

Protokoll zur Laborübung Verfahrenstechnik

Übung: Reaktionstechnik I

Betreuer: Dr. Alexander Reichhold

Durchgeführt von:

Marion Pucher
Matthias Steiger

Mtk.Nr.:0125440 Kennzahl: S26
Mtk.Nr.:0125435 Kennzahl: S29

Inhaltsverzeichnis

<u>1</u>	<u>ZIEL DER ÜBUNG</u>	<u>3</u>
<u>2</u>	<u>BESCHREIBUNG DER APPARATUR</u>	<u>3</u>
<u>3</u>	<u>VERSUCHSDURCHFÜHRUNG</u>	<u>4</u>
3.1	RÜHRKESSEL	4
3.2	STRÖMUNGSROHR	4
<u>4</u>	<u>MESSWERTE UND AUSWERTUNG</u>	<u>4</u>
4.1	RÜHRKESSEL	5
4.1.1	MITTLERE VERWEILZEIT:	5
4.1.2	ÜBERGANGSFUNKTION / VERWEILZEITSUMMENFUNKTION:	5
4.1.3	ALTERSVERTEILUNG / VERWEILZEITDICHTEFUNKTION	6
4.2	ROHRREAKTOR	7
4.2.1	ÜBERGANGSFUNKTION	7
4.2.2	VERWEILZEITDICHTEFUNKTION	8
<u>5</u>	<u>DISKUSSION UND INTERPRETATION DER ERGEBNISSE</u>	<u>8</u>
<u>6</u>	<u>ERGEBNISSE:</u>	<u>8</u>
6.1	RÜHRKESSEL	8
6.2	ROHRKESSELREAKTOR / STRÖMUNGSROHR	8

1 Ziel der Übung

Bevor ein Reaktor in einer technischen Anlage eingesetzt werden kann, müssen dessen Eigenschaften getestet und beschrieben werden. Je nach Bauart und Material ergeben sich unterschiedliche Merkmale wie zum Beispiel das Totvolumen. Um nun in späteren Experimenten mithilfe idealisierter Modelle diesen Reaktor verwenden zu können, müssen diese realitätsbedingten Parameter bekannt sein.

In dieser Übung sollen ein Rohrreaktor RR und ein Rührkessel RK hinsichtlich ihres Durchflussverhaltens untersucht werden. Dies geschieht mit einem Tracerexperiment, wo eine Stufenmarkierung mit NaOH aufgegeben wird. Aus den gemessenen Daten erhält man die Verweilzeitsummenfunktion des Systems und durch Differentiation nach der Zeit die Altersverteilung nach jedem Reaktor. Mithilfe der Modelle für die idealen Reaktoren (IRR, IRK) sollen die erhaltenen Messwerte beschrieben werden. Durch geeignete Parameter, welche die realen Verhältnisse beschreiben, sollen Modellkurven an die Messwerte approximiert werden.

2 Beschreibung der Apparatur

Der kontinuierliche Rührkessel hat ein Volumen von 2 Liter, welches sich aus der Anordnung von Zu- und Abfluss ergibt. Die Durchmischung des Reaktorinhaltes erfolgt mittels eines Blattrührers und eingebaute Stromstörer verhindern eine Trombenbildung.

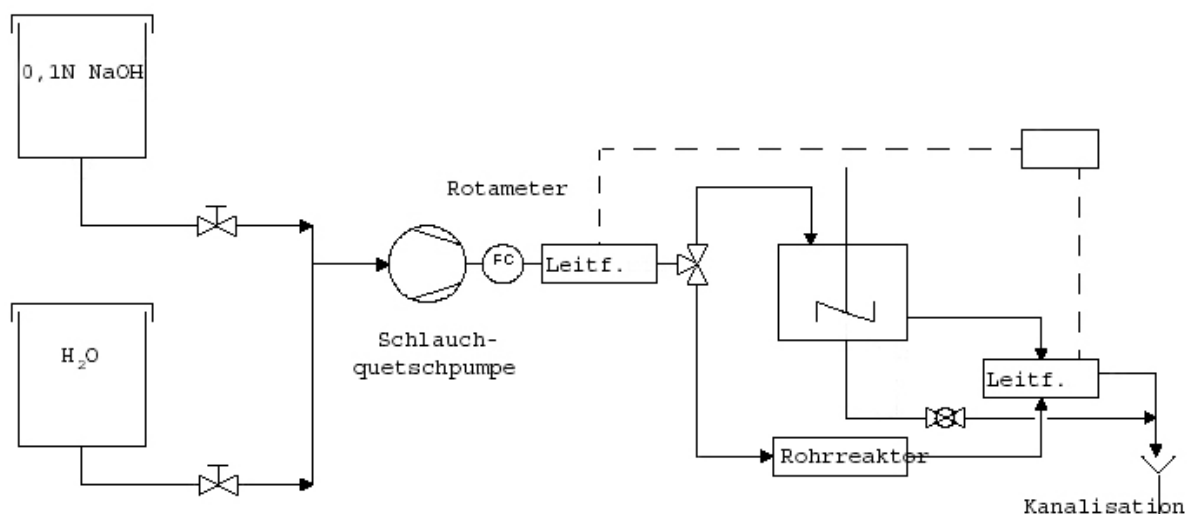
Der Rohrreaktor ist ein um einen Zylinder gewickelter PVC-Schlauch mit einem Volumen von 1 Liter. Über einen Dreiwegehahn kann zwischen diesen beiden Reaktortypen umgeschaltet werden.

Der Zulauf von demineralisiertem Wasser bzw. Natronlauge aus den Vorratsbehältern wird mittels zweier Hähne ausgewählt. Die Durchflussmenge der jeweils verwendeten Flüssigkeit wird über ein Rotameter reguliert und die Förderung in den angesteuerten Reaktor erfolgt mit Hilfe einer Schlauchquetschpumpe.

Zur Detektion ist am Reaktorein- und -ausgang je eine Leitfähigkeitsmesszelle angebracht. Die damit gemessenen Daten werden über Multimeter in elektrische Signale umgewandelt und mittels geeigneter Software in einem Computer dargestellt und aufgezeichnet. Die Aufzeichnung erfolgt im Sekundentakt.

Von der zweiten Messzelle weg führen Schläuche in den Abfluss. Zur vollständigen Entleerung besitzen sowohl der Rührkessel als auch das Strömungsrohr am tiefsten Punkt einen Hahn.

In der folgenden Abbildung ist der schematische Aufbau der gesamten Anordnung dargestellt.



3 Versuchsdurchführung

Zu Beginn wurden der Computer und die Leitfähigkeitsmesszellen eingeschaltet. Danach wurde der Wasservorratsbehälter mit demineralisiertem Wasser aufgefüllt. Anschließend wurde der Tracer (=0,1 N Natronlauge) hergestellt. Dazu wurden zu 10 Litern entionisiertes Wasser 40 g Ätznatron zugegeben und nach Auflösen und Homogenisieren in den Vorratsbehälter für NaOH gefüllt, welcher mit Phenolphthalin versetzt war um eine rosa Färbung hervorzurufen.

Anschließend wurde das ganze System auf Luftblasen in den Leitungsschläuchen hin überprüft und diese durch Zurückdrücken in den Vorratsbehälter entfernt.

Nachdem diese Vorbereitungsarbeiten abgeschlossen waren, konnte mit dem eigentlichen Versuch begonnen werden.

3.1 Rührkessel

Nach dem Spülen des Rührkessels wurde dieser mit entionisiertem Wasser gefüllt und bei einem Fluss von 15 L/h und unter Rühren auf Stufe 5 solange gewartet, bis ein stationärer Zustand (Leitfähigkeit vor Reaktor = Leitfähigkeit nach Reaktor) erreicht war. Dabei betrug die Leitfähigkeit vor dem Reaktor 0 mS/cm, ebenso wie nach dem Reaktor.

Nun wurde die Messwertaufzeichnung am PC gestartet, um sowohl Ein- als auch Ausgangssignal während der gesamten Versuchsdauer aufzuzeichnen und gleichzeitig der Hahn für die Wasserzufuhr geschlossen und jener für die Natronlauge geöffnet. Durch die so erfolgte Traceraufgabe wurde eine sprunghafte Veränderung der Eingangsleitfähigkeit erreicht. Der Rührer blieb weiterhin auf Stufe 5 und auch die Fördermenge von 15L/h wurde beibehalten. Der Durchfluss wurde während des Versuchs laufend kontrolliert und gegebenenfalls auf 15L/h nachgeregelt.

Der Versuch wurde solange betrieben, bis die Leitfähigkeit am Reaktoraustritt 97% der Eingangsleitfähigkeit betrug und dann der Versuch abgebrochen.

Der Reaktor wurde entleert und mit demineralisiertem Wasser gespült, bis sowohl an der Eingangs- wie auch Austrittsleitfähigkeitsmesszelle wieder 0mS/cm gemessen wurden.

3.2 Strömungsrohr

Nun wurde der Dreiwegehahn so geschaltet, dass der Rohrreaktor von der Pumpe mit demineralisiertem Wasser versorgt wurde. Die gesamte Apparatur wurde solange gespült bis die Leitfähigkeit vor und nach dem Reaktor konstant 0 mS/cm anzeigte.

Danach wurde bei gleichzeitigem Starten der Messwertaufzeichnung wieder von Wasser auf Natronlauge umgestellt, was wieder ein sprunghaftes Ansteigen des Eingangssignals zur Folge hatte. Es wurde wieder bei einem Fluss von 15L/h gemessen. Die Aufzeichnung der gemessenen Daten wurde abgebrochen als das Ausgangssignal konstant den Wert des Eingangssignals aufwies.

Anschließend wurde die Apparatur solange mit demineralisiertem Wasser gespült bis sowohl vor als auch nach dem Reaktor 0mS/cm angezeigt wurden. Danach wurde die Pumpe abgestellt, alle Ventile geschlossen und nach Abschalten des Computers auch die Hauptstromversorgung der Versuchsanlage abgeschaltet.

4 Messwerte und Auswertung

Bei diesem Experiment wurde die Konzentration der NaOH über die Leitfähigkeit bestimmt, da bei einem starken Elektrolyten wie der NaOH ein direkt proportionaler Zusammenhang zwischen Leitfähigkeit und Konzentration besteht. Daher gilt:

$$\Lambda = k_{\Lambda} \cdot c \quad \text{und} \quad \frac{\Lambda}{\Lambda_0} = \frac{k_{\Lambda} \cdot c}{k_{\Lambda} \cdot c_0} = \frac{c}{c_0} = F(t)$$

Λ Leitfähigkeit nach dem Reaktor [mS/cm]

Λ_0 Leitfähigkeit vor dem Reaktor [mS/cm]

k_{Λ} Leitfähigkeitskoeffizient [mol·cm/(l·mS)]

c Konzentration nach dem Reaktor [mol/l]
c₀ Konzentration vor dem Reaktor [mol/l]

4.1 Rührkessel

Aus den Messwerten konnte durch Division der Ausgangsleitfähigkeit durch die Eingangsleitfähigkeit und Auftragung dieser Werte gegen die Zeit die Verweilzeitsummenfunktion erstellt werden. Durch Differenzbildung konnte auch die differenzierte Form die Altersverteilung dargestellt werden. Diese Messkurven wurden nun den errechneten Werten aus dem Modell für den IRK gegenübergestellt. Durch Variation des Anpassungsparameter α , welcher den Effekt des Totvolumens beschreiben soll, wurde eine approximierte Modellkurve erstellt.

4.1.1 Mittlere Verweilzeit:

Die mittlere Verweilzeit τ wird über das Reaktorvolumen (V_{RK}) und den Volumenstrom (\dot{V}) berechnet:

$$\tau = \frac{V_{RK}}{\dot{V}} = \frac{2l}{15l/h} = 0,13h = 480s$$

Diese mittlere Verweilzeit ist jedoch relativ Fehlerbehaftet, da der Volumenstrom nicht exakt eingehalten werden konnte. Um einen genaueren Wert für τ zu erhalten, kann durch Integration der Messkurve und Flächengleichheit dieser Wert ermittelt werden, da gilt:

$$\int_0^{\tau} F(t)dt = \int_{\tau}^{\infty} (1 - F(t))dt$$

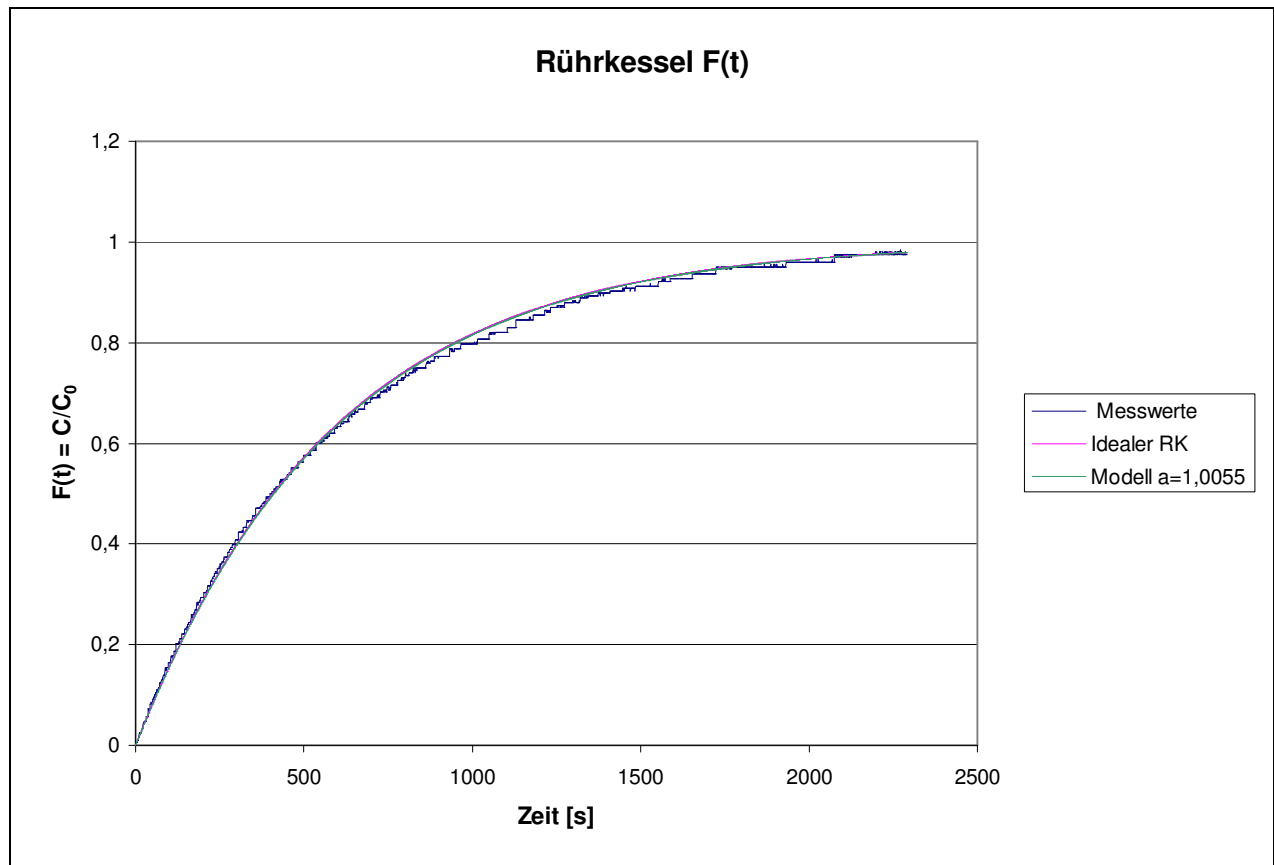
Somit beträgt der Wert für $\tau=588$ s.

4.1.2 Übergangsfunktion / Verweilzeitsummenfunktion:

$$F(t) = \frac{c}{c_0} = 1 - e^{-\frac{t}{\alpha\tau}}$$

F(t) Übergangsfunktion (Verweilzeit-Summenfunktion)
c Konzentration am Reaktorausgang [mol/l]
c₀ Aufgabekonzentration [mol/l]
t Zeit [s]
 τ mittlere Verweilzeit [s]
 α empirischer Anpassungsparameter für das Totvolumen

Im folgenden Diagramm sind die Kurven der Messwerte, des IRK und der modellierten Kurve dargestellt. Es wurde ein Wert von $\alpha= 1,0055$ ermittelt. Bei diesem Wert ist die mittlere relative Abweichung der Modellkurve von den Messwerten kleiner als 0,01%.



4.1.3 Altersverteilung / Verweilzeitdichtefunktion

$$E(t) = \frac{1}{\alpha \cdot \tau} \cdot e^{-\frac{t}{\alpha \cdot \tau}}$$

E(t)..... Verweilzeitdichtefunktion (Altersverteilungsfunktion)

Die Verweilzeitdichtefunktion wird durch Bildung des Differenzenquotienten der Übergangsfunktion erhalten.

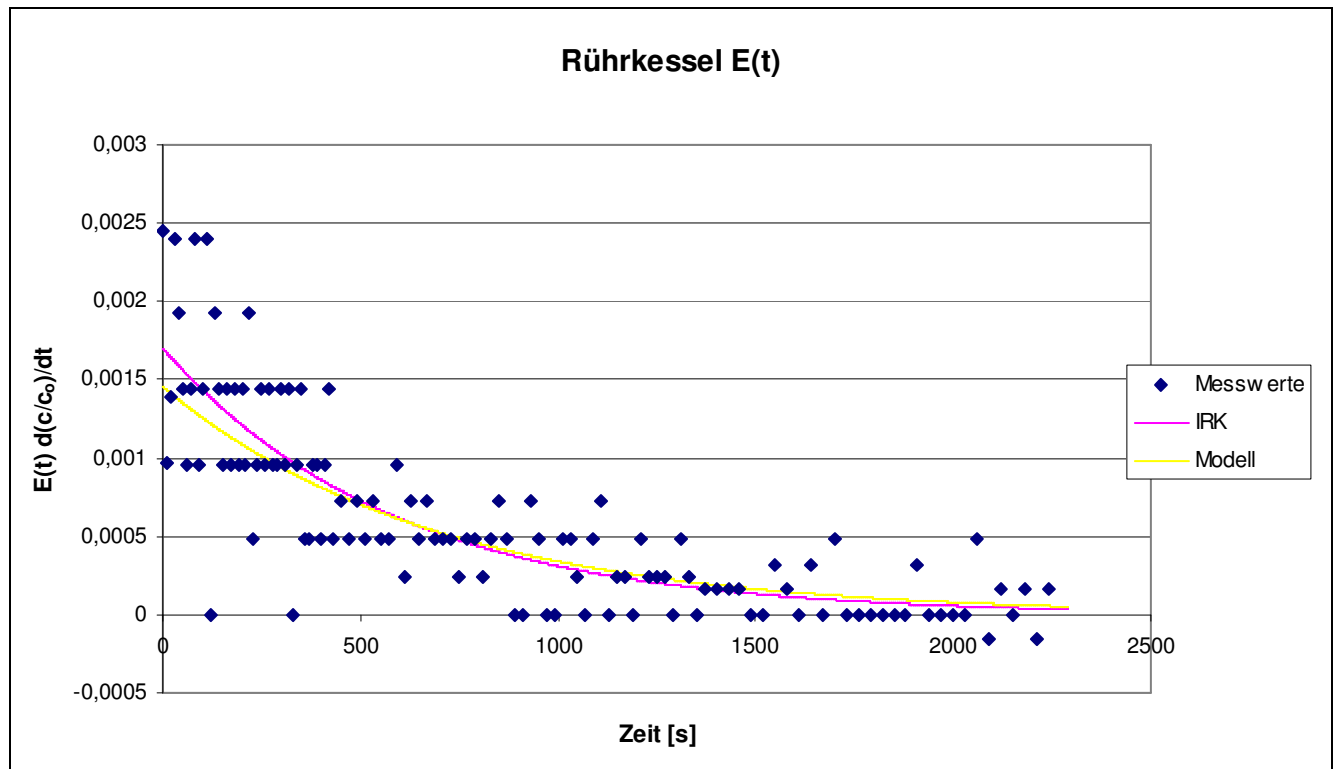
Der Zusammenhang zwischen den beiden Funktionen lautet somit:

$$\frac{dF(t)}{dt} = \frac{d(c/c_0)}{dt} = E(t)$$

Da bei der Bildung der Differenzenquotienten aus den Messwerten oft keine Differenz (0) errechnet wurde, musste das Intervall zwischen den Messwerten auf 20 Sekunden angehoben werden

Die Kurve des idealen Rührkessels mit dem Anpassungsparameter α für das Totvolumen wurde auch eingezeichnet (angepasste Modellkurve).

Der reale Rührkessel hat aufgrund des sich ergebenden größeren Reaktorvolumens im Vergleich zum idealen Reaktor eine längere mittlere Verweilzeit und daher weist die Kurve der Verweilzeitverteilung für den realen Reaktor einen flacheren Verlauf auf.



4.2 Rohrreaktor

Beim Strömungsrohr erfolgte die Auswertung analog zum Rührkessel, nur wurde die Modellkurve mithilfe einer Rührkesselkaskade (RKK) erstellt. Der ideale Reaktor würde durch eine RKK mit unendlich vielen Rührkesseln beschrieben werden.

Aufgrund der Fakultätsfunktion, die in diesem Rechengang zur Modellkurvererstellung verwendet wird, konnten nur eine maximale Rührkesselzahl von $n=130$ berechnet werden, da die Rechenleistung mit steigender Kesselzahl drastisch zunimmt.

Die mittlere Verweilzeit errechnete sich zu $\tau = 160$ s. (aus den Flächenvergleichen, mithilfe des Volumenstroms ergibt sich ein Wert von $\tau=240$ s)

4.2.1 Übergangsfunktion

$$F(t) = 1 - e^{-\frac{t}{\tau}} \cdot \sum_{n=0}^{n-1} \frac{1}{n!} \left(\frac{t}{\tau} \right)^n \quad \text{bzw. in ausgeschriebener Form}$$

$$F(t) = \frac{c}{c_0} = 1 - \left[1 + \left(n \cdot \frac{t}{\tau} \right) + \frac{1}{2!} \left(n \cdot \frac{t}{\tau} \right)^2 + \frac{1}{3!} \left(n \cdot \frac{t}{\tau} \right)^3 + \dots + \frac{1}{(n-1)!} \left(n \cdot \frac{t}{\tau} \right)^{(n-1)} \right] \cdot e^{-\left(n \cdot \frac{t}{\tau} \right)}$$

F(t)..... Übergangsfunktion (Verweilzeit-Summenfunktion)

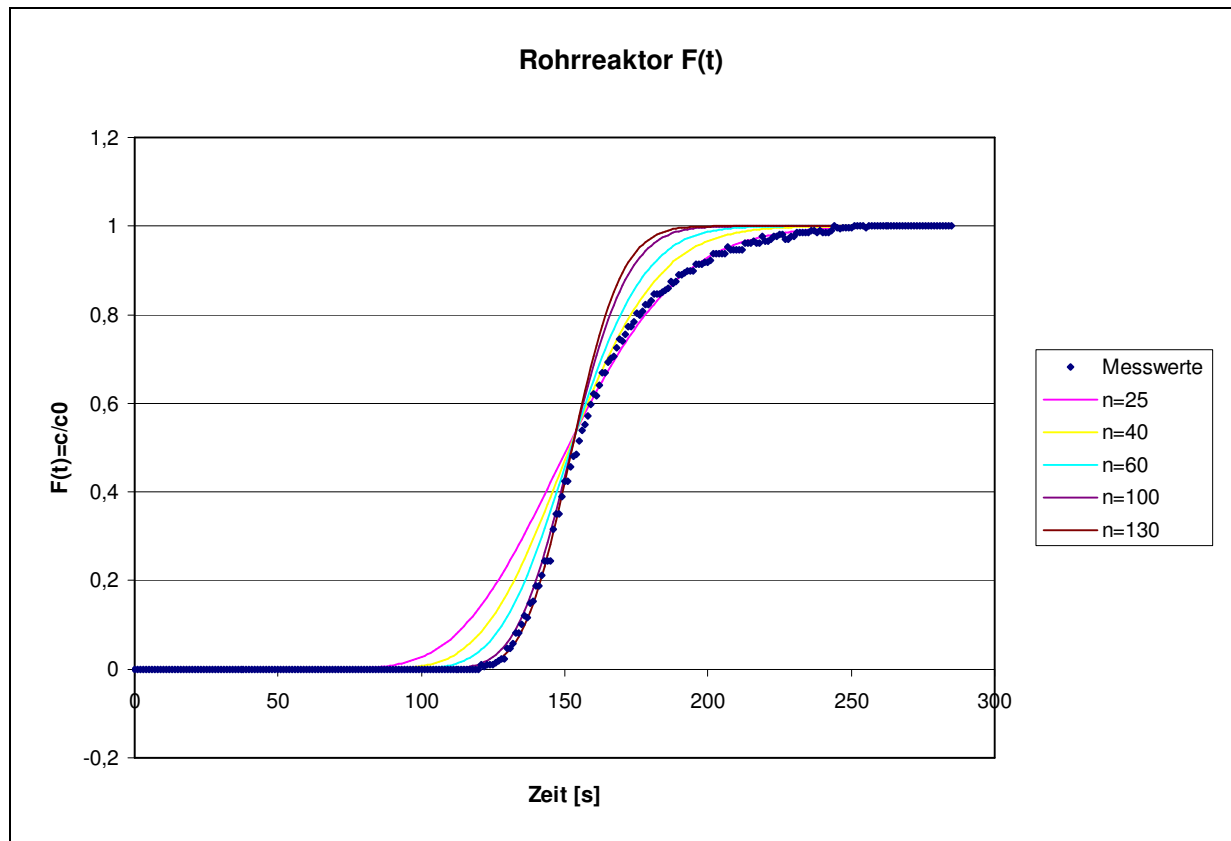
c Konzentration am Reaktorausgang [mol/l]

c_0 Aufgabekonzentration [mol/l]

t..... Zeit [s]

τ mittlere Verweilzeit [s]

n..... Anzahl der Rührkessel, Anpassungsparameter zur Beschreibung des Rohrreaktors



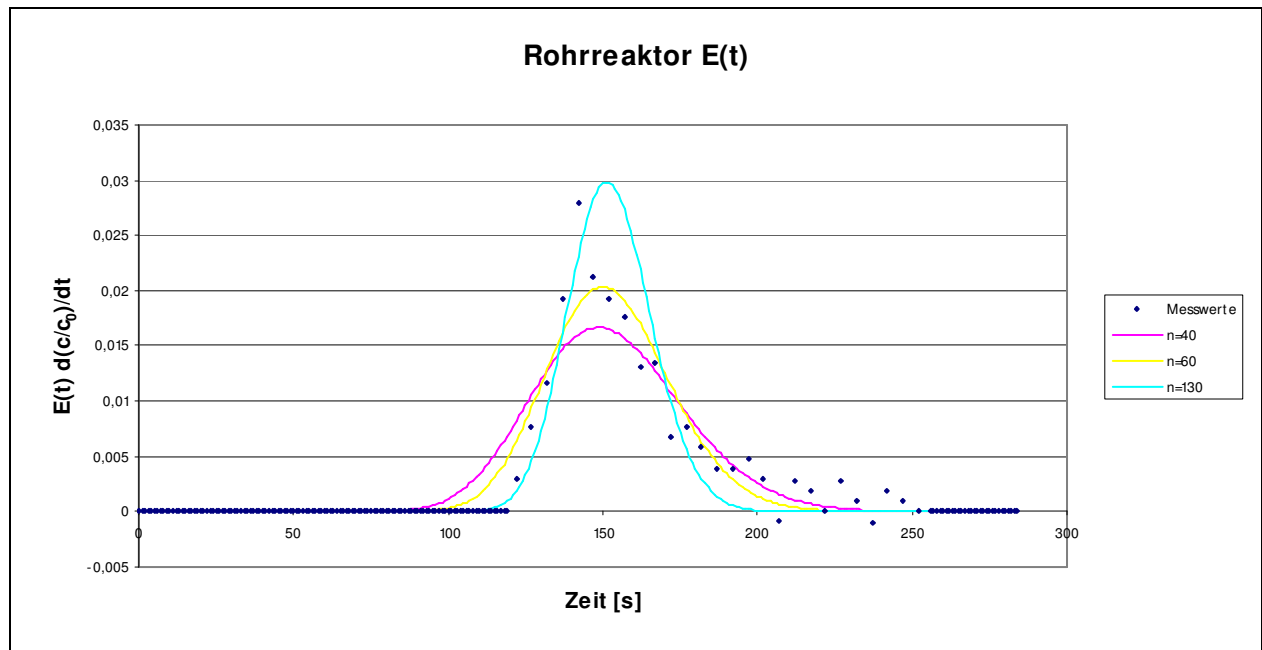
4.2.2 Verweilzeitdichtefunktion

$$E(t) = \frac{n}{\tau \cdot (n-1)!} \cdot \left(n \frac{t}{\tau} \right)^{n-1} \cdot e^{-n \frac{t}{\tau}}$$

Die Funktion $E(t)$ wird ebenfalls durch Bildung des Differenzenquotienten der Übergangsfunktion ermittelt.

Der Zusammenhang der beiden Funktionen lautet auch hier:

$$\frac{dF(t)}{dt} = E(t)$$



5 Diskussion und Interpretation der Ergebnisse

Der Rührkessel lieferte ein interessantes und teilweise überraschendes Ergebnis. Die gemessene $F(t)$ Funktion stimmte ziemlich genau mit der Kurve eines IRK überein. Jedoch hat der gefundene Wert für den Anpassungsparameter α (Totvolumen) einen Wert >1 . Bezogen auf das Totvolumen wäre dies ein absurdes Ergebnis. Es hätte nämlich einen negativen Zahlenwert. Die Ursache für dieses Ergebnis kann mehrschichtig sein. Einerseits beeinflusst natürlich der ermittelte Zahlenwert für die mittlere Verweilzeit die Lage der Kurve des IRK. Um ein Totvolumen zu bekommen müsste dieser Wert größer sein als der ermittelte. Es könnte auch das tatsächliche Totvolumen relativ klein sein. Da der Wert für α aber nur geringfügig > 1 ist, scheint der Messfehler zu groß zu sein um dieses kleine Totvolumen festzustellen.

Der größte Fehler kommt wahrscheinlich durch den zeitlich nicht konstanten Volumenstrom zustande. Das Rotameter unterlag während der Messungen Schwankungen um ca. 2 l/h und musste mehrmals nachgeregelt werden. Besonders groß ist hier der Fehler beim Umschalten von einer Lösung auf die andere, da das Rotameter für Wasser und 20°C kalibriert ist.

Die mittlere Verweilzeit wurde für die Berechnungen daher über die integrierte Fläche ermittelt und nicht über den Volumenstrom, da sonst der Fehler sicher größer ist.

Die Leitfähigkeitsmessung verursacht eine im Vergleich dazu sehr geringen Fehler. Die Genauigkeit der Messzellen wird auf $\pm 0,02 \text{ mS/cm}$ geschätzt. Weiters kann es sein, dass keine vollständige Durchmischung der bereits vorhandenen Tracerlösung mit der frisch hergestellten und dazugeleerten geschieht, was sich in Form Konzentrationsgradienten, Inhomogenitäten usw. äußern würde. Da aber das Eingangssignal sehr konstant war kann daher davon ausgegangen werden, dass diese Fehler sowie Temperaturschwankungen oder Fehler bei der Zeitnahme durch den Computer vernachlässigbar klein sind.

Problematisch war teilweise die Bildung der Differentialfunktion, da das Messgerät gewisse Stufen aufwies, welche eine Breite $> 1 \text{ sec.}$ hatten. Es musste daher das Intervall der Differenzenbildung entsprechend vergrößert werden. (bis zu 20 sec.). (Dieses Problem trat bei beiden Versuchen auf.)

Beim Stömungsrohr konnte auch eine interessante Erscheinung beobachtet werden. Die Modellierung mit der RKK erlaubte keine eindeutige Beschreibung durch nur eine Kesselanzahl. Der Beginn des Kurvenverlaufs wird besser mit einer größeren Anzahl $n > 100$ beschrieben gegen Ende sinkt diese Zahl sogar gegen $n=25$. Dieser Effekt lässt sich gut aus den Modellannahmen für das Ideale Strömungsrohr ableiten: Hier wird von einer perfekten Propfenströmung ausgegangen, d.h. es kommt zu keiner Durchmischung in Strömungsrichtung, aber optimale Homogenität im Querschnitt. Im Realfall gibt es natürlich Wechselwirkungserscheinungen sowohl zwischen den Fluidbestandteilen als auch mit der

Gefäßwand. Es kommt daher auch zur Vermischung in Strömungsrichtung. Mit steigender Zeit, d.h. längerem Reaktor oder langsamerer Fließgeschwindigkeit nehmen diese Vermischungserscheinungen zu. Es kommt also zu einer immer größeren Abweichung vom Idealmodell. Da das Idealmodell nun mit unendlich vielen Kesseln in einer RKK beschrieben werden kann, ist die Abnahme der Rührkesselanzahl mit steigender Versuchsdauer nicht weiter verwunderlich.

Dieser Effekt ist auch deutlich in der Altersverteilung zu sehen. Im Idealfall wäre genau an der Stelle der mittleren Verweilzeit eine unendlich hohe Funktion mit breite 0 und Fläche 1 zu erwarten.

6 Ergebnisse:

6.1 Rührkessel

Mittlere Verweilzeit:

Aus dem Volumenstrom τ	480 s
Aus dem Vergleich der Flächenintegrale τ	588 s

Anpassungsparameter α	1,0055
(„Effektives“ Reaktorvolumen)	2,011L)

6.2 Rohrreaktor / Strömungsrohr

Mittlere Verweilzeit:

Aus dem Volumenstrom τ	240 s
Aus dem Vergleich der Flächenintegrale τ	160 s
Anzahl der theoretischen Rührkessel	Zwischen 25/130 gute Näherung ca. 50