

Protokoll

Verweilzeit

Gruppe 29

Guido Petri, Matrikelnummer 364477

Rami Michael Saoudi, Matrikelnummer 356563

Inhaltsverzeichnis

Aufgabenstellung.....2
 1. Theorie.....2
 2. Experimenteller Teil.....5
 3. Auswertung.....7
 4. Ergebnis und Diskussion.....10
 5. Zusammenfassung.....11
 6. Symbolverzeichnis.....11
 7. Anhang.....12
 8. Quellen.....12

Aufgabenstellung

Die Verweilzeit zwei realer Reaktoren wird bestimmt durch Messungen der Leitfähigkeit am Ausgang der jeweiligen Reaktoren.

1. Theorie

Die Verweilzeit ist eine Größe, die einem kontinuierlichen Reaktor zugeordnet werden kann. Sie steht für die durchschnittliche Zeit, die ein Teilchen braucht, um durch das Reaktor zu gelangen. Die Verweilzeit ist wichtig, um die genaue Reaktionszeit eines Reaktionsgemisches in einem Reaktor zu kontrollieren; Bleibt das Gemisch in das Reaktor zu lange, können unerwünschte Folge- und Nebenreaktionen passieren, verbraucht es aber zu wenig Zeit unter den Reaktionsbedingungen, ist der Umsatz gering. Um die Verweilzeit zu berechnen benutzt man zwei Tracermarkierungsverfahren: die Stoßmarkierung und die Sprungmarkierung. Das erste besteht aus der Zugabe einer bestimmten Tracersubstanzmenge in den Eingang des Reaktors; das zweite aus der konstanten Zugabe einer bestimmten Lösung der Tracersubstanz am Eingang des Reaktors ab einem Zeitpunkt $t = 0$ s. Die Tracerkonzentration in Abhängigkeit der Zeit wird in den Verfahren wie folgend dargestellt:

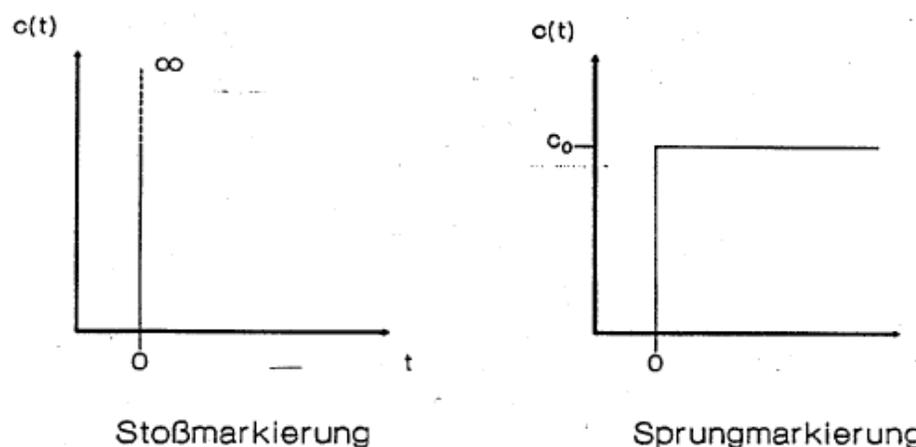


Abb. 1: Stoß- und Sprungmarkierung als Eingangssignal

aus Quelle (2)

Mit einer Stoßmarkierung kann man die Verweilzeitverteilungsfunktion $E(t)$ berechnen. Diese ist definiert als die relative Häufigkeit der Tracermoleküle in Abhängigkeit der Zeit am Ausgang des Reaktors; Es zeigt also an, was für ein Bruchteil der insgesamt eingebrachten Moleküle das Reaktor von der Zeit t bis $t + dt$ verlässt. Hierfür benutzt man häufig die reduzierte Verweilzeit, die sich aus der hydrodynamische Verweilzeit und aus der effektiven Verweilzeit t berechnen lässt:

$$\theta = \frac{t}{\tau_h}$$

Die Verweilzeitverteilungsfunktion wird wie folgend dann berechnet:

$$E(\theta) = \frac{c(\theta)}{\int_0^{\infty} c(\theta) d\theta}$$

Durch Integration dieser Funktion bekommt man die Verweilzeitsummenfunktion:

$$F(\theta) = \int_0^{\theta} E(\theta) d\theta$$

Diese Funktion bekommt man auch als Ergebnis einer Sprungmarkierung, indem man die Konzentration zu einen gegebenen Zeitpunkt durch die Konzentration, die sich am Unendlichen einstellt:

$$F(\theta) = \frac{c(\theta)}{c(\theta=\infty)}$$

Diese Funktion gibt an, welcher Bruchteil der Moleküle insgesamt bis zum Zeitpunkt θ den Reaktor verlassen hat. Die mittlere Verweilzeit gibt an, wie lange die Teilchen im Durchschnitt in dem Reaktor bleiben:

$$\tau = \int_0^{\infty} t \cdot E(t) dt$$

Die Gewichtung mit der relativen Häufigkeit erfolgt, sodass es berücksichtigt wird, dass zu verschiedenen Zeitpunkten verschiedenen Mengen der Markierungssubstanz den Reaktor verlassen. Die mittlere quadratische Abweichung σ^2 zeigt die Abweichung zwischen den realen Strömungsrohr und einen idealen PFTR:

$$\sigma^2 = \int_0^{\infty} E(t) \cdot (t - \tau)^2 dt$$

Für das ideale PFTR gelten einige Voraussetzungen. Erstens nimmt man an, dass es in axialer Richtung

keine Vermischung auftritt, jedoch in radialer Richtung eine komplette Durchmischung herrscht, das heißt, keine Stoff- und Temperaturgradienten vorhanden sind. Zweitens ist der Strömungsprofil komplett propfenartig. Dadurch ergibt sich, dass die Konzentration eines Stoffes vom Ort abhängig ist. Die Stoffbilanz eines PFTRs soll also über ein differentielles Volumenelement durchgeführt werden:

$$F dx \frac{dc}{dt} = uFc - uF(c + dc)$$

Diese Formel nimmt auch an, dass es wie in unserem Fall keine Reaktion gibt, also keine Senken oder Quellen vorhanden sind. Durch Umformung bekommt man also:

$$\frac{dc}{dt} = -u \frac{dc}{dx}$$

Beim PFTR gilt auch, dass die mittlere Verweilzeit gleich der hydrodynamischen Verweilzeit ist. Die mittlere reduzierte Verweilzeit ist dann:

$$\bar{\theta} = \frac{\tau}{\tau_h} = 1$$

Für das ideale CSTR gelten ähnliche Voraussetzungen. Es gibt hier keine Konzentration- oder Temperaturgradienten über das Reaktor und das Volumenstrom ist konstant. Die Stoffbilanz ist also:

$$V_R \frac{dc}{dt} = \dot{V} (c_0 - c)$$

Durch Einsetzen der hydrodynamischen und reduzierten Verweilzeit, mit Variablentrennung aufgeführte Integration und Auflösung nach der Verweilzeitsummenfunktion ergibt sich:

$$F(\theta) = 1 - e^{-\theta}$$

$$E(\theta) = e^{-\theta}$$

Für reale Reaktoren gelten diese Formeln aber nicht. Man kann aber durch eine Modelleinführung sozusagen eine Linearkombination der ideale Reaktoren für beliebigen reale Reaktoren finden: Das nennt sich das Kaskadenmodell. Darunter versteht man eine Reihe nacheinander geschalteten idealen Rührkesseln, die mit idealen PFTRs von der Länge $L = 0$ m zusammenschaltet wurden. Unter diesem Modell kriegt man folgenden Formeln:

$$E(\theta) = \frac{n(n\theta)^{n-1}}{(n-1)!} e^{-n\theta}$$

$$\sigma_\theta^2 = \frac{\sigma^2}{\tau_h^2} = \frac{1}{n}$$

Mit n als Anzahl der idealen Rührkesseln. Diese Zahl ist entscheidend, denn mit $n = 1$ handelt es sich um einen idealen CSTR und mit $n = \infty$ handelt es sich um einen idealen PFTR. Für das PFTR muss man auch einen Modell einführen, nämlich den Dispersionsmodell; bei dem gibt es Diffusion in der Strömungsrichtung, und ist deshalb ähnlicher der Realität. Diese Mischvorgänge können analog dem Fick'schen Gesetz behandelt werden, und ergeben folgende Formel:

$$\frac{dc}{dt} = -u \frac{dc}{dx} + D_{ax} \frac{d^2 c}{dx^2}$$

Hier wird die Bodensteinzahl Bo eingeführt. Die obige Formel lautet in dimensionsloser Form

$$\frac{dc}{d\theta} = \frac{1}{Bo} \frac{d^2 c}{dz^2} - \frac{dc}{dz}$$

mit

$$Bo = \frac{u \cdot L}{D_{ax}}$$

$$\theta = \frac{t}{\tau_h} = \frac{t \cdot u}{L}$$

$$z = \frac{x}{L}$$

Für dieses Modell ist Bo die Kennzahl: bei $Bo \rightarrow 0$ nähert sich das Reaktor an das ideale CSTR, während bei $Bo \rightarrow \infty$ es sich an das ideale PFTR nähert. Für $Bo > 50$ nähern sich die Modelle so, dass die Bodensteinzahl an der Kesselzahl überföhrt werden kann:

$$Bo \approx 2n$$

2. Experimenteller Teil

a. Reaktion

In diesem Versuch wurde keine Reaktion betrachtet.

b. Aufbau

Für das Versuchsaufbau wurden zwei Reaktoren benötigt. Für das erste Teil des Versuches wurde einen PFTR (Plug Flow Tubular Reactor) benutzt, welches Volumen 2655 mL betrug, mit einem Durchmesser von 0,013 m und eine Länge von 20 m. Es wurde für dieses Teilversuch Kaliumpermanganat benutzt. Für das zweite Teilversuch wurde einen CSTR (Continuous Stirred Tank

Reactor) mit einer Flüssigkeitsvolumeneinstellung von 1200 mL benutzt. Es wurde in diesem Versuch Kaliumchlorid benutzt. Beide Reaktoren hatten Rotametern vor ihrem Eingang angeschlossen, um das Volumenstrom messen zu können. Am Ausgang gab es eine Messzelle, welche die Leitfähigkeit der ausgehenden Lösung gemessen hat.

c. Durchführung

Die Durchführung für jedes Teilversuch war unterschiedlich. Am PFTR wurden Leitfähigkeitsmessungen mittels einem Computer und der Messzelle in Abhängigkeit der Zeit aufgenommen. Ungefähr 2 mL von Kaliumpermanganatlösung wurden in dem Eingang des Reaktors eingegeben. Die Messungen wurden jeweils bei 60, 90 und 126 L/h nach RotameterEinstellung aufgenommen. Der genaue Volumenstrom lässt sich mit Hilfe der Formel

$$\dot{V} = 1,33 \cdot x + 16,4$$

berechnen, wobei x die RotameterEinstellung ist. Die Zeiten, wo das Kaliumpermanganat am Eingang gegeben wurde, betragen 30 s, 420 s und 750 s, jeweils für 60, 90 und 126 L/h. Für das zweite Teilversuch am CSTR wurden auch Leitfähigkeitsmessungen mit Hilfe des Computers in Abhängigkeit der Zeit aufgenommen. Die RotameterEinstellungen lassen sich mit der Formel

$$\dot{V} = 1,12 \cdot x + 13,2$$

in das Volumenstrom übertragen. Bei 60 L/h wurde Kaliumchlorid mit Hilfe einer Dosierpumpe in das Reaktor eingegeben, bis die Leitfähigkeit konstant war. Der Zeitpunkt, bei dem Kaliumchlorid zum Reaktor gegeben wurde, betrug 540 s. Es wurde dann eine Glasglocke in das Flüssigkeitsvolumen eingegeben, um eine Totzoneuntersuchung durchzuführen. Die Durchführung war genau die selbe, wobei der Zeitpunkt, an dem Kaliumchlorid eingegeben wurde, sich auf ungefähr 220 s verändert hat.

d. Beobachtungen/Messprotokolle

Im ersten Teilversuch gab es eine große Dispersion des Kaliumpermanganats im Rohr. Die Leitfähigkeitsmessungen stehen zur Verfügung unter

<http://www.guidopetri.com/labreports/tc/rohr.txt>

für das Versuch im PFTR,

<http://www.guidopetri.com/labreports/tc/ohne%20glocke.txt>

für das Versuch im CSTR ohne Totzoneuntersuchung, und

<http://www.guidopetri.com/labreports/tc/mit%20glocke.txt>

für das Versuch im CSTR mit Totzoneuntersuchung.

3. Auswertung

Zuerst wurden die Volumenströme für die Reaktoren berechnet:

$$V_{Rohr}^{\cdot} = 1,33 \cdot x + 16,4$$

$$V_{60,PFTR}^{\cdot} = 96,2 \frac{L}{h}$$

$$V_{90,PFTR}^{\cdot} = 136,1 \frac{L}{h}$$

$$V_{126,PFTR}^{\cdot} = 183,98 \frac{L}{h}$$

$$V_{Kessel}^{\cdot} = 1,12 \cdot x + 13,2$$

$$V_{60,CSTR}^{\cdot} = 80,4 \frac{L}{h}$$

Die hydrodynamische Verweilzeit wurde dann berechnet:

$$\tau_{h,60,PFTR} = 99,3555 s$$

$$\tau_{h,90,PFTR} = 70,2278 s$$

$$\tau_{h,126,PFTR} = 51,9513 s$$

$$\tau_{h,60,CSTR} = 53,7313 s$$

Die Summenfunktion wird dann für die jeweiligen Rohrversuche aufgestellt, und daraus die mittlere Verweilzeit und die Varianz bestimmt:

$$E(\theta) = \frac{c_k}{\sum_{k=0}^{\infty} c_k \Delta \theta}$$

$$\tau = \frac{\sum_{k=0}^{\infty} c_k \cdot t_k}{\sum_{k=0}^{\infty} c_k}$$

$$\sigma^2 = \frac{\sum_{k=0}^{\infty} c_k \cdot (t_k - \tau)^2}{\sum_{k=0}^{\infty} c_k}$$

Diese Zahlen wurden mit Hilfe von einem Tabellenkalkulationsprogramm berechnet. Die Kesselzahl n, die Bodensteinzahl, der Dispersionskoeffizient und die Reynoldszahl werden dann bestimmt:

$$n = \frac{\tau_h^2}{\sigma^2}$$

$$Re = \frac{\rho \dot{V} d}{F \cdot \eta}$$

$$\sigma_{\theta}^2 = \frac{\sigma^2}{\tau_h^2} = \frac{1}{n} = \frac{2}{Bo} + \frac{8}{Bo^2}$$

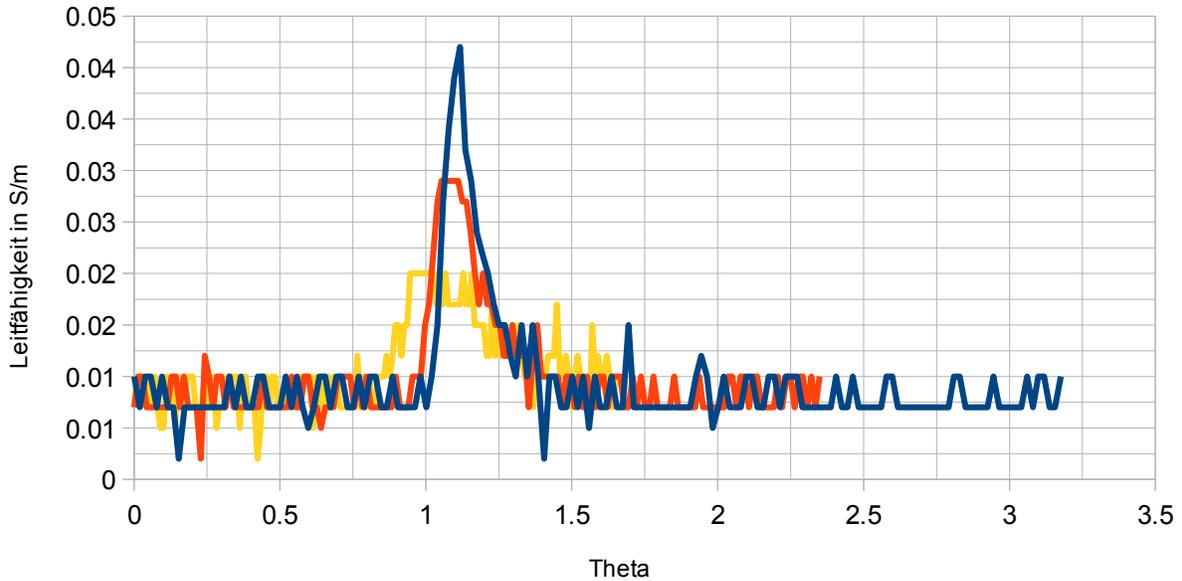
$$Bo = \frac{u \cdot L}{D_{ax}} = \frac{L^2}{\tau_h \cdot D_{ax}}$$

Die Ergebnisse wurden tabelliert:

	Rohr ₆₀	Rohr ₉₀	Rohr ₁₂₆
Volumenstrom [L/h]	96,2	136,1	183,98
τ_h [s]	99,3555	70,2278	51,9513
τ [s]	142,8971	113,9363	66,3939
σ^2 [s ²]	5481,0836	4890,4032	727,4228
n [-]	1,8010	1,0085	3,7103
Bo [-]	6,0024	4,0226	10,3018
D_{ax} [-]	1,4909	0,7063	1,3379
Re [-]	2611,9802	3695,3275	4995,3442

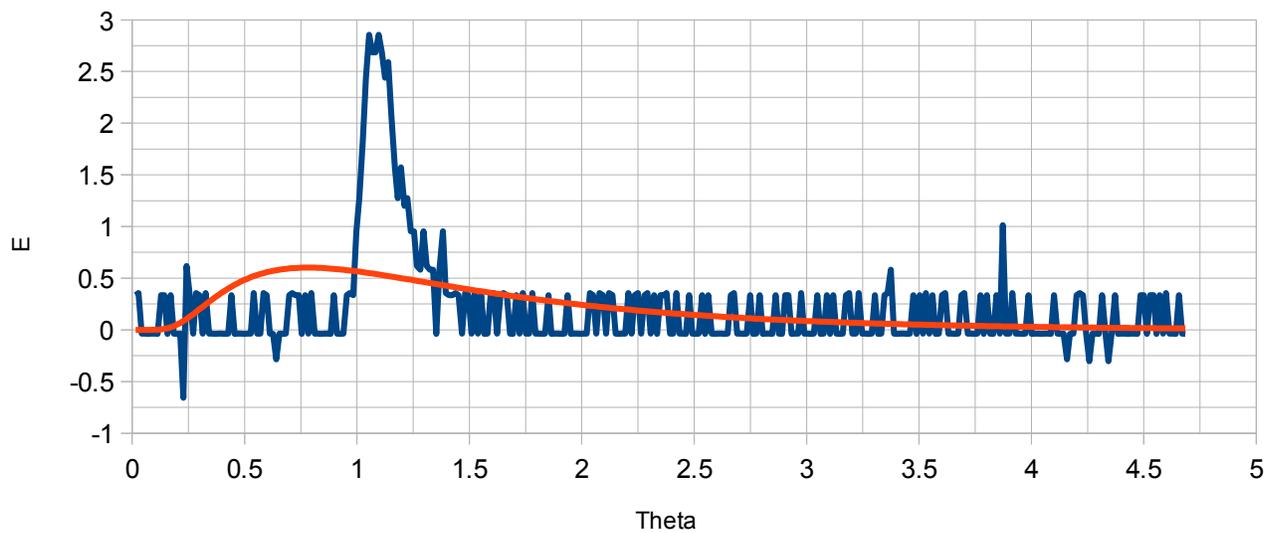
Ein Diagramm mit den drei Kurven wurde gezeichnet:

Relative Leitfähigkeit in Abhängigkeit der Zeit



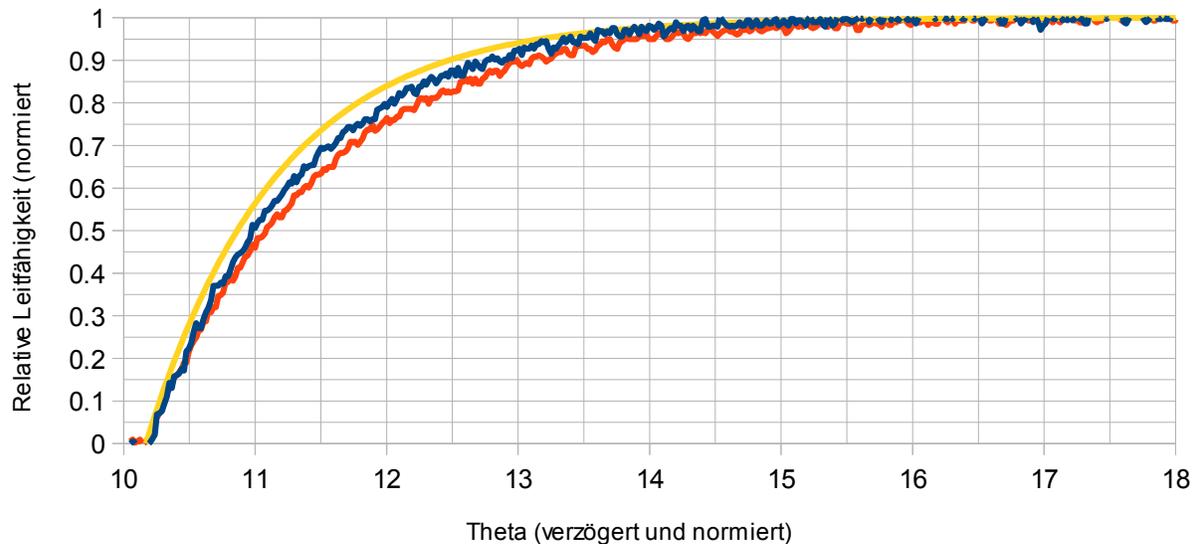
Im Diagramm entsprechen die gelbe, die rote und die blaue Kurve das erste, zweite und dritte Telexperiment. Dazu wurde auch ein Diagramm erstellt, was für den Volumenstrom 136,2 L/h das offene Dispersionsmodell für das gegebene B_0 und die eigentlichen Messwerte vergleicht.

E in Abhängigkeit von Theta



Hier steht die blaue Kurve für die experimentelle Messwerte und die rote für die Messwerte aus dem Dispersionsmodell. Für das Kesselexperiment wurden die Zeitangaben mit θ normiert und die Leitfähigkeiten nach Abzug der Basisleitfähigkeit durch ihrem Maximalwert dividiert, um einen Maximum von 1 zu haben. Die einfache Kurve, die Kurve mit Totzoneuntersuchung und die theoretische Kurve wurden in folgendem Diagramm eingezeichnet:

Leitfähigkeit in Abhängigkeit der Zeit



Im Diagramm ist die gelbe Kurve die theoretisch berechnete Kurve, die blaue Kurve das Experiment mit der Totzone und die rote Kurve das Experiment im Kessel ohne Totzone. Wie zu sehen ist nähert sich das Kessel an das ideale Kessel, wenn eine Totzone eingeführt wird.

4. Ergebnis und Diskussion

Aus den Messwerten entstehen die obigen Auswertungsdiagramme. Diese Kurven kann man miteinander vergleichen. Da sieht man, dass für ein gegebenes PFTR die Kesselzahl und Bodensteinzahl mit steigender Volumenstrom anscheinend sinkt, und dann steigt. Das scheint jedoch ein Fehler zu sein, da nach dem idealen Reaktor diese Zahlen sich nur vergrößern sollten, wenn der Volumenstrom erhöht wird. Die Messwerte wurden mit Hilfe von der Basisleitfähigkeit berechnet, die die Berliner Wasserbetriebe auf ihrer Webseite angegeben hat (siehe Quelle 1). Wenn man von der Vorperiode die Basisleitfähigkeit ausrechnet und benutzt, bekommt man eine negative Varianz für den gegebenen Volumenströme, was natürlich falsch sein muss. Dieses Vorgang kann dadurch zustande gekommen sein, dass durch einfache Wahrscheinlichkeit mehr Ionen sich in der Leitung befanden haben, als wir die Vorperiode durchgeführt haben, und während der Ende der jeweiligen Messungen die Ionenkonzentration geringer war, was zu einer niedrigeren Leitfähigkeit als die Basisleitfähigkeit führen würde, und deshalb sozusagen eine negative Konzentration auf unsere Auswertung angeben würde. Es wurde also angenommen, dass die Basisleitfähigkeit die war, die die BWB angegeben hat.

Für das Rührkessel kann man sehen, dass das Experiment sehr nah an dem idealen Rührkessel gelaufen ist; Durch Einführung der Totzone mit Hilfe einer Glasglocke lief das Experiment noch näher an das ideale CSTR.

5. Zusammenfassung

Die Untersuchung von unserem PFTR ergab Widersprüche, wenn man das im Vergleich mit dem idealen PFTR setzt, und die Untersuchung selbst scheint fehlerhaft zu sein, da unter Benutzung der Basisleitfähigkeit während einer 30 s - Vorperiode ergibt sich eine negative Varianz. Die Untersuchung des CSTR scheint viel besser gelaufen zu sein. Das Ergebnis war, dass unserem CSTR sehr nah an das ideale Reaktor liegt, und mit der Einführung einer Totzone nähert sich das reale Reaktor an das ideale.

6. Symbolverzeichnis

Symbole

t	Zeit
$E(\theta)$	Verweilzeitverteilungsfunktion
τ	mittlere Verweilzeit
σ^2	Varianz
θ	dimensionslose Zeit
τ_h	hydrodynamische Verweilzeit
$F(\theta)$	Verweilzeitsummenfunktion
d	Rohrdurchmesser
c	Konzentration
F	Querschnittsfläche des Rohrs
x	Längenangabe
u	Geschwindigkeit (axialer Richtung)
V_R	Volumen
\dot{V}	Volumenstrom
n	Kesselzahl
D_{ax}	axialer Dispersionskoeffizient
Bo	Bodensteinzahl
L	Rohrlänge
z	dimensionslose Länge
ρ	Dichte
η	Viskosität
Re	Reynolds-Zahl

Indices

k	Laufindice
0	Reaktoreingang
$60, 90, 126$	entsprechendes Volumenstrom (in Skalaeinheiten)
$PFTR$ (Rohr), $CSTR$ (Kessel)	entsprechendes Reaktortyp

7. Anhang

Die Exceldatei, die für die Auswertung benutzt wurde, steht zur Verfügung unter dem Link

http://www.guidopetri.com/labreports/tc/graphen_verweilzeit.ods

8. Quellen

1. <<http://www.bwb.de/content/language1/html/3255.php?PLZ=10623&searchbutton=Suchen>>, besucht am 5. Februar 2016 um 16:00.
2. Skript für das Versuch *Verweilzeit*, von der Technischen Universität Berlin, Grundpraktikum in Technischer Chemie, bearbeitet von Dipl.-Ing. Michael Gartz.