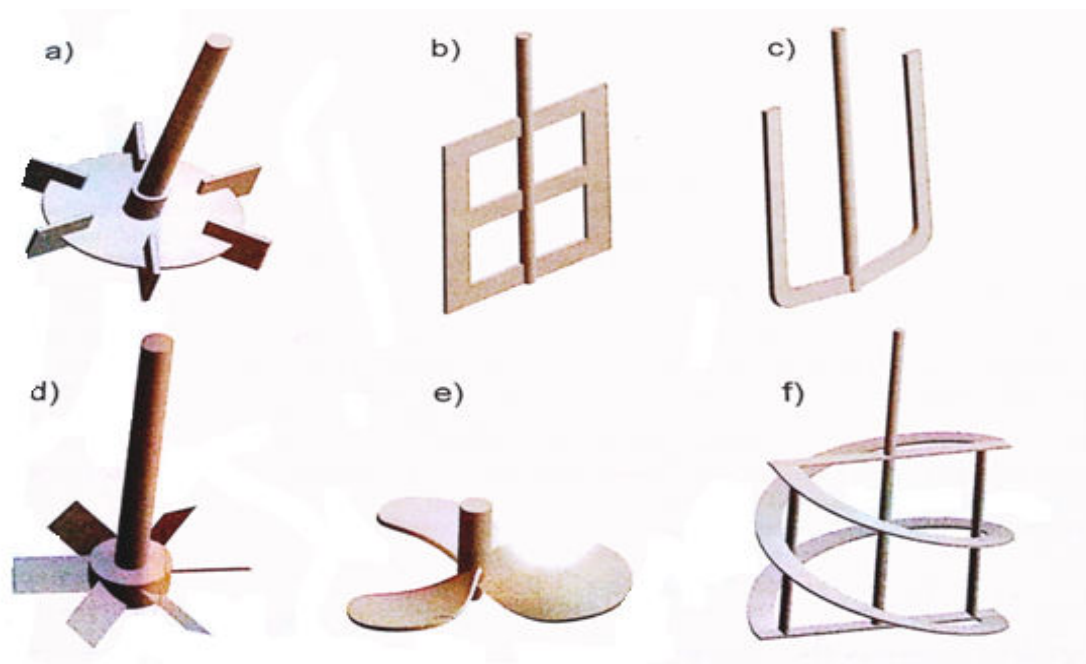


Abbildung 3.6: Häufig eingesetzte Rührertypen in Rührkesseln (2):

- a) Scheibenrührer b) Blattrührer c) Ankerrührer d) Schrägblattrührer
- e) Propellerrührer f) Wendelrührer

Mischprozess	Meistens eingesetzter Rührertyp nach DIN 28 131	Bedeutung
<i>Homogenisieren</i>	Blattrührer Schrägblattrührer Scheibenrührer Propellenrührer Wendelrührer	Vermischen ineinander löslicher Flüssigkeiten (Bsp.: Temperatur-, Konzentrationsausgleich)
<i>Suspendieren</i>	Blattrührer Schrägblattrührer Propellenrührer	homogenes Verteilen eines Feststoffes in einer Flüssigkeit
<i>Emulgieren</i>	Scheibenrührer	Vermischung von nicht lösbarer Flüssigkeit in einer anderen
<i>Begasen</i>	Scheibenrührer	Verteilen von Gasbläschen in einer Flüssigkeit
<i>Wärmetausch</i>	Blattrührer Schrägblattrührer Ankerrührer Scheibenrührer Propellenrührer Wendelrührer	Zu- oder Abfuhr von Wärme zur Verbesserung des Ablaufs eines Prozesses

Tabelle 3.7: Typische Mischprozesse in einem Rührkessel

3.3.2 Bilanzierung eines adiabaten diskontinuierlichen Rührkessels ⁶

Durch das Aufstellen der Bilanz eines allgemeinen Reaktormodells öffnet sich der Weg zur mathematischen Modellierung eines adiabaten Systems. Hier finden Stoff- und Wärmebilanzen aus Kapitel 1.1.1 teilweise ihre Verwendung. Die Diffusion und Wärmeleitung können vernachlässigt werden, da von einem homogenen System ausgegangen wird, in dem die Geschwindigkeit der Leitprozesse durch das Rühren als unendlich groß angenommen werden kann. Der Bilanzraum wird um das Reaktionsvolumen gelegt, wobei die Prozesse in der Reaktionsmischung keine Rolle spielen.

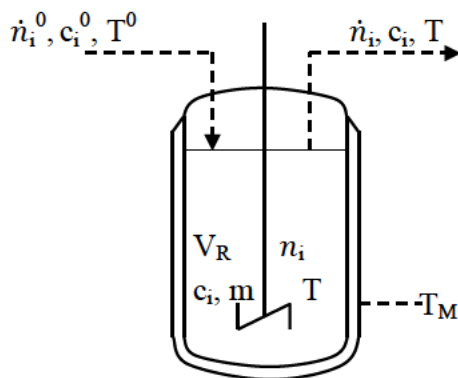


Abbildung 3.7: Allgemeiner Rührkessel

Für die Bilanzierung des in Abbildung 3.7 dargestellten Rührkessels folgt:

Wärmebilanz:

- **Allgemeiner Rührkessel:**

$$\frac{dQ}{dt} = \dot{Q}_R - \dot{Q}_D + \dot{Q}_{0,Konvektion} - \dot{Q}_{Konvektion} \quad (3.35)$$

Geht man von einem volumenbeständigen Reaktor ($\dot{V}_0 = \dot{V}$) sowie konstanter Dichte und Wärmekapazität aus kann die Wärmebilanz zu folgender Form vereinfacht werden:

$$\rho \cdot c_p \frac{dT}{dt} = \sum_{i=1}^N [r_i \cdot (-\Delta H_{Ri})] - \frac{k_D \cdot A_D}{V_R} \cdot (T - T_M) + \underbrace{\frac{\rho \cdot c_p}{\bar{t}} \cdot (T - T_M)}_{Konvektion} \quad (3.36)$$

- **Adiabater diskontinuierlicher Rührkessel:**

Weil bei einem adiabaten Batch-Reaktor kein Wärmeaustausch mit der Umgebung stattfindet und die stattfindenden Wärmeverluste vernachlässigbar

⁶ Alle Formeln wurden aus "Chemische Verfahrenstechnik" (2) entweder ganz übernommen oder zwecks des Themas abgeleitet.

klein sind kann angenommen werden, dass der Wärmedurchgang und die Konvektion null sind ($\dot{Q}_D = \Delta\dot{Q}_{Konvektion} = 0$). Für die Wärmebilanz mit gemittelter Wärmekapazität \bar{c}_p bedeutet das:

$$\frac{dQ}{dt} = \dot{Q}_R \quad \Rightarrow \quad \frac{m \cdot \bar{c}_p \cdot dT}{dt} = \sum_{i=1}^N r_i \cdot (-\Delta H_{Ri}) \quad (3.37)$$

3.3.3 Grundlagen zur Berechnung von Wärmeübertragern⁷

Die Wärme in einem Wärmetauscher wird von einem Stoffstrom an einen anderen übertragen. Ein Beispiel für einen Wärmetauscher befindet sich in Abbildung 3.8.

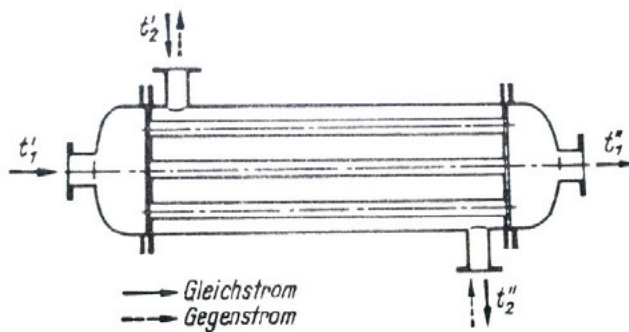


Abbildung 3.8: Rohrstrahl-Wärmeübertrager (8)

Dieses Kapitel beinhaltet die Grundlagen zur Auslegung von *indirekten Wärmeübertragern* (Trennung von zwei bewegten Medien durch eine wärmeleitende Wand), d. h. Berechnung ihrer Abmessungen bei vorgegebenen Temperaturen.

Es gibt drei Arten der Wärmeübertragung, bei der die vorhandenen Stoffströme wie folgt zueinander fließen (Abbildung 3.9):

- a) Gleichstrom
- b) Gegenstrom
- c) Kreuzstrom

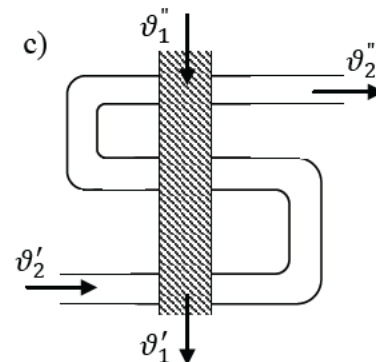
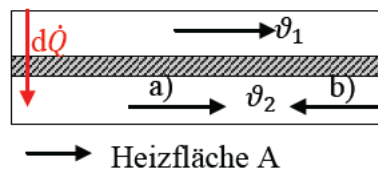


Abbildung 3.9: Arten der indirekten Wärmeübertragung

⁷ Formeln wurden teilweise aus „Wärmeübertragung“ (20) entweder ganz übernommen oder zwecks des Themas abgeleitet.

Auf der einen Seite strömt das Medium mit der höheren Temperatur ϑ_1 und auf der anderen Seite das Medium mit der niedrigeren Temperatur ϑ_2 . ϑ' bezeichnet die Anfangstemperatur und ϑ'' die Temperatur am Ausgang des Wärmeübertragers.

Je nach Aggregatzustand des Heiz- bzw. des zu erheizenden Mediums und der Strömungsführung im Wärmeübertrager stellen sich verschiedene Temperaturverläufe ein. Die Temperaturunterschiede der beiden Medien werden dadurch beeinflusst. Allgemein für die Gleichstrom- und Gegenstrom-Wärmeübertrager können die Temperaturverläufe wie in der Abbildung 3.10 dargestellt werden.

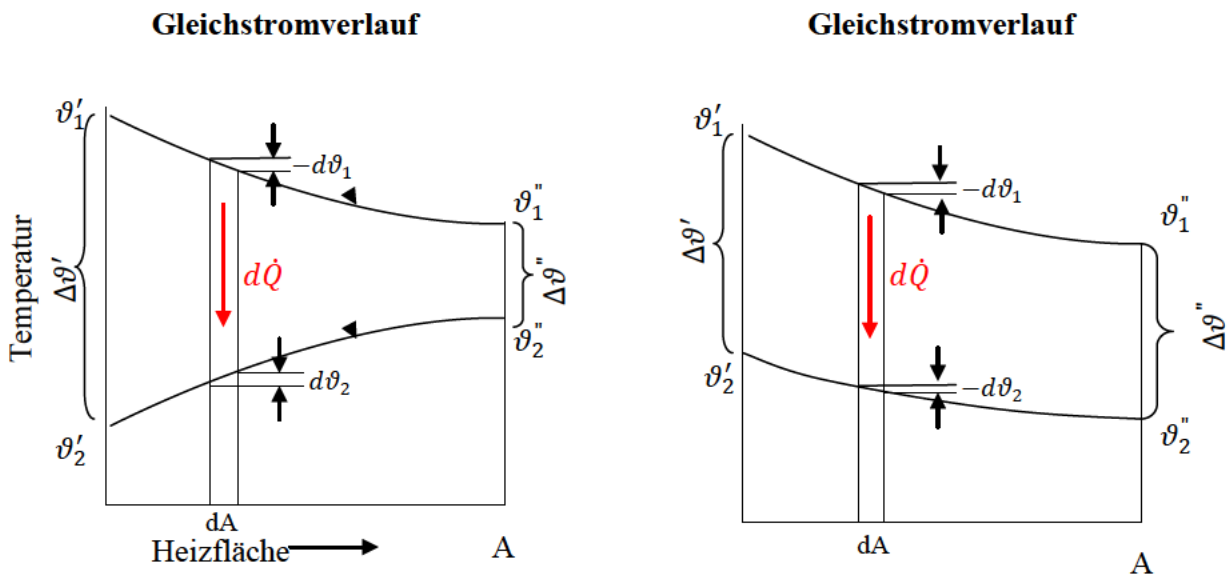


Abbildung 3.10: Temperaturverlauf in einem Wärmeübertrager

Die Heiz- oder Kühlfläche, die für die Wärmeübertragung benötigt wird, sieht wie folgt aus:

$$A = \frac{\dot{Q}}{k \cdot \Delta\vartheta_m} \tag{3.38}$$

Die Fläche lässt sich durch das Verhältnis des Wärmestroms zu der Multiplikation des Wärmedurchgangskoeffizienten k (siehe Kapitel 3.2.4) und der gemittelten Temperaturdifferenz ausrechnen. Der Wärmedurchgangskoeffizient nimmt folgende Form an:

$$k = \left(\frac{1}{\alpha_a} + \frac{d_{i,a}}{\lambda_R} \cdot \ln \frac{d_{i,a}}{d_{i,i}} + \frac{d_{i,a}}{d_{i,i} \cdot \alpha_i} \right)^{-1} \tag{3.39}$$

Zur Bestimmung von $\Delta\vartheta_m$ [K] sind die Mittelwerte der Temperaturdifferenzen zwischen den beiden Fluiden am Eintritt und Austritt des Wärmeübertragers notwendig, um daraus das logarithmische Mittel zu bilden:

$$\Delta\vartheta_m = \frac{(\vartheta'_1 - \vartheta'_2) - (\vartheta''_1 - \vartheta''_2)}{\ln\left(\frac{(\vartheta'_1 - \vartheta'_2)}{(\vartheta''_1 - \vartheta''_2)}\right)} \quad (3.40)$$

Sind die Temperaturdifferenzen am Ein- und Austritt des Wärmetauschers fast gleich kann die Gleichung 3.40 vereinfacht werden:

$$\Delta\vartheta_m = \frac{\Delta\vartheta'_{12} - \Delta\vartheta''_{12}}{2} \quad (3.41)$$

Bei vorgegebenen Betriebsbedingungen und bei gleichem k -Wert benötigt der Gegenstrom die kleinste, der Gleichstrom die größte Wärmeübertragungsfläche. Die Gleichung 3.40 gilt unter der Annahme eines konstanten Wärmedurchgangskoeffizienten, konstanter Durchflussgeschwindigkeit, Vernachlässigung der Wärmeverluste und linearer Abhängigkeit der Enthalpie zur Temperatur. Die Fläche der Wärmeübertragung kann durch das Einführen von Trennwänden, d.h. durch die Vergrößerung der Anzahl der Durchgänge in einem Wärmeübertrager, erhöht werden.

Aus der errechneten Fläche A des Wärmeübertragers kann die Länge (Gleichung 3.42) und die charakteristische Länge L_C (Rohrinnendurchmesser – Gleichung 3.43) der von Fluiden durchströmten Rohrleitungen berechnet werden.

$$l = \frac{A}{n \cdot \pi \cdot d_a} \quad (3.42)$$

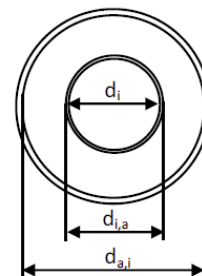
mit: n – Anzahl der Rohre im Wärmetauscher

d_a – Rohraußendurchmesser

$$L_C = 4 \cdot \frac{\text{angeströmte Fläche}}{\text{benetzter Umfang in Strömungsrichtung}} = 4 \cdot \frac{A}{U} \quad (3.43)$$

=> für einfache Rohre: $L_C = d_i$

für Doppelrohre: $L_C = d_{a,i} - d_{i,a}$



Für die allgemeine Bilanzierung des Gleichstrom- oder Gegenstrom-Wärmetauschers gilt:

$$\dot{m}_1 \cdot c_{P1} \cdot \vartheta'_1 + \dot{m}_2 \cdot c_{P2} \cdot \vartheta'_2 = \dot{m}_1 \cdot c_{P1} \cdot \vartheta''_1 + \dot{m}_2 \cdot c_{P2} \cdot \vartheta''_2 \quad (3.44)$$

Für die Realisierung des Projekts wird ein einfacher Gegenstrom-Wärmeübertrager mit einem Durchgang benötigt. Aus diesem Grund werden Kreuzstrom-Wärmetauscher in dieser Arbeit nicht weiter erörtert.

3.4 Regler und ihre Anwendung

In der chemischen Verfahrenstechnik spielt Prozessregelung (Bsp.: Druck- oder Füllstandregelung) eine große Rolle. In diesem Kapitel werden die für die behandelte Aufgabe wichtigsten Begriffe und ihre Bedeutung beschrieben. Die detailliertere Behandlung des Themas ist nur bei einer Projektfortsetzung notwendig und kann der im Literaturverzeichnis aufgeführten Fachliteratur entnommen werden.

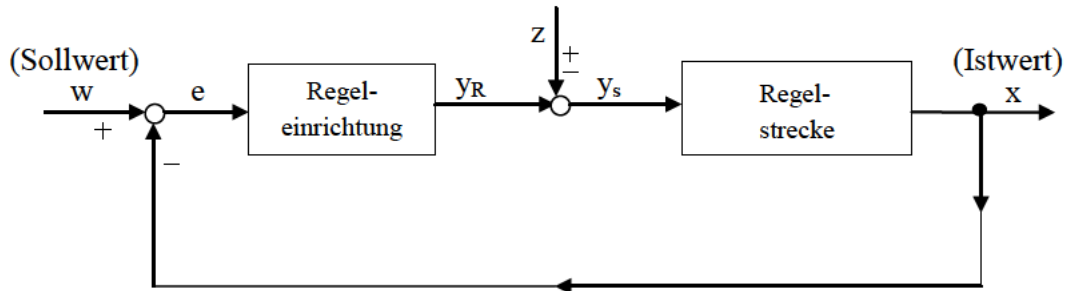


Abbildung 3.11: Allgemeiner Wirkungsplan eines Regelkreises (9)

Bezeichnungen:

x	die Regelgröße (Istwert)	y	die Stellgröße
w	die Führungsgröße (Sollwert)	z	die Störgröße
e	die Regeldifferenz		

Die Abbildung 3.11 stellt einen allgemeinen Regelkreis dar, der aus einer Regeleinrichtung und einer Regelstrecke besteht.

Die Aufgabe eines Reglers ist es den Istwert an den Sollwert anzupassen (Regeldifferenz e möglichst klein) und das möglichst schnell und ohne Schwankungen.

„Der *Regler* führt den Vergleich zwischen der Regelgröße und Führungsgröße durch und bildet in Abhängigkeit von der Regeldifferenz eine Stellgröße.“ (10) (Abbildung 3.12)

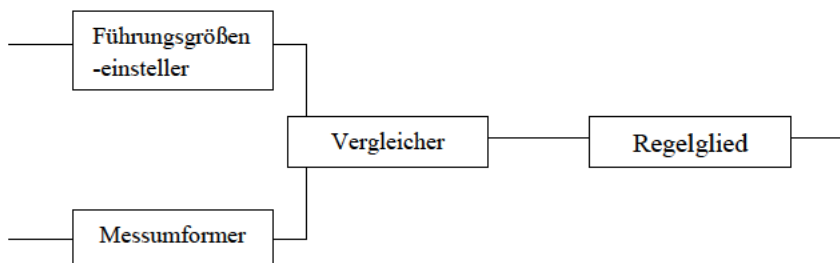


Abbildung 3.12: Funktionsblöcke eines Reglers (14)

Es wird zwischen unstetigen und stetigen Reglern unterschieden.

Unstetige Regler schalten das Ausgangssignal ein und aus, d.h. ein Prozess wird in Schritten durchgeführt. Die können weiter in Zweipunkt- oder Dreipunktregler aufgeteilt werden. Wegen ihrer großen Schwankungsbreite sind sie nicht geeignet für Prozesse, in denen das genaue Regeln eine große Rolle spielt.

Bei *stetigen Reglern* ist das Ausgangssignal permanent. Je nach Präzision in der Erreichung des Sollwertes und Reaktion auf die Änderungen in der Strecke können die stetigen Regler in bestimmte Grundreglertypen unterschieden werden. Diese Grundfunktionstypen treten in der Praxis als Regler entweder in reiner Form oder als Kombination auf, da sie zu unterschiedlichen Zeiten auf die Abweichung reagieren:

- **Proportionalregler (P-Regler)**

Der P-Regler wirkt gegen momentan vorhandene Regeldifferenz, der Nachteil ist die dauerhafte Abweichung durch das nicht mögliche Ausregeln der Störung der Regelstrecke.

Beispiel: Füllstandregelung

- **Integralregler (I-Regler)**

Der I-Regler zunehmend über längere Zeit gegen die vorhandene Regeldifferenz. Zur exakten Erreichung der Führungsgröße neigt er zu Schwingungen. (Bsp.: Druck, Durchfluss)

- **Differentialregler (D-Regler)**

Der D-Regler wirkt gegen Änderungstendenzen von der Regeldifferenz.

4 Experimenteller Aufbau, Versuchsauswertung und Diskussion

Um die Auslegung des adiabaten Reaktors zu ermöglichen müssen die Prozessbedingungen konkretisiert werden. Dieses Kapitel liefert die notwendigen Informationen über Temperaturverlauf und Wärmeentwicklung der chemischen Reaktion im Rührkessel, dank derer die Frage nach dem notwendigen Temperaturanstieg im Reaktormantel beantwortet wird. Es stellt eine Hilfe bei der Auslegung eines Wärmetauschers sowie Lösung der regelungstechnischen Aufgabe bei einem Thermostateinsatz dar. Eine genauere Beschreibung des Einsatzes von Thermostat und Wärmetauscher im gesamten Prozess befindet sich im Kapitel 5. Zur endgültigen Darstellung der Ergebnisse sind Vorversuche notwendig, die im Vorfeld im Labor durchgeführt wurden (Kapitel 4.3). Dazu wurde ein Versuchstand entwickelt (Kapitel 4.2), der bis zur Projektrealisierung als Grundlage zur Durchführung des Versuchs „Adiabate Reaktionsführung“ im verfahrenstechnischen Praktikum von Studenten benutzt wird. Eine Anleitung mit geeigneten Aufgaben zum Thema „Adiabate Reaktionsführung“ sowie „Zerfall von Wasserstoffperoxid“ wurden entwickelt und an die Laborleitung der Hochschule für Angewandte Wissenschaften weitergeleitet.

4.1 Reaktionsmechanismus der katalytischen Zersetzung von H_2O_2

Bei reinem, wasserfreiem Wasserstoffperoxid handelt es sich um eine farb- und geruchlose sirupartige schwach saure Flüssigkeit, mit Wasser in allen Mengenverhältnissen mischbar und meistens als 30%ige Lösung im Handel erhältlich. Diese Lösung wird als Perhydrol bezeichnet. Das H_2O_2 hat die Strukturformel $\text{H} - \overline{\text{O}} - \overline{\text{O}} - \text{H}$ (Abbildung 4.1)

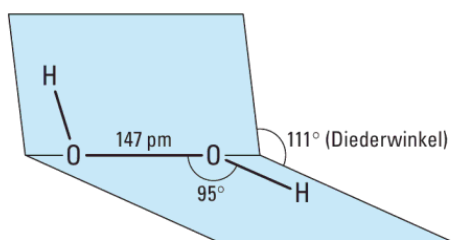
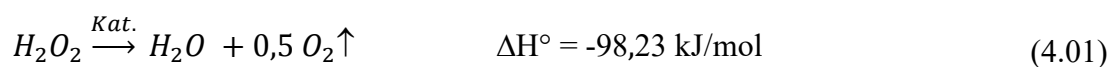


Abbildung 4.1: Struktur von Wasserstoffperoxid (11)

Die Peroxidbindung (O-O-Bindung) besitzt eine geringe Bindungsenergie, das Molekül ist daher metastabil und strebt den Zerfall an. Die Flüssigkeit zersetzt sich beim Erwärmen oder in der Gegenwart eines Katalysators (Gleichung 4.01) explosionsartig.



Die Gefahrensätze zu den an der Reaktion beteiligten Stoffen können im letzten Kapitel „Gefahrensätze“ nachgelesen werden.

Bei Raumtemperatur und ohne Einsatz eines Katalysators ist die Zerfallsgeschwindigkeit sehr gering, obwohl Wasserstoffperoxid beim Einfluss von Licht, Schwermetallen, Alkalien und Wärme zur spontanen Zersetzung neigt. Um diesen Zerfall während der Aufbewahrung zu verzögern werden der wässrigen Lösung geringe Mengen an Stabilisatoren zugegeben.

Das Wasserstoffperoxid ist ein starkes Oxidationsmittel und dient hauptsächlich in der Textilbranche als Bleichmittel. Als 3-8%ige Lösung wird es für kosmetische und medizinische Zwecke verwendet, darunter Kosmetika und Haarbleichmittel, Reinigungs- und Desinfektionsmittel. Es wird auch als Bestandteil von Waschmitteln benutzt. H_2O_2 ist auch ein wichtiger Bestandteil der Trinkwasseraufbereitung, bei der Voroxidation organischer Inhaltsstoffe und zur Entfernung von Eisen und Mangan. In der chemischen Industrie wird Wasserstoffperoxid zur Synthese von organischen Peroxiden und Epoxyverbindungen verwendet. Durch die kontrollierte Energiefreisetzung findet Wasserstoffperoxid seine Anwendung auch im militärischen Bereich (Bsp.: Raketenantrieb).

Als Katalysator für den Zerfall von Wasserstoffperoxid können verschiedene Stoffe verwendet werden, u.a. Platin, Braunstein (MnO_2), Fe^{3+} , I, OH^- . Staub kann auch zum Zerfall von H_2O_2 führen. Bei der Reaktionsdurchführung muss unbedingt auf die Menge des Katalysators geachtet werden, weil eine zu große Menge zu einer Explosion führen kann.

Zur Durchführung der Versuche im Labor wurde Eisen(III)-Chlorid als Katalysator verwendet. Der daraus resultierende Reaktionsmechanismus wird in Abbildung 4.2 dargestellt.

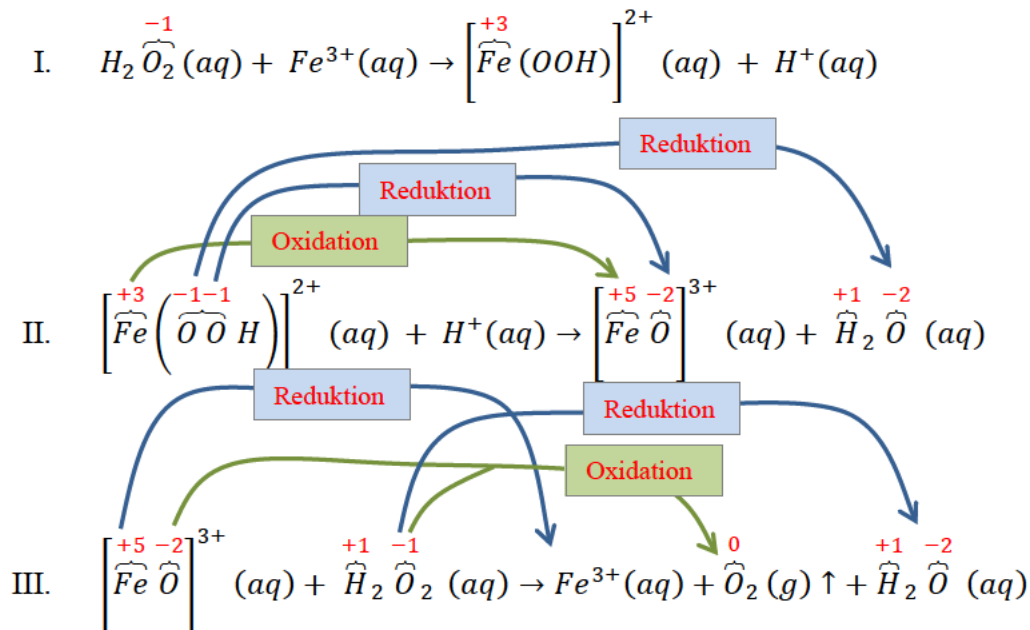


Abbildung 4.2: Zerfall von H_2O_2 unter Einfluss des Eisen(III)-Katalysators

Die Reaktion ist stark exotherm und irreversibel. Der Katalysator bleibt nach der Reaktion unverbraucht und kann erneut eingreifen (Abbildung 4.2, Schritt III). Der Reaktionsverlauf weist auf das Vorliegen von Eisen-Sauerstoffkomplexen hin. Dazu kommt ein Oxidationszahlwechsel des Eisens von III auf V. Der Eisen-Katalysator nimmt solange an der Reaktion teil, bis das letzte Sauerstoff-Molekül gebildet ist. Eine starke Wärmeentwicklung während der Reaktion beschleunigt die Molekülbewegung und somit die Reaktionsgeschwindigkeit.

Die Zerfallsreaktion ist eine homogene Katalyse durch Fe^{3+} -Ionen, verläuft irreversibel, nach 1. Ordnung und wird unter adiabaten Bedingungen durchgeführt.

4.2 Entwicklung eines geeigneten Versuchstandes

Bevor ein ideal adiabater Prozess entworfen werden kann müssen die kinetischen Daten der exothermen Reaktion gesammelt und ausgewertet werden. Dazu wurde ein vereinfachtes Prozessschema (Abbildung 4.3) entwickelt und im Labor aufgebaut.

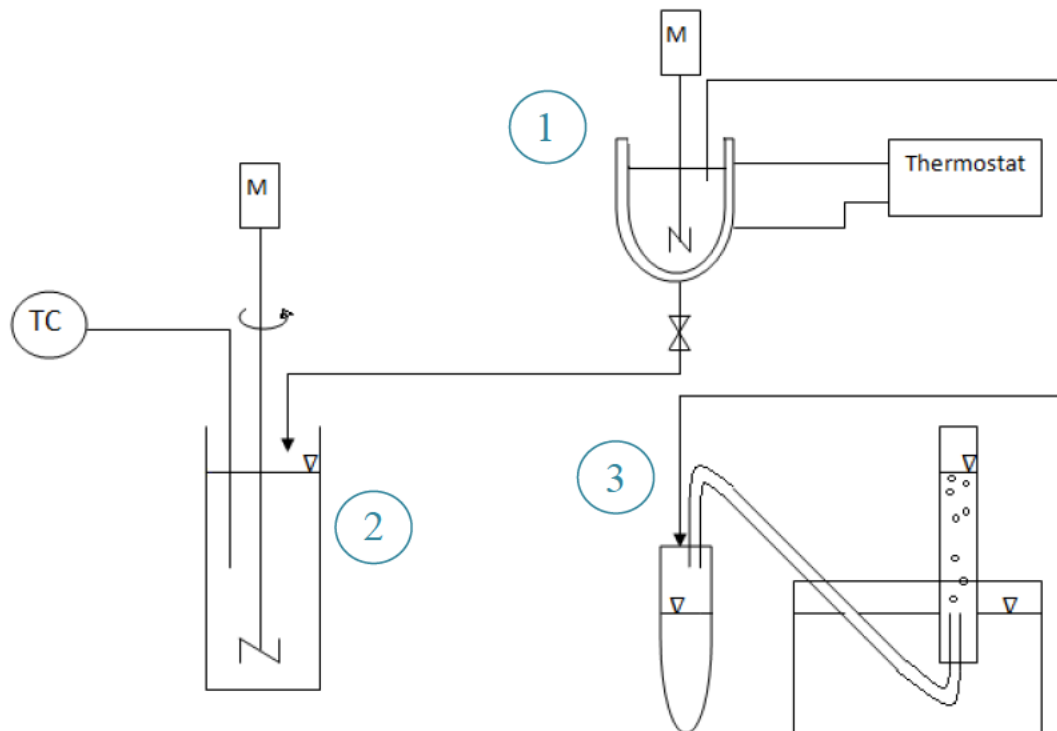


Abbildung 4.3: Verfahrensfliessbild der adiabaten Reaktionsführung mit:

1. Vorwärmer
2. Hauptreaktor / Dewar-Gefäß
3. Apparatur zur Sauerstoffmessung

Die Wasserstoffperoxid-Lösung wird in einem Reaktor (Abbildung 4.3/1) unter Rühren auf die Starttemperatur vorgewärmt. Der Rührer sorgt für die homogene Temperaturverteilung im Kessel. Es wird eine Probe (ml-Bereich) entnommen und in das Reagenzglas aus Abbildung 4.3/3 eingefüllt. Das Reagenzglas ist mit einem Gummi-Stopfen mit einer Öffnung verschlossen, durch die ein Kunststoffröhrchen als Verbindungsstück zum mit Wasser gefüllten Messkolben führt. Der Rest der Lösung wird aus dem Vorwärmer in den Hauptreaktor (Abbildung 4.3/2) über ein Ventil abgelassen, in dem später die Zerfallsreaktion stattfinden soll. Anschließend werden die entsprechenden Katalysator-Mengen in das Reagenzglas und in den Hauptreaktor hineingefüllt. Der Hauptreaktor wird mit einem Polystyrolschaumstoff-Deckel zugedeckt, um die Wärmeverluste im Reaktor zu minimieren. Die Hauptreaktion findet unter Rühren statt, das für eine homogene Verteilung der Wärme und der Reaktanden sorgt.

Abbildung 4.4 stellt den Aufbau der Versuchsanlage im Labor dar. Der Aufbau fand aus Sicherheitsgründen unter einer Abzugsanlage statt (siehe Gefahrensätze).

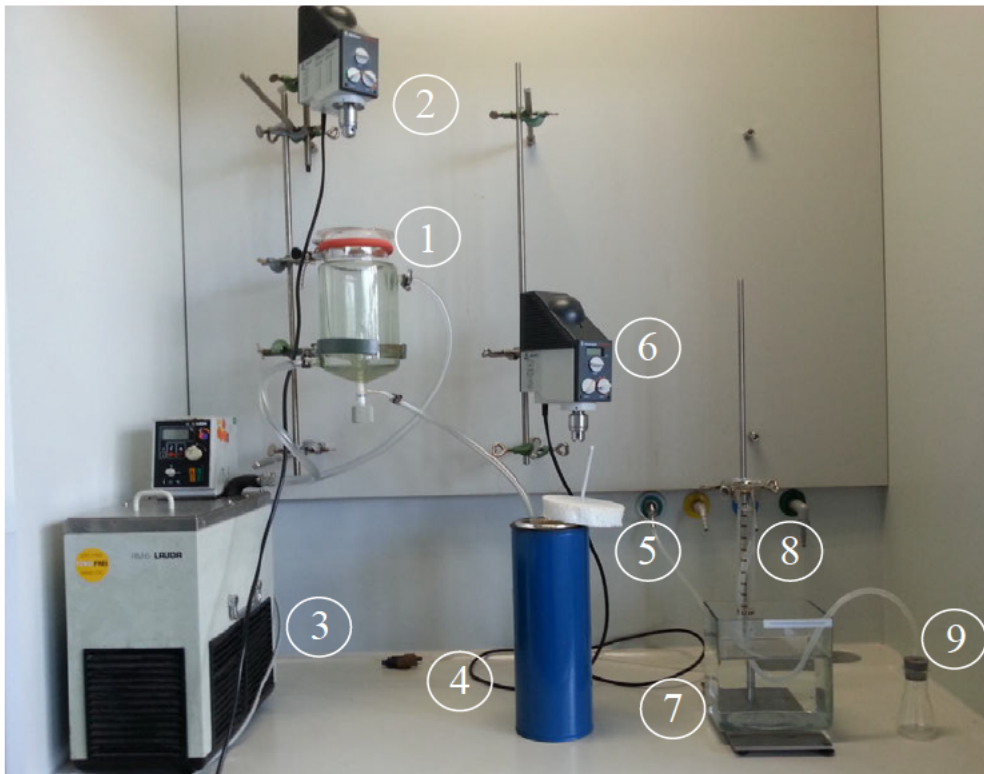


Abbildung 4.4: Aufbau der Labor-Apparatur

Der Vorwärmer besteht aus einem doppelwandigen Rührkessel aus Borosilikatglas (Abbildung 4.4/1) und einem Rührwerk der Marke Heidolph RZR 2021 (Abbildung 4.4/2). Der Rührkessel ist an einen Thermostat der Marke Julabo F25 (Abbildung 4.4/3) mit 2KW Leistung angeschlossen und über ein Kunststoffrohr und Ablassventil mit dem Hauptreaktor verbunden. Bei dem Hauptreaktor (Abbildung 4.4/4) handelt es sich um ein Dewar-Gefäß mit einem Polystyrolschaumstoff-Deckel (Abbildung 4.4/5) sowie einem Rührwerk der Marke Heidolph RZR 2021 (Abbildung 4.4/6). An beiden Rührwerken werden einfache Blattrührer angebracht, deren Leistung reicht für die 100%ige Durchmischung teilnehmender Reaktanden aus. Die Apparatur zur Sauerstoffmessung besteht aus einem Glasbehälter (Abbildung 4.4/7), der mit einem 250ml-Messkolben (Abbildung 4.4/8) verbunden ist. Der Messkolben ersetzt das Reagenzglas aus Abbildung 4.3/3. Der Messkolben ist über ein Kunststoffrohr mit einem Erlenmeyerkolben (Abbildung 4.4/9) verbunden, in dem die Reaktion zur Sauerstoffmessung stattfindet.

Die Apparatur zur Sauerstoffmessung dient nur dem Lernzweck der Studenten, die maximal erreichbare theoretische Sauerstoffmenge mit dem reellen Wert im Kleinversuch zu vergleichen. Der Hauptreaktor arbeitet unter Umgebungsdruck, der entstandene Sauerstoff entweicht. Das während der Zerfallsreaktion entstehende Sauerstoffvolumen wäre bei 500ml einer verdünnten H_2O_2 -Lösung zu groß für einen Reaktor, der für keine großen Drucke geeignet ist. Es würden 12 l Sauerstoff bei 500ml 6%igen Wasserstoffperoxid entstehen (Berechnung siehe Anhang 2). Es ist zwar ein maximaler Wert, der aber zum größten Teil im Reaktionsverlauf umgesetzt wird. Die Sauerstoffmessung ist für die Lösung des Problems der Abschlussarbeit irrelevant und wird in der Auswertung der Versuchsdaten nicht angesprochen.

4.3 Versuchsdurchführung, Ergebnisse und Diskussion

Es wurden drei Fälle des Zerfallsprozesses untersucht:

- Der Einfluss der Anfangstemperatur der Lösung
- Der Einfluss der H_2O_2 -Anfangskonzentration
- Der Einfluss der Katalysatorkonzentration (FeCl_3)

auf den Reaktionsverlauf und somit auf die Energieentwicklung, Reaktionsgeschwindigkeit und Zeit.

Es wurden jeweils 500ml H_2O_2 -Lösung und 5ml FeCl_3 mit der entsprechenden Konzentration für jeden Versuch verwendet. Die im Handel erhältlichen 15%iges Eisen(III)-Chlorid und 30%iges Wasserstoffperoxid wurden zu diesem Zweck verdünnt angewendet. Die Rührergeschwindigkeit war stetig auf 280 U/min eingestellt. Die Beispielrechnungen der in Diagrammen dargestellten Daten befinden sich im Anhang 3.

4.3.1 Starttemperaturabhängigkeit der Zerfallsreaktion

Im ersten Versuch wurde die Temperaturabhängigkeit der Zerfallsreaktion untersucht. Dazu wurden 500ml 6%iges Wasserstoffperoxid durch 5ml Eisen(III)-Chlorid mit der Konzentration von 0,5 mol/l katalysiert. Die Wasserstoffperoxid-Lösung wurde vor dem Start der Reaktion auf die Starttemperatur vorgewärmt bzw. runtergekühlt. Der Katalysator wurde unter Umgebungsbedingungen hinzugefügt, da die geringe Menge nur vernachlässigbar kleinen Einfluss auf die Starttemperatur der gesamten Lösung gehabt hätte. Der Temperaturanstieg wurde in ca. 2min-Abständen notiert, bis der Temperaturabfall zu beobachten war. Die genauere tabellarische Auflistung der Ergebnisse befindet sich im Anhang 4.

Nach Gleichung 3.20 (Seite 14) beträgt die maximale adiabate Temperaturdifferenz bei 100%igem Umsatz $\Delta T_{\text{ad}} = 41,4^\circ\text{C}$. Sie gilt für jede Starttemperatur und ist abhängig von der Anfangskonzentration der Edukte. Die Variation der Starttemperatur hat Einfluss auf die Reaktionsdauer (Abbildung 4.5) sowie die Reaktionsgeschwindigkeit (Abbildung 4.7).

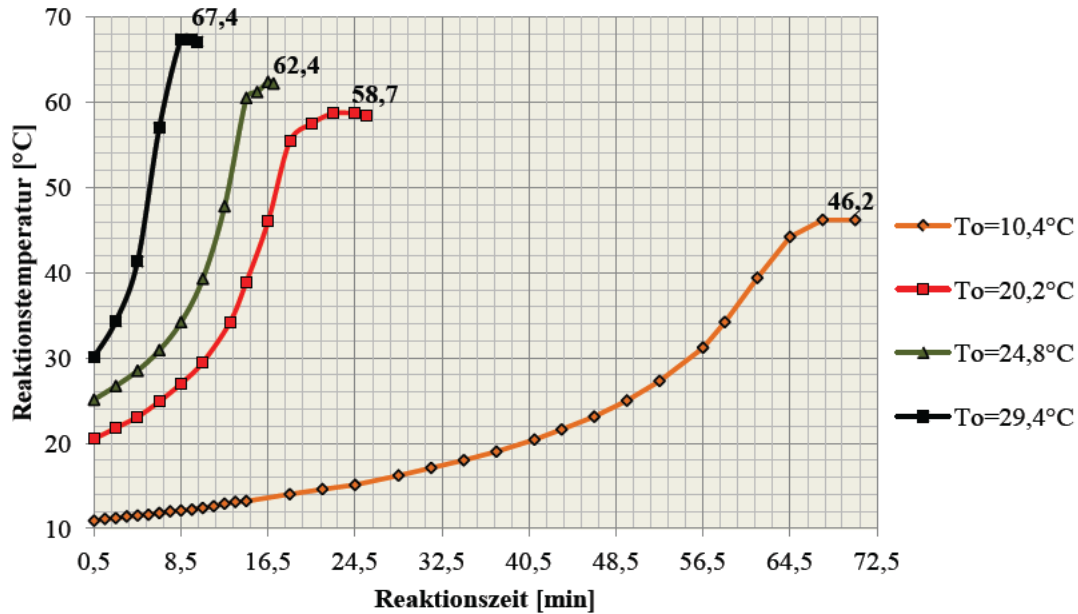


Abbildung 4.5: Einfluss der Temperatur auf die Reaktionsdauer.

Je höher die Starttemperatur der Zerfallsreaktion, desto kürzer ist ihre Dauer. Bei ca. 10°C Starttemperatur dauert die Reaktion bis zu 70 Minuten und verkürzt sich mit steigender Starttemperatur, bei ca. 30°C auf 10 Minuten.

Die tatsächliche maximale Temperatur unterscheidet sich von der theoretischen (ΔT_{ad}) um 3-5°C. Somit ergibt sich eine Abweichung zwischen dem theoretischen 100%igen Umsatz und dem tatsächlich ermittelten Umsatz (Abbildung 4.6).

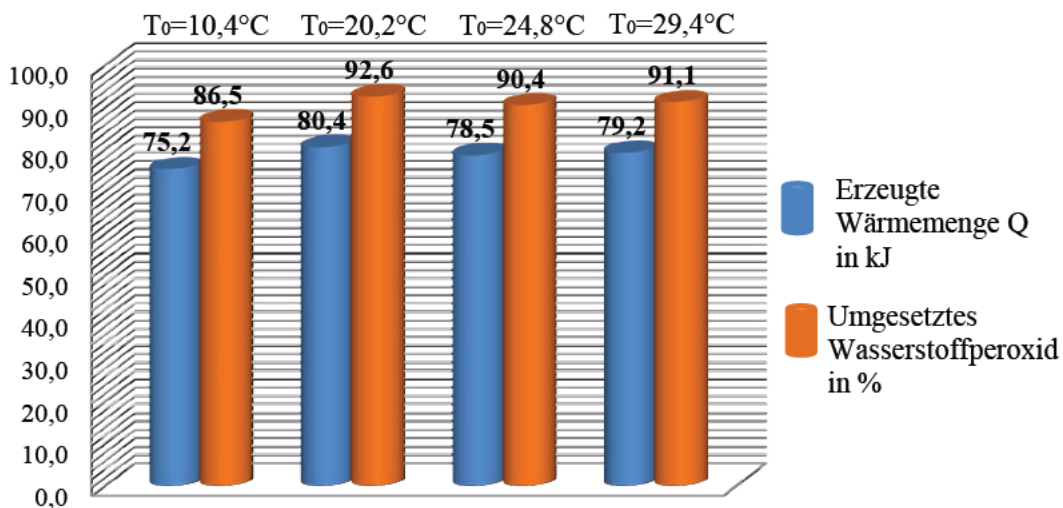


Abbildung 4.6: Wärmemenge Q und Umsatz U in Abhängigkeit von der Starttemp.

Die Wärmeentwicklung wurde nach Gleichung 3.13 (Seite 13) und der Umsatz nach Gleichung 3.19 (Seite 14) berechnet. Die während der Reaktion erzeugte Wärme sowie der Umsatz bleiben anfangstemperaturunabhängig. Die Wärmewerte variieren im 5kJ-Bereich. Geht man von einem 100%igen Umsatz aus liegt die Abweichung der

erreichten Wärmemenge und der Temperatur höchstwahrscheinlich an der entweichenden Wärme zwischen Polystyrol-Deckel und dem Reaktor.

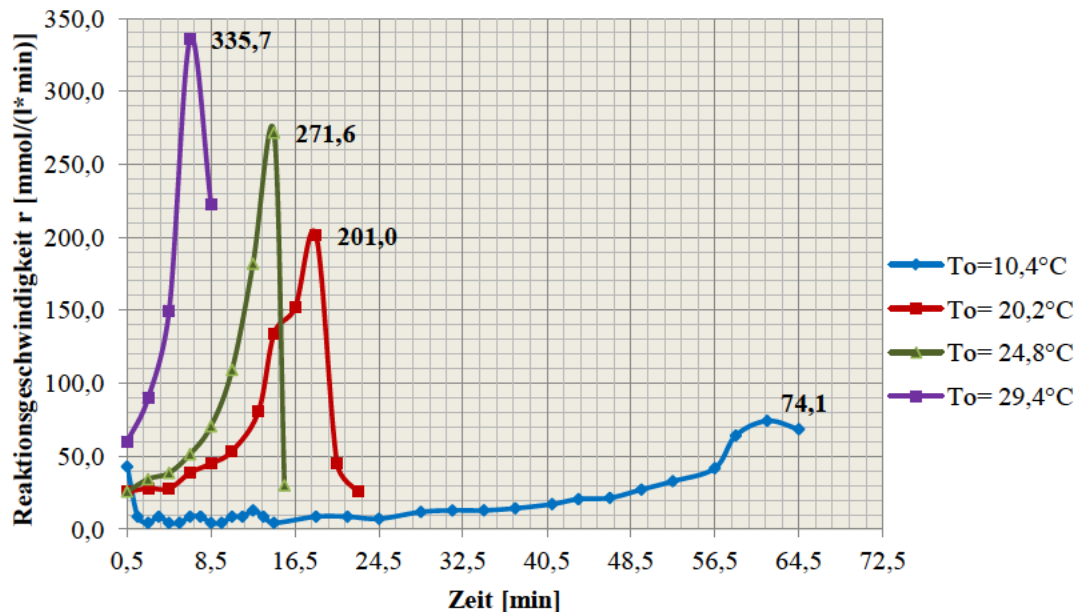


Abbildung 4.7: Einfluss der Starttemperatur auf die Reaktionsgeschwindigkeit

Die aus den Versuchsdaten nach Gleichung 3.17 (Seite 13) errechnete Reaktionsgeschwindigkeit ist in Abbildung 4.7 dargestellt. Sie nimmt mit steigender Starttemperatur zu.

4.3.2 Der Einfluss der H_2O_2 -Anfangskonzentration auf den Reaktionsverlauf

Im zweiten Versuch wurde der Einfluss der Wasserstoffperoxid-Anfangskonzentration auf den Reaktionsverlauf untersucht. Dazu wurden 500ml 3%, 5% und 7%iges Wasserstoffperoxid durch 5ml Eisen(III)-Chlorid mit der Konzentration von 0,5 mol/l katalysiert. Die Wasserstoffperoxid-Lösung wurde vor dem Start der Reaktion im Vorwärmer auf ca. 20°C Starttemperatur gebracht. Der Temperaturanstieg wurde in ca. 2min-Abständen notiert, bis der Temperaturabfall zu beobachten war. Die genauere tabellarische Auflistung der Ergebnisse befindet sich im Anhang 5.

Nach Gleichung 3.20 (Seite 14) beträgt die maximale adiabate Temperaturdifferenz bei 100%igem Umsatz für 3%- H_2O_2 $\Delta T_{ad} = 20,6^\circ C$ und unterscheidet sich von der maximal erreichten um 1,1°C. Für 5%- H_2O_2 beträgt $\Delta T_{ad} = 34,4^\circ C$ und unterscheidet sich von der maximal erreichten Temperaturdifferenz um 2,9°C und für 7%- H_2O_2 beträgt $\Delta T_{ad} = 48,2^\circ C$ und unterscheidet sich von der maximal erreichten Temperaturdifferenz um 4,3°C. Die Variation der H_2O_2 -Anfangskonzentration hat Einfluss auf die Reaktionsdauer (Abbildung 4.8), maximale Reaktionstemperatur (Abbildung 4.9), erzeugte Wärmemenge sowie die Reaktionsgeschwindigkeit (Abbildung 4.10).

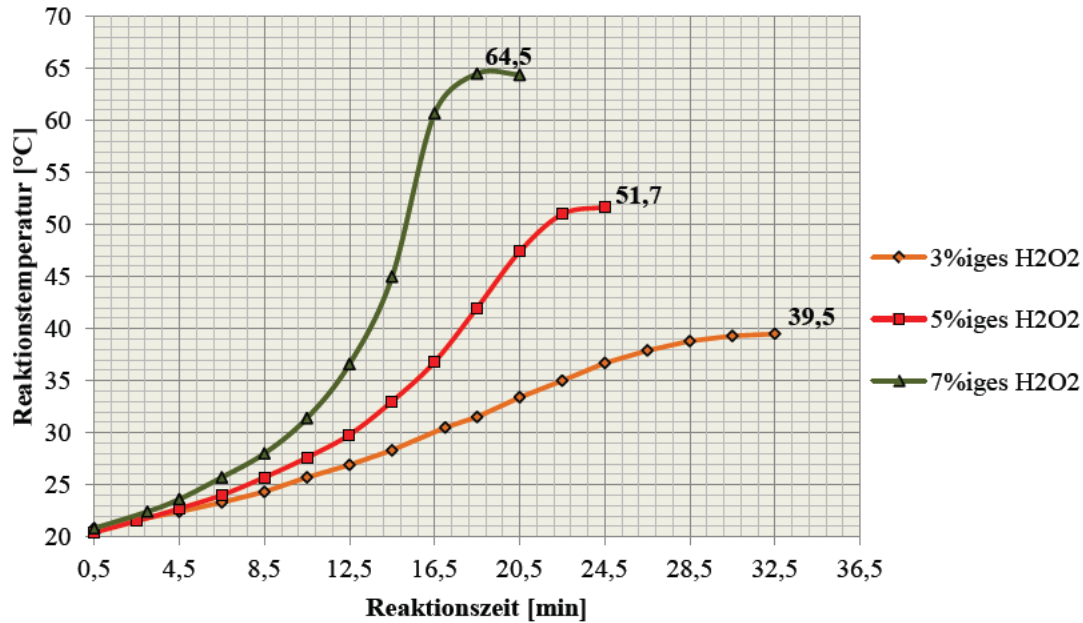


Abbildung 4.8: Einfluss der H₂O₂-Konz. auf die Reaktionsdauer und max. Temperatur.

Je höher die H₂O₂-Anfangskonzentration der Zerfallsreaktion, desto kürzer ist ihre Dauer und höher ihre maximal erreichte Temperatur. Die Reaktionsdauer verkürzt sich von ca. 33 Minuten bei 3%igem H₂O₂ bis auf 20 Minuten bei 7%iger Wasserstoffperoxid-Lösung. Die maximal erreichte Temperatur steigt von 39,5°C bis auf 64,5°C.

Die tatsächliche maximale Temperatur unterscheidet sich von der theoretischen (ΔT_{ad}). Somit ergibt sich eine Abweichung zwischen dem theoretischen 100%igen Umsatz und dem tatsächlich ermittelten Umsatz (Abbildung 4.9).

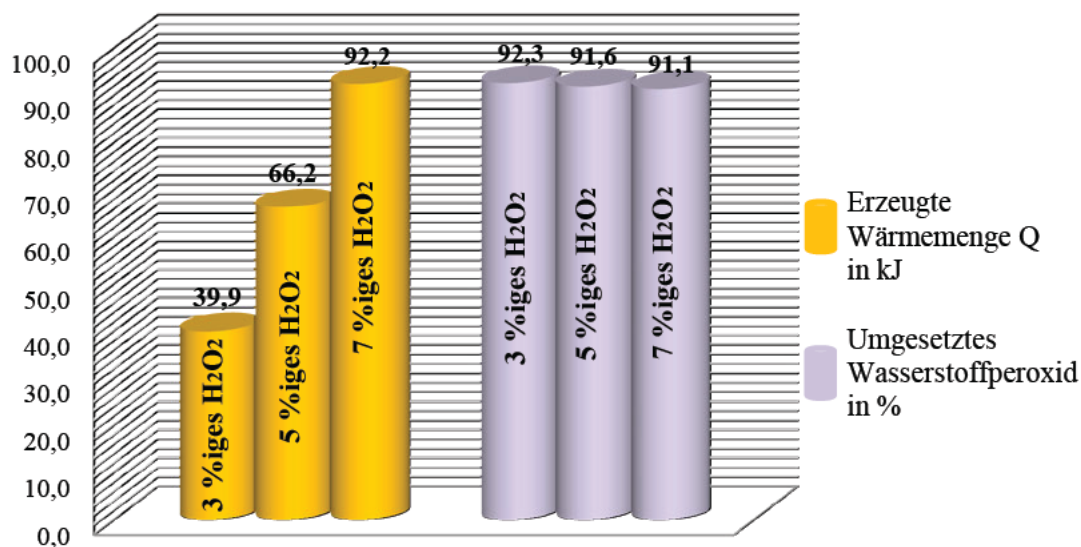


Abbildung 4.9: Wärmemenge Q und Umsatz U in Abhängigkeit von der H₂O₂-Anfangskonzentration.

Die Wärmeentwicklung wurde nach Gleichung 3.13 (Seite 13) und der Umsatz nach Gleichung 3.19 (Seite 14) berechnet. Im Vergleich zu der erzeugten Wärme bleibt der

Umsatz unabhängig von der H_2O_2 -Anfangskonzentration und liegt bei ca. 92%. Geht man vom 100%igem Umsatz aus liegt die Abweichung der erreichten Wärmemenge und der Temperatur höchstwahrscheinlich an der entweichenden Wärme zwischen Polystyrol-Deckel und dem Reaktor, was darauf deutet, dass die aufgebaute Anlage nicht 100%ig adiabatisch ist. Die erzeugte Wärme steigt mit der größer werdenden H_2O_2 -Anfangskonzentration von 39,9 kJ auf 92,2 kJ.

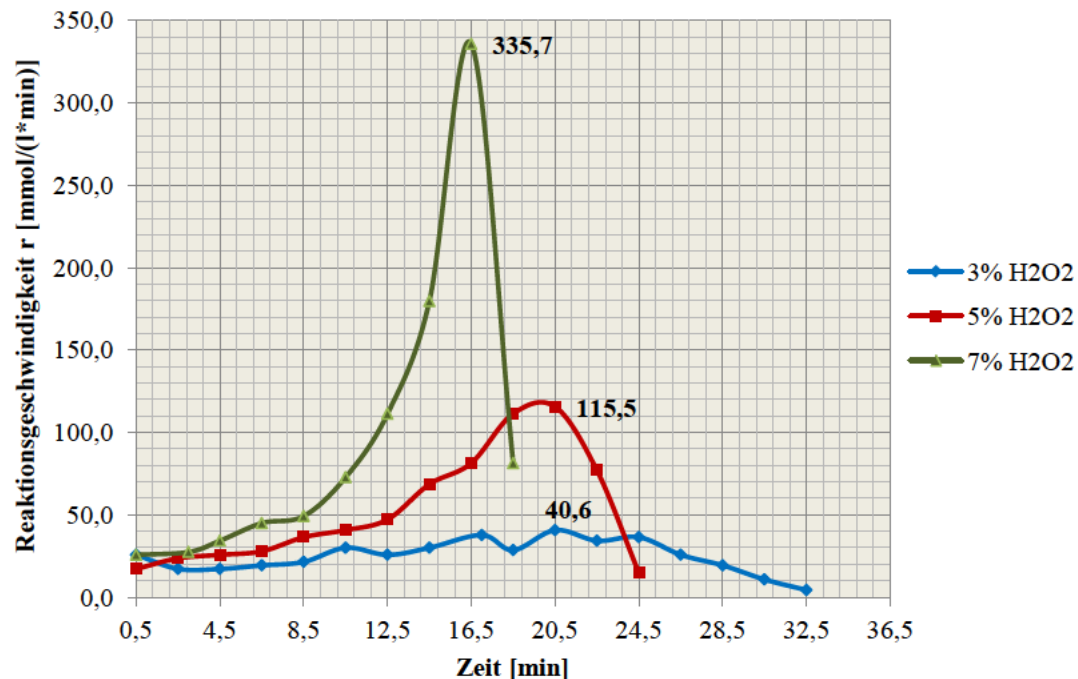


Abbildung 4.10: Einfluss der H_2O_2 -Anfangskonzentration auf die Reaktionsgeschwindigkeit

Die aus den Versuchsdaten nach Gleichung 3.17 (Seite 13) errechnete Reaktionsgeschwindigkeit ist in Abbildung 4.10 dargestellt. Sie nimmt mit steigender Anfangskonzentration von Wasserstoffperoxid zu.

4.3.3 Der Einfluss der Katalysator-Konzentration auf den Reaktionsverlauf

Im dritten Versuch wurde der Einfluss der Katalysator-Konzentration auf den Reaktionsverlauf untersucht. Dazu wurden 500ml 6%iges Wasserstoffperoxid durch 5ml Eisen(III)-Chlorid mit der Konzentration von 0,5 mol/l, 0,75 mol/l und 1 mol/l katalysiert. Die Wasserstoffperoxid-Lösung wurde vor dem Start im Vorwärmer der Reaktion auf ca. 20°C Starttemperatur gebracht. Der Temperaturanstieg wurde in ca. 2min-Abständen notiert, bis der Temperaturabfall zu beobachten war. Die genauere tabellarische Auflistung der Ergebnisse befindet sich im Anhang 6.

Nach Gleichung 3.20 (Seite 14) beträgt die maximale adiabate Temperaturdifferenz bei 100%igem Umsatz $\Delta T_{\text{ad}} = 41,4^\circ\text{C}$. Sie gilt für jede Starttemperatur und ist abhängig von der Anfangskonzentration der Edukte. Die Variation der Katalysator-Konzentration hat Einfluss auf die Reaktionsdauer (Abbildung 4.11) sowie die Reaktionsgeschwindigkeit (Abbildung 4.13).

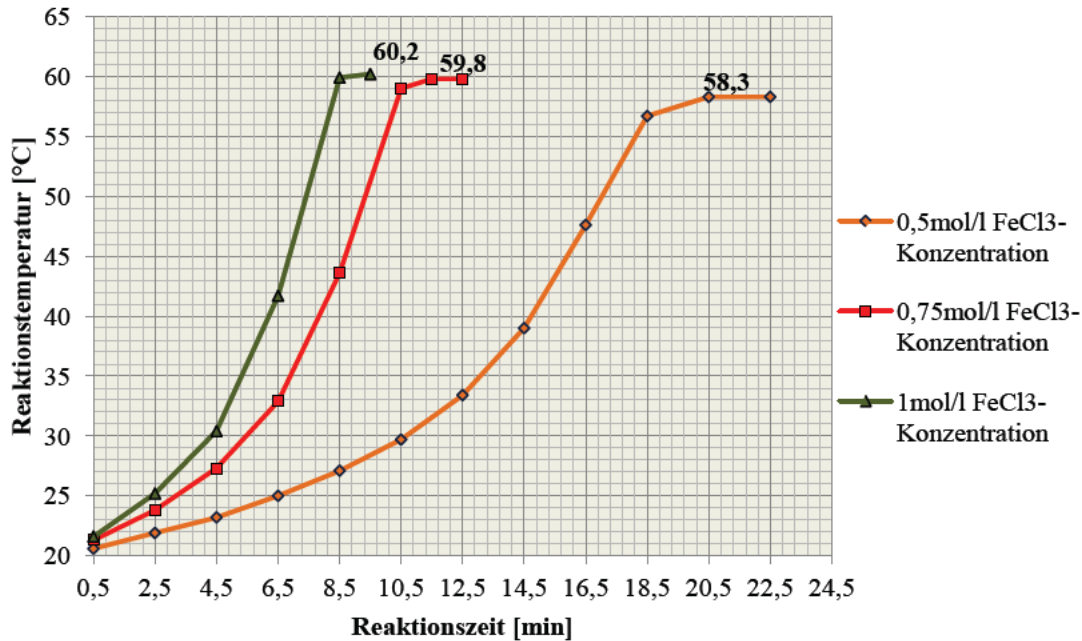


Abbildung 4.11: Einfluss der FeCl₃-Konzentration auf die Reaktionsdauer.

Je höher die Konzentration des Katalysators, desto kürzer ist die Dauer der Zerfallsreaktion. Bei 0,5 mol/l Katalysator-Konzentration dauert die Reaktion bis zu 23 Minuten und verkürzt sich mit steigender Eisen(III)-Chlorid-Konzentration, bei 1 mol/l auf ca. 9 Minuten.

Die tatsächliche maximale Temperatur unterscheidet sich von der errechneten (ΔT_{ad}) um 2-4°C. Somit ergibt sich eine Abweichung zwischen dem theoretischen 100%igen Umsatz und dem tatsächlich ermittelten Umsatz (Abbildung 4.12).

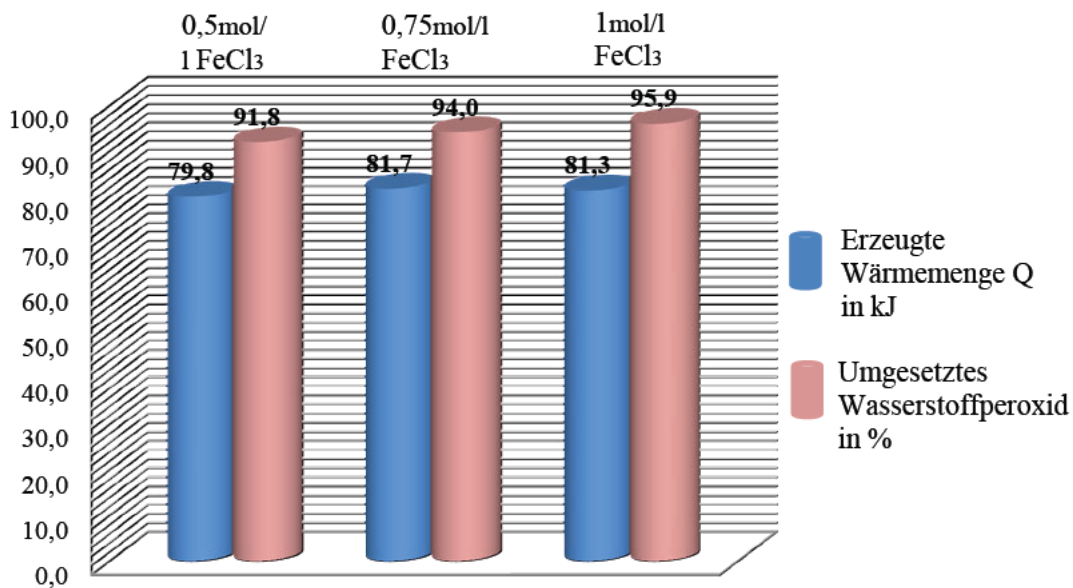


Abbildung 4.12: Wärmemenge Q und Umsatz U in Abhängigkeit von der FeCl₃-Konzentration.

Die Wärmeentwicklung wurde nach Gleichung 3.13 (Seite 13) und der Umsatz nach Gleichung 3.19 (Seite 14) berechnet. Die während der Reaktion erzeugte Wärme sowie

der Umsatz bleiben, wie bei Starttemperaturvariation, von der Katalysatorkonzentration unabhängig. Die Wärmewerte variieren im 2kJ-Bereich, der Umsatz im 4%-Bereich. Geht man vom 100%igem Umsatz aus, wie in Fällen davor, liegt die Abweichung der erreichten Wärmemenge und der Temperatur höchstwahrscheinlich an der entweichenden Wärme zwischen Polystyrol-Deckel und dem Reaktor.

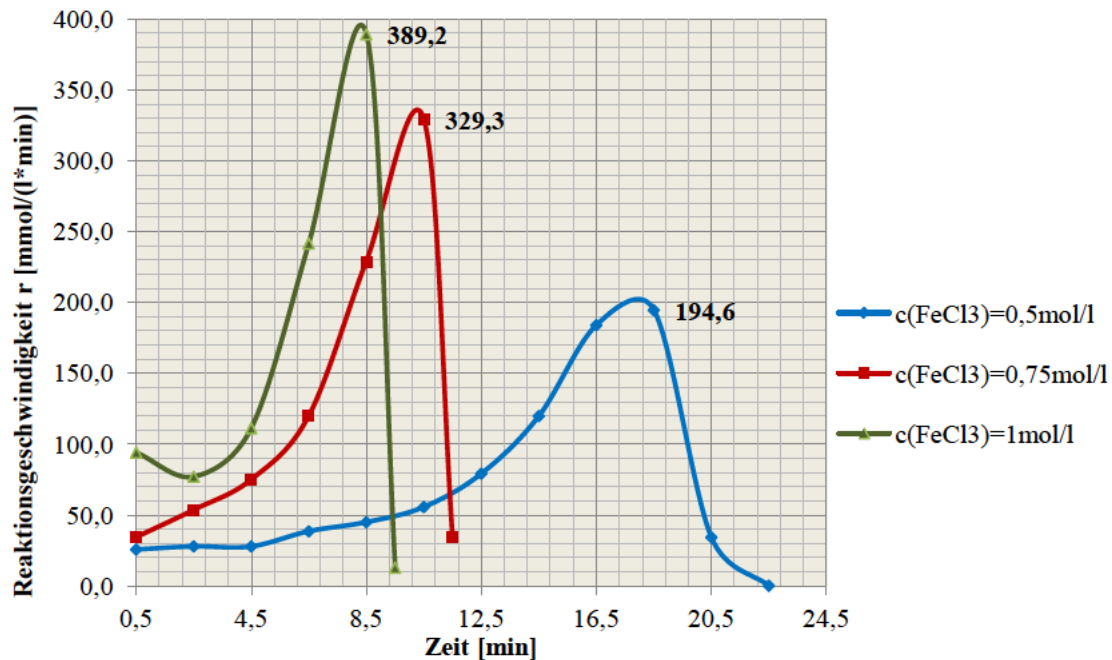


Abbildung 4.13: Einfluss der FeCl_3 -Konzentration auf die Reaktionsgeschwindigkeit

Die errechnete Reaktionsgeschwindigkeit ist in Abbildung 4.13 dargestellt. Sie nimmt mit steigender Katalysator-Konzentration zu.

4.3.4 Zusammenfassung und Diskussion

Zur Auslegung eines adiabaten Reaktors wurden Versuche durchgeführt und die Wärmeentwicklung der Zerfallsreaktion untersucht. Die Informationen über das Reaktionsverhalten, auf das die adiabate Reaktionsführung sowie die Variation verschiedener Reaktionsparameter Einfluss haben, sind entscheidend für die Auslegung und Regelung der adiabaten Anlage.

Die Steigerung der Anfangstemperatur, Wasserstoffperoxid- und Katalysator-Konzentration beschleunigt die Reaktion und verkürzt die Reaktionsdauer. Die Variation der Wasserstoffperoxid-Anfangskonzentration beeinflusst die entstehende Wärmemenge während Reaktionsdauer (höhere H_2O_2 -Konzentration = höhere Energie). Das Wasserstoffperoxid ist der Energieträger der Reaktion.

Für die Auslegung ist zu überprüfen, ob die Thermostateistung für die entstehende Reaktionswärme ausreichend ist.

5 Konzeption des adiabaten Reaktors

Dieses Kapitel beschäftigt sich mit dem zentralen Thema der Abschlussarbeit. Die nachfolgenden Abschnitte liefern Informationen über die Konstruktion, die Optimierung der Anlage und die Untersuchung der Leistungsparameter des Thermostats sowie die notwendigen Eigenschaften des Hauptreaktors und Wärmetauschers. Anschließend werden die Vor- und Nachteile der gezeigten Lösungen aufgeführt.

5.1 Auslegung

Die Komplexität der Auslegung eines adiabaten Reaktors liegt in der Temperaturregelung der Reaktormantel-Flüssigkeit, die sich der Reaktionstemperatur im Reaktorkern stetig angleichen soll.

Es werden zwei Lösungen zum Aufbau der adiabaten Anlage angeboten, die die Problematik der präzisen Temperaturregelung im Reaktormantel behandeln. Die erste Lösung bezieht sich auf das Zusammenspiel zwischen dem Thermostat und dem Leitungswasser als Kühlmittel, die zweite konzentriert sich auf die Temperaturregulierung durch einen Wärmetauscher. Beide Lösungen sind für eine diskontinuierliche Arbeitsweise ausgelegt.

5.1.1 Reaktor

Als Hauptreaktor eignet sich ein doppelwandiger Rührreaktor aus Borosilikatglas mit 1 Liter Volumen.

Borosilikatglas zeichnet sich durch seine Beständigkeit gegenüber Temperaturschwankungen und hohen Temperaturen (bis zu 500°C) aus. Seine Wärmekapazität beträgt 0,83 kJ/(kg·K), die für die Reaktorbilanzierung vernachlässigbar klein ist und deswegen in den Berechnungen und Formeln bewusst nicht berücksichtigt wurde. Höhere Wärmekapazitäten des Reaktormaterials würden für die Gleichung 3.37 (Seite 24) bedeuten:

$$(C_{\text{Reaktor}} + m \cdot c_p) \frac{dT}{dt} = \sum_{i=1}^N r_i \cdot (-\Delta H_{Ri}) \quad (5.01)$$

Die Wärmeleitfähigkeit von Borosilikatglas beträgt $k_B = 1,2 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ (Vergleich: $k_{\text{Kupfer}} = 400 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$).

Da der Reaktormantel und Reaktorkern immer die gleiche Temperatur besitzen sollen könnte die schlechte Wärmeleitfähigkeit des Materials ein Hindernis sein, zwischen den beiden Reaktorräumen die gleiche Temperatur zu erhalten. Aus diesem Grund müsste die Dicke der Innenwand des Reaktors so klein wie möglich gewählt werden. Andererseits trägt die dickere innere Wand des Reaktors zu seiner Isolation bei. Beide Möglichkeiten sind geeignet und hindern die Auslegung des adiabaten Systems nicht.

Der Reaktor wird mit einem passenden Borosilikat-Deckel ausgestattet, der über Öffnungen für die Mess-, Regelungs- und Mischapparate verfügt. In Abbildung 5.1 wird der allgemeine Aufbau eines Rührkessels dargestellt. Eine Öffnung muss dem Druckausgleich dienen, aus ihr kann der entstandene Sauerstoff entweichen. Würde der Ausgleich nicht stattfinden müsste darauf geachtet werden, dass es sich beim Reaktor um einen doppelwandigen Druckbehälter handelt.

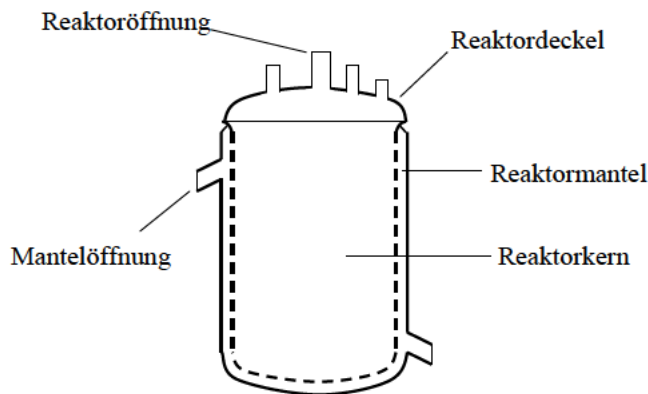


Abbildung 5.1: Doppelwandiger Rührkessel - Vorderansicht

Der Reaktoraufbau gilt für beide auf den nächsten Seiten aufgeführten Lösungen.

5.1.2 Thermostat

Zur Verfügung steht ein Thermostat der Marke Julabo F25 (Abbildung 4.4/3) mit 2KW Leistung, mit dem Flüssigkeiten erhitzt sowie gekühlt werden können. In einem Versuch wurde untersucht, in welchem Zeitraum der Thermostat das Heizmedium (Leitungswasser) im Reaktormantel erwärmen kann. Anschließend wurden die Ergebnisse mit den Daten aus Kapitel 4.3 verglichen. Die genauere tabellarische Auflistung der Ergebnisse befindet sich im Anhang 7.

Die Variation der Starttemperatur, FeCl_3 -Konzentration und der H_2O_2 -Anfangskonzentration ergab, dass die Reaktionsdauer und die Reaktionsgeschwindigkeit mit den größer werdenden Anfangswerten steigen.

Die Funktion der Thermostat-Temperatur in Abhängigkeit von der Zeit ergibt eine Gerade, der Temperaturanstieg liegt bei ca. $2^\circ\text{C}/\text{min}$. Die Abbildung 5.2 zeigt deutlich, dass der Thermostat bei den ersten drei Starttemperaturen in der Lage wäre die Temperatur der Mantel-Flüssigkeit selbstständig zu regulieren. Die Gerade liegt oberhalb der Starttemperatur-Funktionen.

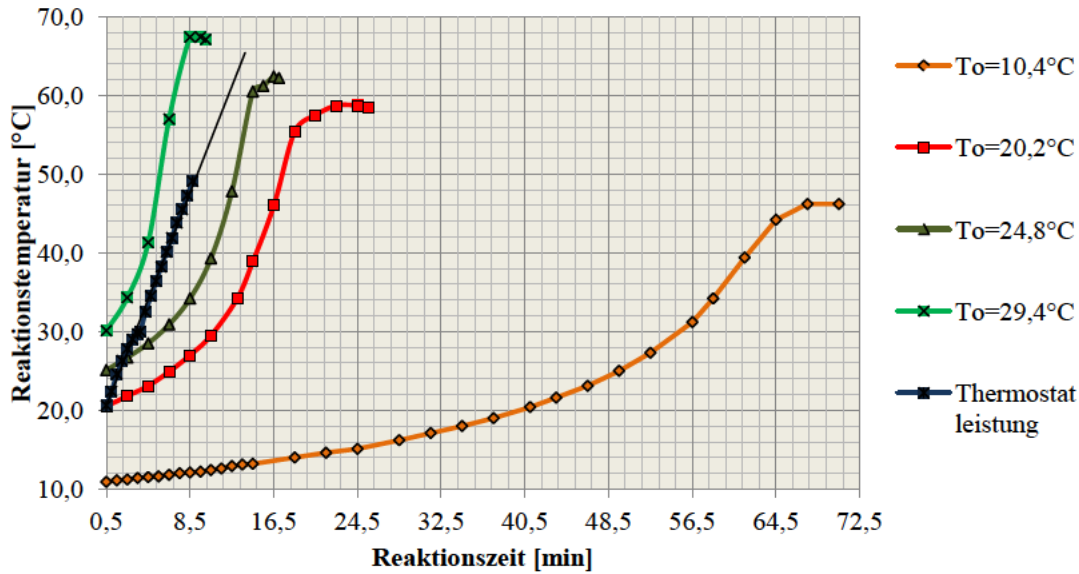


Abbildung 5.2: Vergleich der Thermostatleistung mit Temp.abhängigkeit der Reaktion

Eine Verschiebung der Thermostat-Geraden auf der 30°C -Horizontale bis zum Schnittpunkt mit der Reaktionstemperatur-Achse ergibt keine vollständige Abdeckung des Temperaturanstiegs von $T_0 = 29,4^\circ\text{C}$ (Abbildung 5.3).

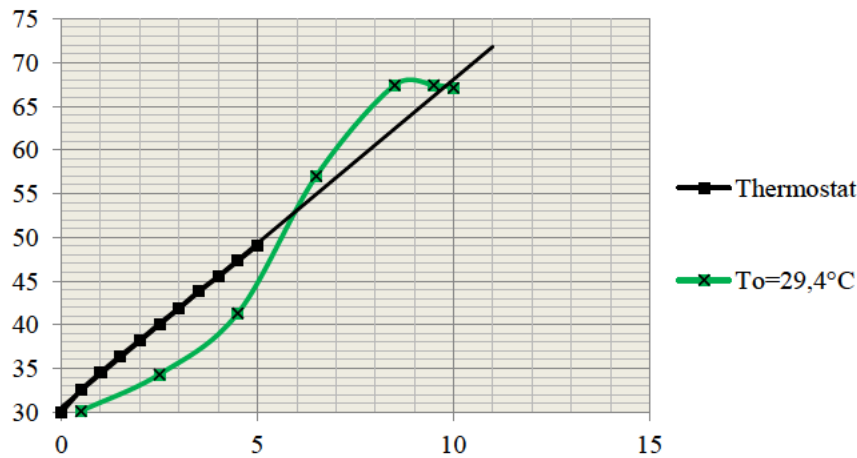


Abbildung 5.3: Vergleich der Thermostat-Geraden und Funktion der Zerfallsreaktion bei $T_0 = 29,4^\circ\text{C}$

Die Regulierung der Temperatur im Reaktormantel direkt durch den Thermostat bei der Variation der Katalysator-Konzentration wäre bei FeCl_3 -Konzentration von $0,5 \text{ mol/l}$ möglich, wie die Abbildung 5.4 deutlich zeigt. Die maximale Temperaturerhöhung im Reaktormantel ist höher als die der Zerfallsreaktion.

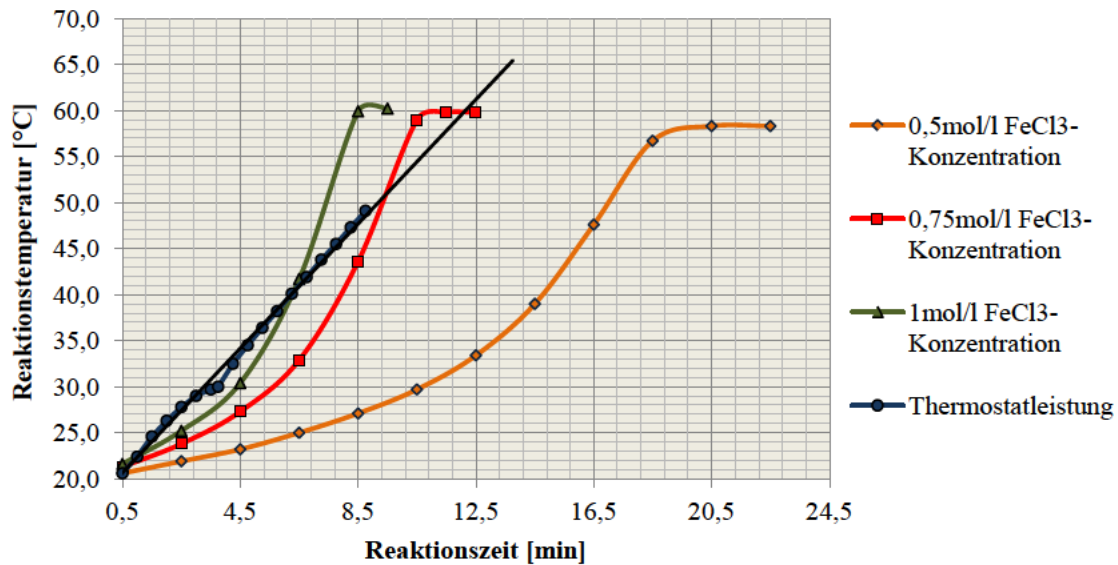


Abbildung 5.4: Vergleich der Thermostatleistung mit der Temperaturänderung bei FeCl₃-Konzentration

Die Erhöhung der Katalysator-Konzentration ergibt keine vollständige Abdeckung der Temperatursteigerung. Es musste nach einer Alternativ-Lösung gesucht werden, die im Kapitel 5.1.3 beschrieben wird.

Die Variation der H₂O₂-Anfangskonzentration bis zu 7% stellt keine Probleme für die Leistung des Thermostats dar (Abbildung 5.5). Die Funktion der Temperatursteigerung durch den Thermostat deckt die Temperatur-Funktionen der Zerfallsreaktion vollständig ab.

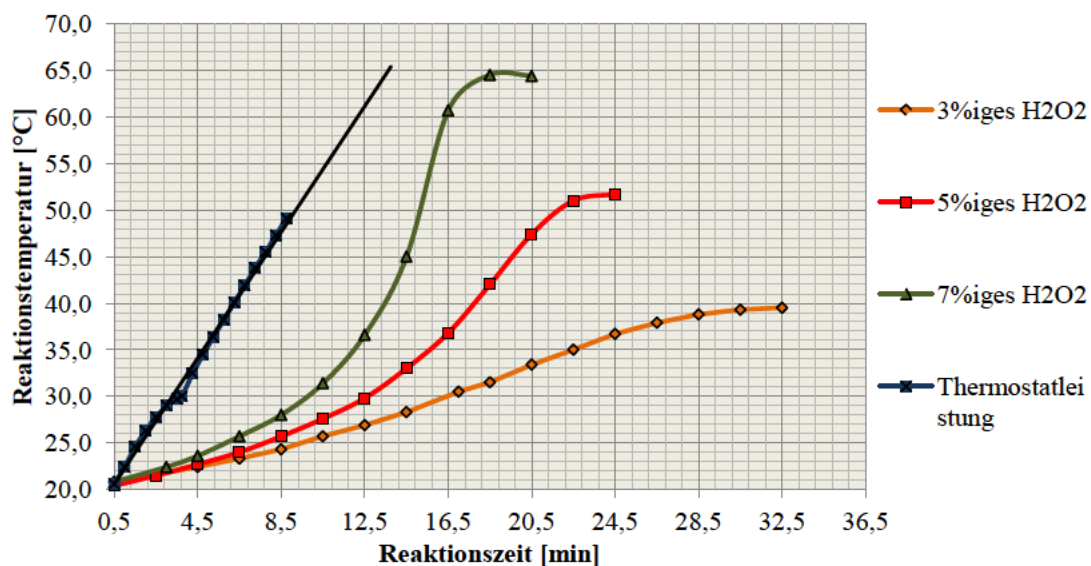


Abbildung 5.5: Vergleich der Thermostatleistung mit dem Temperaturanstieg bei der Variation der H₂O₂-Anfangskonzentration

Die Thermostatleistung würde für die Versuchsreihe mit der Zerfallsreaktion teilweise ausreichen. Trotzdem ist eine genauere Regulierung der Manteltemperatur notwendig aus folgenden Gründen:

- Die Reaktionszeit des Thermostats ist zu lang, manuelle Regulierung ist nicht möglich, es würde zu Wärmeverlusten durch Wärme-Leitung und Übergang führen.
- Die Temperatursprünge der Zerfallsreaktion sind in einigen Fällen höher als $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$ (Anhang 3 bis Anhang 5), größere Steigung wird von der größer werdenden Reaktionsgeschwindigkeit bzw. steigenden Energiefreisetzung verursacht.

5.1.3 Lösung 1

Wie im Kapitel 5.1.2 beschrieben würde das direkte Anschließen des Thermostats und manuelle Regulierung der Manteltemperatur in einigen Fällen ausreichen. Es würde aber trotzdem zu Temperaturschwankungen durch die lange Reaktionszeit des Thermostats kommen (manuelles Einstellen der Thermostat-Temperatur), was zu Wärmeverlusten im Reaktorkern führen könnte. Die Abbildung 5.6 stellt die Lösung des Problems dar.

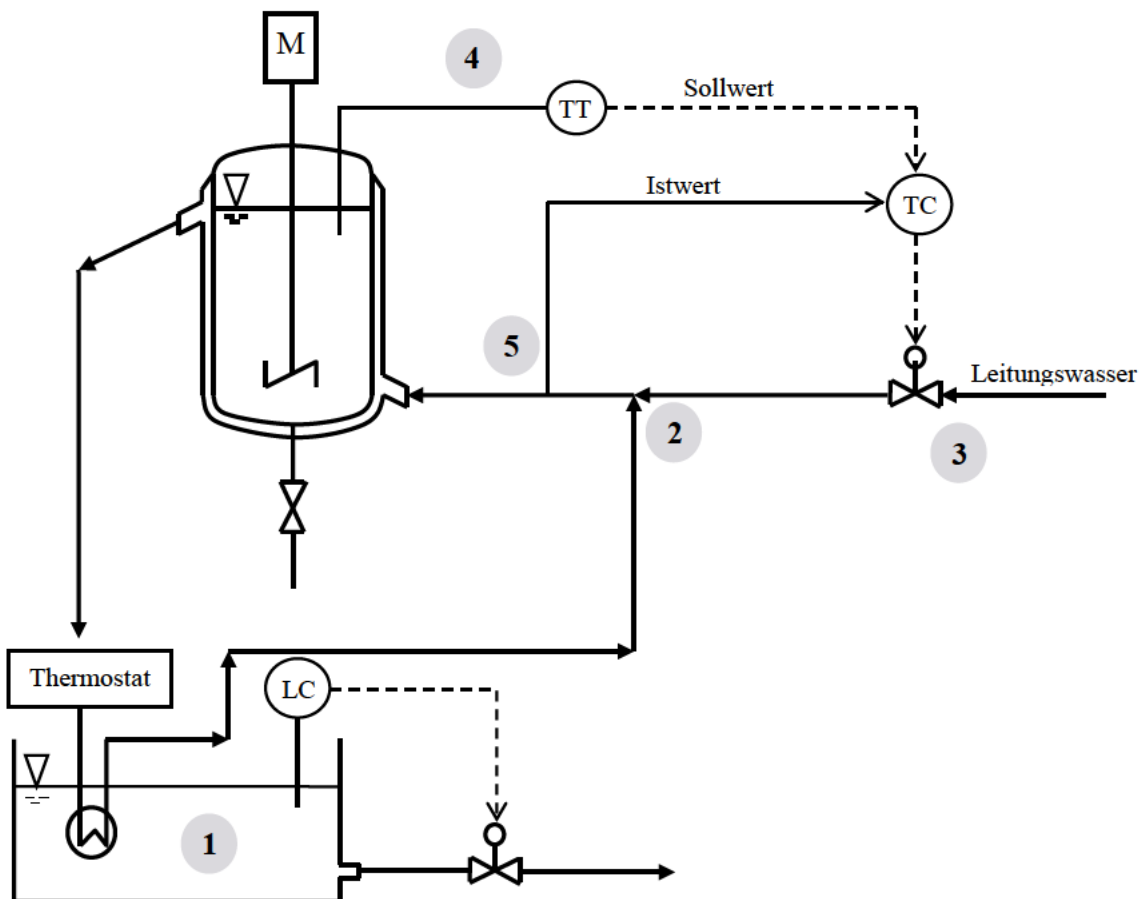


Abbildung 5.6: Entwurf einer adiabaten Anlage mit Thermostat als Regulierungseinheit der Manteltemperatur.

Das Heizmedium (Leitungswasser) wird vor dem Reaktionsstart durch den Thermostat im Behälter 1 vorgewärmt und anschließend in Richtung des Reaktormantels gepumpt. Am Punkt 2 wird das warme Medium mit dem kalten aus Punkt 3 (Leitungswasser, ca. 18°C) vermischt, dadurch auf die Temperatur der Zerfallsreaktion gebracht und weiter

in den Reaktormantel gefüllt. Die Mantelflüssigkeit wird anschließend zurück in den Behälter 1 geführt, in dem sie weiter temperiert wird. Durch die Zufuhr der Flüssigkeit aus Punkt 3 steigt ihr Volumen im Behälter 1. Der Füllstand im Behälter 1 wird durch einen P-Regler reguliert. Steigt das Behältervolumen über den maximal zulässigen Wert wird ein Ventil zum Ablassen der Flüssigkeit geöffnet. Dieses verhindert das Überlaufen der Flüssigkeit.

Die Flüssigkeit im Behälter 1 kann vor dem Reaktionsstart, wenn notwendig, bis zur maximalen Reaktionstemperatur vorgewärmt werden. Es ist aber zur genauen Regulierung wichtig, dass die Behältertemperatur zumindest über der Starttemperatur der Zerfallsreaktion liegt. Die Reaktionstemperatur wird am Punkt 4 gemessen, dann als Sollwert an die Regeleinrichtung weitergegeben und mit dem gemessenen Istwert am Punkt 5 verglichen wird. Stimmen die gemessenen Werte nicht überein, d. h. ist der Istwert größer als der Sollwert, wird er nachgeregelt. Der Regler öffnet das Regelventil, das kühle Medium vermischt sich mit dem heißen solange, bis der Istwert mit dem Sollwert übereinstimmt.

Es sollte ein stetiger Regler benutzt werden. Es ist anzunehmen, dass ein PI-Regler geeignet wäre, der die Vorteile seiner Einzelkomponenten besitzt. Ob ein D-Anteil noch notwendig wäre müsste bei der Umsetzung des Projekts in einer Simulation entschieden werden. Der P-Anteil gleicht die momentan entstandene Regeldifferenz innerhalb relativ kurzer Zeit weitgehend aus. Die Ungenauigkeit des P-Reglers verursacht eine verbleibende Abweichung, die dann zunehmend durch den Integral-Anteil korrigiert wird.

Der Nachteil dieser Lösung ist der längerfristig große Wasserverlust bei der Füllstandregelung im Behälter 1. Das Leitungswasser würde zur schnellen Verkalkung der Apparate führen, was einen aufwendigen Reinigungsprozess sowie eine schnellere Abnutzung der Verschleißteile nach sich ziehen würde.

5.1.4 Wärmetauscher

Das Problem der Regulierung der Temperatur im Reaktormantel könnte auch mit einem Wärmetauscher im Gegenstromverfahren gelöst werden. Zur Realisierung der Lösung würde ein Rohbündel-Wärmetauscher mit einem Durchgang reichen, dessen Vorteil sein einfacher Aufbau ist (Abbildung 3.8, Seite 24). Die Berechnung des Wärmetauschers ist von den Eigenschaften des Baumaterials abhängig. Es muss zuerst geklärt werden, welche Rohrdicke oder Wärmedurchgangskoeffizient k_D gegeben sind, um die Einsetzbarkeit dieses Wärmetauschers bestätigen zu können. Im Laboratorium der Verfahrenstechnik der Hochschule für Angewandte Wissenschaften in Hamburg besteht die Möglichkeit bei Realisierung dieser Lösung einen Wärmetauscher zu bauen. Nach dem Erhalt der Informationen über die zur Verfügung stehenden Materialien können die Abmessungen des Wärmeübertragers mit Hilfe von Kapitel 3.3.3 und 3.2.4 berechnet werden.

5.1.5 Lösung 2

Bei der zweiten Lösung handelt es sich um eine Optimierung des ersten Entwurfs. Längerfristig gesehen sind die Wasserverluste der Lösung 1 bei häufiger Versuchsdurchführung nicht akzeptabel. Sie könnte eine Zwischenlösung während des Baus eines Wärmetauschers sein, mit dem die Wasserverluste minimiert werden könnten, denn alle zur Versuchsdurchführung notwendigen Wasservorräte würden mit dem Einsatz eines Wärmetauschers im Kreislauf bewegt werden und nur der durch Verdampfung entstandene Wasserdampf als Verlust angerechnet werden würde (Abbildung 5.7).

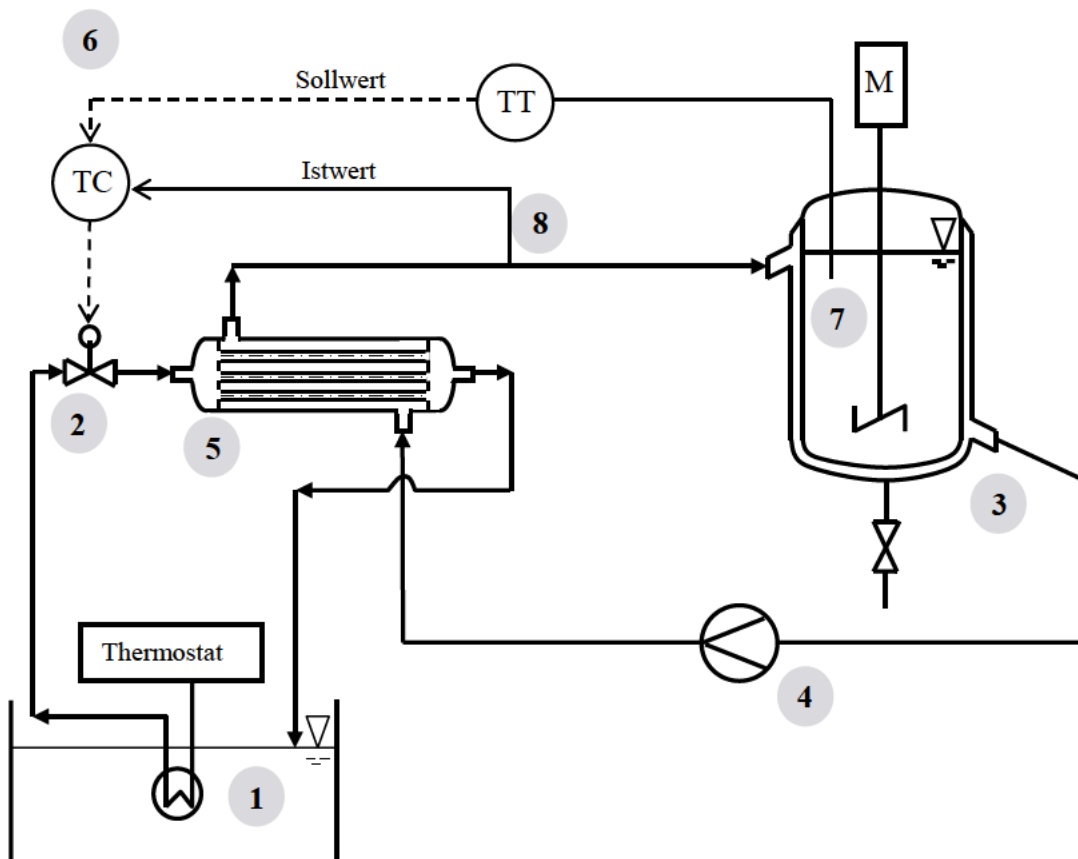


Abbildung 5.7: Entwurf einer adiabaten Anlage mit Wärmeübertrager als Regulationseinheit der Manteltemperatur

Der Thermostat wärmt oder kühlt die im Behälter (1) eingefüllte Flüssigkeit vor. Hierfür wird entmineralisiertes Wasser benutzt, das das Verkalken der Apparatur und Verschleißteile verlangsamt. Das Wasser wird über ein Ventil (2) zum Wärmetauscher geführt, der zunächst geschlossen bleibt, bis die Reaktion gestartet ist.

Im Reaktormantel (3) ist durch eine Pumpe (4) im Kreislauf mit dem Wärmetauscher (5) verbunden und auch mit entmineralisiertem Wasser unter Umgebungstemperatur gefüllt.

Unter 6 ist die Regeleinrichtung angebracht. Sie besteht aus Temperaturmessfühler, Vergleichs- und Regler. Zuerst wird nach dem Einfüllen der Wasserstoffperoxid-Lösung und vor dem Reaktionsstart die Temperatur im Reaktorkern (7) und im

Kreislauf des Reaktormantels (8) gemessen, verglichen und die Information an den Regler weitergegeben. Ist die Temperatur im Reaktorkern:

- höher als die im Reaktormantel wird der Thermostat eingeschaltet, das Wasser im Behälter (1) erhitzt und das Ventil (2) durch den Regler entriegelt. Stimmen die Temperaturwerte des Reaktormantels und Reaktorkerns überein geht das Ventil zu. Die Thermostat-Flüssigkeit wird als Vorbereitung auf die während der Zerfallsreaktion steigende Temperatur weiter erhitzt.
- kleiner als die im Reaktormantel wird der Thermostat auf Kühlung umgestellt und die Thermostat-Flüssigkeit unter die Umgebungstemperatur gekühlt. Der Regler entriegelt das Ventil, bis die Temperatur der Mantelflüssigkeit durch den Wärmetauscher der der Reaktorflüssigkeit angeglichen wurde. Der Regler schließt das Ventil und die Thermostat-Flüssigkeit wird für die Reaktion aufgewärmt.

Nach dem Reaktionsstart wird die Temperatur kontinuierlich gemessen und verglichen. Der Regler variiert den Durchfluss je nach Wärmestrom-Bedarf im Wärmetauscher. Wie in Lösung 1 beschrieben würde sich als Regler ein PI-Regler eignen. Ob ein D-Anteil noch notwendig wäre müsste bei der Umsetzung des Projekts in einer Simulation entschieden werden.

Die Programmierung der beschriebenen Abläufe erfolgt in Labview und ist als eine getrennte Arbeit bei der Realisierung des Projekts durchzuführen.

5.2 Diskussion und Ausblick

Zwei Lösungen wurden im Kapitel 5.1 dargestellt. Beide lösen das Problem der Manteltemperierung und haben ihre Vor- und Nachteile.

Der Aufbau der Anlage in Lösung 1 ist im Vergleich zur Lösung 2 einfacher und schneller zu realisieren. Alle notwendigen Apparate wären in der vorhandenen Laborausstattung der Hochschule für Angewandte Wissenschaften vorhanden. Der in der Lösung 2 vorhandene Wärmetauscher müsste zur Projektrealisierung noch berechnet und gebaut werden. Da alle zur Manteltemperierung notwendigen Medien in geschlossenen Kreisläufen bewegt werden ist der höhere zeitliche Aufwand beim Wärmetauscher-Bau durch längerfristig geringere Betriebskosten bei häufigerer Nutzung gerechtfertigt. Hierbei wären der Wasserverlust und durch das entmineralisierte Wasser in Lösung 2 die schnelle Verkalkung der Apparatur minimiert.

Bevor entschieden werden kann, welche Lösung im Hinblick auf die Temperaturregulierung im Reaktormantel die bessere ist, muss zuerst die Dynamik der beiden Systeme betrachtet werden. Das System der Lösung 2 verhält sich thermisch träger. Die Optimierung der Lösung 1 hat die Vergrößerung der voneinander unabhängigen Energiespeicher von zwei auf drei zu Folge. Die Verzögerung 2. Ordnung (PT_2) mit dem Reaktor und dem Thermostat als Energiespeicher in der Lösung 1 wird mit dem Wärmetauscher in Lösung 2 erweitert, was eine Verzögerung 3. Ordnung (PT_3) zu Folge hätte⁸. Die Steuerungs- und Regelungsaufgabe ist deswegen bei der Lösung 2 komplizierter.

Zuerst sollte die Anlage der Lösung 1 realisiert und Versuche gestartet werden, wobei die Untersuchung des Wasserverslusts und der Verkalkung der Apparate als Aufgabe im Vordergrund stehen sollte. Die dabei gesammelten Daten würden den Aufschluss darüber geben, ob die Anlage in Lösung 1 für einen Laborversuch ausreichend geeignet wäre. Würde der Wasserverlust bei der Häufigkeit der Versuchsdurchführungen in Praktika zu hohe jährliche Kosten verursachen ist es sinnvoller einen Wärmetauscher zu bauen / zwischenschließen, wie in der Lösung 2 dargestellt.

⁸ Die Grundlagen zu Verzögerungsgliedern können in der Regelungstechnik-Literatur entnommen werden.

6 Literaturverzeichnis

1. **Dittmeyer, Roland, et al.** *Winnacker-Küchler; Chemische Technik*. Weinheim : WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2004. Bd. 1.
2. **Hertwig, Klaus und Martens, Lothar.** *Chemische Verfahrenstechnik*. München : Oldenbourg Wissenschaftsverlag GmbH, 2012.
3. **Adler, R.** *Verfahrenstechnische Berechnungsmethoden - Teil 5, Chemische Reaktoren*. s.l. : VCH.
4. **Baerns, Manfred, Hofmann, Hanns und Renken, Albert.** *Lehrbuch der technischen Chemie; Chemische Reaktionstechnik*. 3. Weinheim : WILEY-VCH Verlag GmbH, 1999. Bd. 1.
5. **Prof.Dr.Mickeleit.** *Chemische Verfahrenstechnik - Vorlesungsskript*. HAW Hamburg : s.n.
6. **Mersmann, Alfons, Kind, Matthias und Stichlmair, Johann.** *Thermische Verfahrenstechnik, Grundlagen und Methoden*. s.l. : Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2005.
7. **Riedel, Erwin.** *Allgemeine und anorganische Chemie*. 10. s.l. : Walter de Gruyter GmbH & Co. KG, 2010.
8. **Hell, Friedrich.** *Grundlagen der Wärmeübertragung*. Düsseldorf : VDI-Verlag GmbH, 1982.
9. **Reuter, Manfred und Zacher, Serge.** *Regelungstechnik für Ingenieure*. 12. s.l. : Vieweg + Teubner | GWV Fachverlage GmbH, 2008.
10. **Reschetilowski, Wladimir.** *Technisch-Chemisches-Praktikum*. Weinheim : Wiley-VCH Verlag GmbH, 2002.
11. **Riedel, Erwin und Janiak, Christoph.** *Anorganische Chemie*. 8. Berlin/New York : Walter de Gruyter GmbH & Co. KG, 2011.
12. **500, Natl. Bur. Std. Circ.** *Selected Values of Chemical Thermodynamic Properties*. 1952.
13. **Vogel, Herbert.** *Lehrbuch Chemische Technologie*. s.l. : Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2004.

14. **Kaspers, Walter, et al.** *Steuern - Regeln - Automatisieren*. s.l. : Friedr. Vieweg & Sohn Verlagsgesellschaft mbH, 1996.
15. **Lutz, Holger und Wendt, Wolfgang.** *Taschenbuch der Regelungstechnik*. s.l. : Wissenschaftlicher Verlag Harri Deutsch, 2005.
16. **Lunze, Jan.** *Regelungstechnik I*. 3. s.l. : Springer-Verlag, 2001.
17. **Verein Deutscher Ingenieure / VDI-Gesellschaft Verfahrenstechnik und Chemieingenieurwesen.** *VDI-Wärmeatlas*. 10. Berlin, Heidelberg : Springer-Verlag.
18. **von Böckh, Peter und Wetzel, Thomas.** *Wärmeübertragung, Grundlagen und Praxis*. 3. Berlin Heidelberg : Springer-Verlag, 2009.
19. **Mehrautorenschaft.** *Chemie Heute, Sekundarbereich II*. Hannover : Schroedel Verlag GmbH, 1998.
20. **Polifke, Wolfgang und Kopitz, Jan.** *Wärmeübertragung; Grundlagen, analytische und numerische Methoden*. München : Pearson Education Deutschland GmbH, 2005.
21. **Hagen, Jens.** *Chemische Reaktionstechnik*. Weinheim : VCH Verlagsgesellschaft mbH, 1993.

Anhang

Anhang 1: Thermodynamische Eigenschaften einiger Substanzen beim Standardzustand (p = 1 atm, T = 298 K) (12) (Ausschnitte)

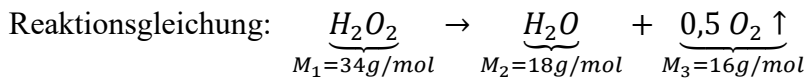
Element oder Verbindung	ΔH_f°	S°	ΔG_f°	c_p°
	[kJ/mol]	[J/(K·mol)]	[kJ/mol]	[J/(K·mol)]
H ₂ (g)	0,00	130,59	0,00	28,84
H (g)	217,94	114,61	203,24	20,79
...
O ₂ (g)	0,00	205,30	0,00	29,36
O (g)	247,52	160,95	230,09	21,91
O ₃ (g)	142,20	237,60	163,43	38,16
H ₂ O (g)	-241,83	188,72	-228,59	33,58
H ₂ O (l)	-285,84	69,94	237,19	75,30
H ₂ O ₂ (l)	-187,61	92,00	-113,97	
S (c, rhombisch)	0,00	31,88	0,00	22,59
S (c, monoklinsch)	0,30	32,55	0,10	23,64
...

Anhang 2: Berechnung der maximal entstehenden Sauerstoffmenge während des Zerfalls von Wasserstoffperoxid:

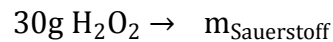
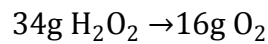
6% H₂O₂ in 500ml Lösung ergeben:

$$500\text{ml} \cdot 0,06 = 30\text{ml reines H}_2\text{O}_2 \Rightarrow \text{ca. } 30\text{g H}_2\text{O}_2,$$

$$c_{\text{H}_2\text{O}_2,0} = \frac{60 \frac{\text{g}}{\text{l}}}{34 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} = 1,77 \frac{\text{mol}}{\text{l}}$$



- Bestimmung der Masse von Sauerstoff am Ende der Reaktion:



$$m_{\text{Sauerstoff}} = \frac{34\text{g} \cdot 16\text{g}}{30\text{g}}$$

$$= 14,2\text{g O}_2$$

- Bestimmung der Sauerstoffdichte bei der maximal erreichten Reaktionstemperatur, 67,4°C ($\rho_{\text{Sauerstoff}}(20^\circ\text{C})=1,331 \text{ kg/m}^3$) und das maximale Sauerstoffvolumen:

$$\left(\frac{p_1}{p_2} = \frac{\rho_1 \cdot T_1}{\rho_2 \cdot T_2} \quad \wedge \quad p_1 = p_2 \right)$$

$$\Rightarrow \rho_2 = \frac{T_1}{T_2} \cdot \rho_1$$

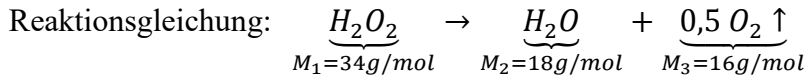
$$\rho_2 = \frac{(20 + 273,15)\text{K}}{(67,4 + 273,15)\text{K}} \cdot 1,331 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3} = 1,146 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3} = 1,146 \frac{\text{g}}{\text{l}}$$

$$V_{\text{O}_2} = \frac{m_{\text{Sauerstoff}}}{\rho_2} = \frac{14,2\text{g}}{1,146\text{g/l}} \approx 12,4 \text{ l}$$

Es würden ca. 12,4 l Sauerstoff entstehen.

Anhang 3: Beispielrechnung der für die Auswertung notwendigen Daten

Berechnung der H₂O₂-Konzentration bei unterschiedlicher Verdünnung:



- 3% H₂O₂ in 500ml Lösung ergeben:
500ml · 0,03 = 15ml reines H₂O₂ => ca. 15g H₂O₂ in 500ml Lösung,

$$c_{H_2O_2, 0} = \frac{30 \frac{g}{l}}{34 \frac{g}{mol}} = 0,88 \frac{mol}{l}$$

- 5% H₂O₂ in 500ml Lösung ergeben: $c_{H_2O_2, 0} = \frac{50 \frac{g}{l}}{34 \frac{g}{mol}} = 1,47 \frac{mol}{l}$
- 6% H₂O₂ in 500ml Lösung ergeben: $c_{H_2O_2, 0} = \frac{60 \frac{g}{l}}{34 \frac{g}{mol}} = 1,77 \frac{mol}{l}$
- 7% H₂O₂ in 500ml Lösung ergeben: $c_{H_2O_2, 0} = \frac{70 \frac{g}{l}}{34 \frac{g}{mol}} = 2,06 \frac{mol}{l}$

Berechnung der adiabaten Temperatur nach Gleichung 3.20 (Seite 14) mit $\Delta H_R = -98,23 \text{ kJ/mol}$, $\rho_{Lösung} \approx 1 \text{ kg/l}$ und $c_p = 4,2 \text{ kJ/(kg}\cdot\text{K)}$ ⁹:

- Für 3% H₂O₂-Lösung:

$$\Delta T_{ad} = \frac{c_{A,0} \cdot (-\Delta H_R)}{\rho \cdot c_p} = \frac{0,88 \frac{mol}{l} \cdot [-(-98,23 \frac{kJ}{mol})]}{1 \frac{kg}{l} \cdot 4,2 \frac{kJ}{kg \cdot K}} = 20,6 \text{ K}$$

- Für 5% H₂O₂-Lösung: $\Delta T_{ad} = \frac{1,47 \frac{mol}{l} [-(-98,23 \frac{kJ}{mol})]}{1 \frac{kg}{l} \cdot 4,2 \frac{kJ}{kg \cdot K}} = 34,4 \text{ K}$

- Für 6% H₂O₂-Lösung: $\Delta T_{ad} = \frac{1,77 \frac{mol}{l} [-(-98,23 \frac{kJ}{mol})]}{1 \frac{kg}{l} \cdot 4,2 \frac{kJ}{kg \cdot K}} = 41,4 \text{ K}$

- Für 7% H₂O₂-Lösung: $\Delta T_{ad} = \frac{2,06 \frac{mol}{l} [-(-98,23 \frac{kJ}{mol})]}{1 \frac{kg}{l} \cdot 4,2 \frac{kJ}{kg \cdot K}} = 48,2 \text{ K}$

⁹ Für die Dichte der Lösung wird die Dichte vom Wasser angenommen, da die Wasserstoffperoxid-Lösung stark verdünnt ist: $\rho_{Wasser} \approx \rho_{Lösung}$. Für die spezifische Wärmekapazität c_p gilt die gleiche Annahme.

Beispielrechnung der während der Reaktion erzeugten Wärme nach Gleichung 3.13

(Seite 13) für den Versuch 1 im Anhang 4:

- für $t = 0,5$ min:

$$dQ_{0 \rightarrow 1} = m \cdot c_p \cdot \Delta T_{0 \rightarrow 1} = \rho \cdot V \cdot c_p \cdot \Delta T_{0 \rightarrow 1}$$

$$\Rightarrow dQ_{0 \rightarrow 1} = 1 \frac{\text{kg}}{\text{l}} \cdot 0,5 \text{l} \cdot 4,2 \frac{\text{kJ}}{\text{kg} \cdot \text{K}} \cdot (10,9 - 10,4) \text{K} = 1,1 \text{ kJ}$$

- für $t = 1,5$ min: $dQ_{0 \rightarrow 2} = 1 \frac{\text{kg}}{\text{l}} \cdot 0,5 \text{l} \cdot 4,2 \frac{\text{kJ}}{\text{kg} \cdot \text{K}} \cdot (11,1 - 10,4) \text{K} = 1,5 \text{ kJ}$

Beispielrechnung der während der Reaktion erzeugten Wärme nach Gleichung 3.19

(Seite 14) für den Versuch 1 im Anhang 4:

- für $t = 0,5$ min:

$$U_{H_2O_2,0 \rightarrow 1} = (T_1 - T_0) \frac{\rho \cdot c_p}{c_{A,0} \cdot (-\Delta H_R)}$$

$$\Rightarrow U_{H_2O_2,0 \rightarrow 1} = (10,9 - 10,4) \text{K} \cdot \frac{1 \frac{\text{kg}}{\text{l}} \cdot 4,2 \frac{\text{kJ}}{\text{kg} \cdot \text{K}}}{1,77 \frac{\text{mol}}{\text{l}} \cdot \left[-(-98,23 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}) \right]} = 0,012 \hat{=} 1,2\%$$

- für $t = 1,5$ min: $U_{H_2O_2,0 \rightarrow 2} = (11,1 - 10,4) \text{K} \cdot \frac{1 \frac{\text{kg}}{\text{l}} \cdot 4,2 \frac{\text{kJ}}{\text{kg} \cdot \text{K}}}{1,77 \frac{\text{mol}}{\text{l}} \cdot \left[-(-98,23 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}) \right]} = 0,017 \hat{=} 1,7\%$

Beispielrechnung der während der Reaktion erzeugten Wärme nach Gleichung 3.17

(Seite 14) für den Versuch 1 im Anhang 4:

- für $t = 0,5$ min:

$$r_{0 \rightarrow 1} = c_{H_2O_2,0} \cdot \frac{\Delta U_{H_2O_2,0 \rightarrow 1}}{\Delta t_{0 \rightarrow 1}} = 1,77 \cdot 1000 \frac{\text{mmol}}{\text{l}} \cdot \frac{(0,012 - 0)}{(0,5 - 0) \text{min}} = 42,8 \frac{\text{mmol}}{\text{l} \cdot \text{min}}$$

- für $t = 1,5$ min:

$$r_{0 \rightarrow 2} = 1,77 \cdot 1000 \frac{\text{mmol}}{\text{l}} \cdot \frac{(0,017 - 0,012)}{(1,5 - 0,5) \text{min}} = 8,6 \frac{\text{mmol}}{\text{l} \cdot \text{min}}$$

Anhang 4: Abhängigkeit des Reaktionsverlaufs von der Anfangstemperatur T_0

Temperaturabhängigkeit	
$c(\text{FeCl}_3)=0,5\text{mol/l}$	$V=5\text{ml}$
6% H_2O_2	$V=500\text{ml}$
Rührergeschw.=280U/min	

$$\Delta T_{\text{ad}} = 41,4\text{K}$$

Versuch 1: $T_0= 10,4^\circ\text{C}$				
Zeit [min]	Temp. [$^\circ\text{C}$]	Erzeugte Wärme dQ nach Gleichung 3.13 in kJ	Umsatz U von H_2O_2 nach Gl. 3.19 in %	Reaktionsgeschwindigkeit nach Gl. 3.17 in $\text{mmol}/(\text{l} \cdot \text{min})$
0,5	10,9	1,1	1,2	42,8
1,5	11,1	1,5	1,7	8,6
2,5	11,2	1,7	1,9	4,3
3,5	11,4	2,1	2,4	8,6
4,5	11,5	2,3	2,7	4,3
5,5	11,6	2,5	2,9	4,3
6,5	11,8	2,9	3,4	8,6
7,5	12	3,4	3,9	8,6
8,5	12,1	3,6	4,1	4,3
9,5	12,2	3,8	4,3	4,3
10,5	12,4	4,2	4,8	8,6
11,5	12,6	4,6	5,3	8,6
12,5	12,9	5,3	6,0	12,8
13,5	13,1	5,7	6,5	8,6
14,5	13,2	5,9	6,8	4,3
18,5	14	7,6	8,7	8,6
21,5	14,6	8,8	10,1	8,6
24,5	15,1	9,9	11,4	7,1
28,5	16,2	12,2	14,0	11,8
31,5	17,1	14,1	16,2	12,8
34,5	18	16,0	18,4	12,8
37,5	19	18,1	20,8	14,3
41	20,4	21,0	24,2	17,1
43,5	21,6	23,5	27,1	20,5
46,5	23,1	26,7	30,7	21,4
49,5	25	30,7	35,3	27,1
52,5	27,3	35,5	40,8	32,8
56,5	31,2	43,7	50,3	41,7
58,5	34,2	50,0	57,5	64,2
61,5	39,4	60,9	70,1	74,1
64,5	44,2	71,0	81,7	68,4
67,5	46,2	75,2	86,5	
70,5	46,2	75,2	86,5	

$$\Delta T = 35,8\text{K}$$

$$\Delta T_{ad} = 41,4K$$

Versuch 2: $T_0 = 20,2^\circ C$				
Zeit [min]	Temp. [$^\circ C$]	Erzeugte Wärme dQ nach Gleichung 3.13 in kJ	Umsatz U von H ₂ O ₂ nach Gl. 3.19 in %	Reaktionsgeschwindigkeit nach Gl. 3.17 in mmol/(l*min)
0,5	20,5	0,6	0,7	25,7
2,5	21,8	3,4	3,9	27,8
4,5	23,1	6,1	7,0	27,8
6,5	24,9	9,9	11,4	38,5
8,5	27	14,3	16,4	44,9
10,5	29,5	19,5	22,5	53,5
13	34,2	29,4	33,8	80,4
14,5	38,9	39,3	45,2	134,0
16,5	46	54,2	62,3	151,8
18,5	55,4	73,9	85,1	201,0
20,5	57,5	78,3	90,1	44,9
22,5	58,7	80,9	93,0	25,7
24,5	58,7	80,9	93,0	
25,5	58,5	80,4	92,5	
	$\Delta T = 38,3K$			

$$\Delta T_{ad} = 41,4K$$

Versuch 3: $T_0 = 24,8^\circ C$				
Zeit [min]	Temp. [$^\circ C$]	Erzeugte Wärme dQ nach Gleichung 3.13 in kJ	Umsatz U von H ₂ O ₂ nach Gl. 3.19 in %	Reaktionsgeschwindigkeit nach Gl. 3.17 in mmol/(l*min)
0,5	25,1	0,6	0,7	25,7
2,5	26,7	4,0	4,6	34,2
4,5	28,5	7,8	8,9	38,5
6,5	30,9	12,8	14,7	51,3
8,5	34,2	19,7	22,7	70,6
10,5	39,3	30,5	35,0	109,1
12,5	47,8	48,3	55,6	181,8
14,5	60,5	75,0	86,3	271,6
15,5	61,2	76,4	88,0	29,9
16,5	62,4	79,0	90,9	51,3
17	62,2	78,5	90,4	
	$\Delta T = 37,4K$			

$$\Delta T_{ad} = 41,4K$$

Versuch 4: $T_0 = 29,4^\circ C$				
Zeit [min]	Temp. [$^\circ C$]	Erzeugte Wärme dQ nach Gleichung 3.13 in kJ	Umsatz U von H ₂ O ₂ nach Gl. 3.19 in %	Reaktionsgeschwindigkeit nach Gl. 3.17 in mmol/(l*min)
0,5	30,1	1,5	1,7	59,9
2,5	34,3	10,3	11,8	89,8
4,5	41,3	25,0	28,8	149,7
6,5	57	58,0	66,7	335,7
8,5	67,4	79,8	91,8	222,4
9,5	67,4	79,8	91,8	
10	67,1	79,2	91,1	
	$\Delta T = 37,7K$			

Anhang 5: Abhängigkeit des Reaktionsverlaufs von der Anfangskonzentration von Wasserstoffperoxid:

H ₂ O ₂ -Startkonzentrationsabhängigkeit	
c(FeCl ₃)=0,5mol/l	V=5ml
V(H ₂ O ₂)=500ml	
Rührergeschw.=280U/min	

$\Delta T_{ad} = 20,6K$				
Versuch 1: 3% H ₂ O ₂				
T ₀ = 20,5°C		Erzeugte Wärme dQ nach Gleichung 3.13, Kap 3.2.3 in kJ	Umsatz U von H ₂ O ₂ nach Gl. 3.19 in %	Reaktionsgeschwindigkeit nach Gl. 3.17 in mmol/(l*min)
Zeit [min]	Temp. [°C]			
0,5	20,8	0,6	1,5	25,7
2,5	21,6	2,3	5,3	17,1
4,5	22,4	4,0	9,2	17,1
6,5	23,3	5,9	13,6	19,2
8,5	24,3	8,0	18,5	21,4
10,5	25,7	10,9	25,3	29,9
12,5	26,9	13,4	31,1	25,7
14,5	28,3	16,4	37,9	29,9
17,0	30,5	21,0	48,6	37,6
18,5	31,5	23,1	53,5	28,5
20,5	33,4	27,1	62,7	40,6
22,5	35,0	30,5	70,5	34,2
24,5	36,7	34,0	78,7	36,4
26,5	37,9	36,5	84,6	25,7
28,5	38,8	38,4	88,9	19,2
30,5	39,3	39,5	91,4	10,7
32,5	39,5	39,9	92,3	4,3

$\Delta T = 19,0K$

$\Delta T_{ad} = 34,4K$		Versuch 2: 5% H ₂ O ₂		
T ₀ = 20,2°C		Erzeugte Wärme dQ nach Gleichung 3.13, Kap 3.2.3 in kJ	Umsatz U von H ₂ O ₂ nach Gl. 3.19 in %	Reaktionsgeschwindigkeit nach Gl. 3.17 in mmol/(l*min)
Zeit [min]	Temp. [°C]			
0,5	20,4	0,4	0,6	17,1
2,5	21,5	2,7	3,8	23,5
4,5	22,7	5,3	7,3	25,7
6,5	24,0	8,0	11,1	27,8
8,5	25,7	11,6	16,0	36,4
10,5	27,6	15,5	21,5	40,6
12,5	29,8	20,2	27,9	47,0
14,5	33,0	26,9	37,2	68,4
16,5	36,8	34,9	48,3	81,3
18,5	42,0	45,8	63,4	111,2
20,5	47,4	57,1	79,1	115,5
22,5	51,0	64,7	89,6	77,0
24,5	51,7	66,2	91,6	15,0
$\Delta T = 31,5K$				

$\Delta T_{ad} = 48,2K$		Versuch 3: 7% H ₂ O ₂		
T ₀ = 20,5°C		Erzeugte Wärme dQ nach Gleichung 3.13, Kap 3.2.3 in kJ	Umsatz U von H ₂ O ₂ nach Gl. 3.19 in %	Reaktionsgeschwindigkeit nach Gl. 3.17 in mmol/(l*min)
Zeit [min]	Temp. [°C]			
0,5	20,8	0,6	0,6	25,7
3,0	22,4	4,0	3,9	27,4
4,5	23,6	6,5	6,4	34,2
6,5	25,7	10,9	10,8	44,9
8,5	28,0	15,8	15,6	49,2
10,5	31,4	22,9	22,6	72,7
12,5	36,6	33,8	33,4	111,2
14,5	45,0	51,5	50,9	179,6
16,5	60,7	84,4	83,5	335,7
18,5	64,5	92,4	91,4	81,3
20,5	64,4	92,2	91,1	
$\Delta T = 43,9K$				

Anhang 6: Abhängigkeit des Reaktionsverlaufs von der Katalysatorkonzentration:

FeCl ₃ -Konzentrationsabhängigkeit	
V (FeCl ₃)=5ml	
6% H ₂ O ₂	V=500ml
Rührergeschw.=280U/min	

$\Delta T_{ad} = 41,4K$		Versuch 1: $c(FeCl_3)=0,5mol/l$		
$T_0 = 20,3^\circ C$		Erzeugte Wärme dQ nach Gleichung 3.13, Kap 3.2.3 in kJ	Umsatz U von H ₂ O ₂ nach Gl. 3.19 in %	Reaktionsgeschwindigkeit nach Gl. 3.17 in mmol/(l*min)
Zeit [min]	Temp. [°C]			
0,5	20,6	0,6	0,7	25,7
2,5	21,9	3,4	3,9	27,8
4,5	23,2	6,1	7,0	27,8
6,5	25,0	9,9	11,4	38,5
8,5	27,1	14,3	16,4	44,9
10,5	29,7	19,7	22,7	55,6
12,5	33,4	27,5	31,7	79,1
14,5	39,0	39,3	45,2	119,8
16,5	47,6	57,3	66,0	183,9
18,5	56,7	76,4	88,0	194,6
20,5	58,3	79,8	91,8	34,2
22,5	58,3	79,8	91,8	0,0
$\Delta T = 38,0K$				

$\Delta T_{ad} = 41,4K$		Versuch 2: $c(FeCl_3) = 0,75 mol/l$		
$T_0 = 20,9^\circ C$		Erzeugte Wärme dQ nach Gleichung 3.13, Kap 3.2.3 in kJ	Umsatz U von H ₂ O ₂ nach Gl. 3.19 in %	Reaktionsgeschwindigkeit nach Gl. 3.17 in mmol/(l*min)
Zeit [min]	Temp. [°C]			
0,5	21,3	0,8	1,0	34,2
2,5	23,8	6,1	7,0	53,5
4,5	27,3	13,4	15,5	74,8
6,5	32,9	25,2	29,0	119,8
8,5	43,6	47,7	54,9	228,8
10,5	59,0	80,0	92,1	329,3
11,5	59,8	81,7	94,0	34,2
12,5	59,8	81,7	94,0	0
		$\Delta T = 38,9$		

$\Delta T_{ad} = 41,4K$		Versuch 3: $c(FeCl_3) = 1 mol/l$		
$T_0 = 20,5^\circ C$		Erzeugte Wärme dQ nach Gleichung 3.13, Kap 3.2.3 in kJ	Umsatz U von H ₂ O ₂ nach Gl. 3.19 in %	Reaktionsgeschwindigkeit nach Gl. 3.17 in mmol/(l*min)
Zeit [min]	Temp. [°C]			
0,5	21,6	0,2	2,7	94,1
2,5	25,2	7,8	11,4	77,0
4,5	30,4	18,7	23,9	111,2
6,5	41,7	42,4	51,2	241,6
8,5	59,9	80,6	95,2	389,2
9,5	60,2	81,3	95,9	12,8
		$\Delta T = 39,7K$		

Anhang 7: Thermostateistung – Erwärmung von Leitungswasser:

Leistung des Thermostats:	2 kW
Förderstrom :	0,00025 m ³ /s

Zeit [min]	Temperatur [°C]
0	20
0,5	20,6
1	22,4
1,5	24,6
2	26,3
2,5	27,8
3	29
3,5	29,7
3,75	30
4,25	32,5
4,75	34,5
5,25	36,4
5,75	38,2
6,25	40,1
6,75	41,9
7,25	43,8
7,75	45,5
8,25	47,3
8,75	49,1

Gefahrensätze

Wasserstoffperoxid:**Gefahrenhinweise - H-Sätze:**

H271: Kann Brand oder Explosion verursachen; starkes Oxidationsmittel.

H302: Gesundheitsschädlich bei Verschlucken.

H314: Verursacht schwere Verätzungen der Haut und schwere Augenschäden.

H332: Gesundheitsschädlich bei Einatmen.

H335: Kann die Atemwege reizen.

Sicherheitshinweise - P-Sätze:

P220: Von Kleidung /.../ brennbaren Materialien fernhalten/entfernt aufbewahren.

P280: Schutzhandschuhe/ Schutzkleidung/ Augenschutz/ Gesichtsschutz tragen.

P305 + P351 + P338: Bei Kontakt mit den Augen einige Minuten lang mit Wasser spülen. Vorhandene Kontaktlinsen nach Möglichkeit entfernen. Weiter spülen.

Eisen(III)-Chlorid:**Gefahrenhinweise - H-Sätze:**

H302: Gesundheitsschädlich bei Verschlucken.

H315: Verursacht Hautreizungen.

H318: Verursacht schwere Augenschäden.

H317: Kann allergische Hautreaktionen verursachen.

Sicherheitshinweise - P-Sätze:

P280: Schutzhandschuhe/Schutzkleidung/Augenschutz/Gesichtsschutz tragen.

P301+P312: Beim Verschlucken Bei Unwohlsein Giftinformationszentrum oder Arzt anrufen.

P302+P352: Bei Kontakt mit der Haut mit Wasser und Seife waschen.

P305+P351+P338: Bei Kontakt mit den Augen einige Minuten lang mit Wasser spülen. Vorhandene Kontaktlinsen nach Möglichkeit entfernen. Weiter spülen.

P310: Sofort Giftinformationszentrum oder Arzt anrufen.

P501: Entsorgung des Inhalts / des Behälters gemäß den örtlichen / regionalen / nationalen / internationalen Vorschriften.

Notizen
