Versuchsauswertung Reaktionstechnik Verweilzeitverteilung

Florian Enzenberger (2033971) Sebastian Werner (2033878)

Versuchsbetreuer: Dr. P. Schulz / Dipl.-Ing. T. Weiss

Durchgeführt am 28.4.2005

Inhaltsverzeichnis

1	Versuchsbeschreibung	1		
2	Messreihen 2.1 Kalibrierung der Rotameter 2.2 Versuchsdurchführung 2.3 Versuchsergebnisse	1 1 2 2		
3	Ergebnisse 3.1 Verdrängungsmarkierung 3.2 Stoßmarkierung 3.3 Auftragung der Ergebnisse 3.3.1 Strömungsrohr 3.3.2 Rührkesselkaskade Eingang 3.3.3 Rührkesselkaskade Ausgang 3.3.4 Rührkessel 3.4 Bestimmung der Bodensteinzahl und des axialen Dispersionskoeffizeinten	3 3 4 5 6 7 8 9 10		
4	Diskussion der Ergebnisse und Fehlerbetrachtung4.1Vergleich der hydrodynamischen und der mittleren effektiven Verweilzeit4.2Fehlerquellen	10 10 12		
\mathbf{A}	Symbol-, Abbildungs- und Tabellenverzeichnis	Ι		
В	Abbildungsverzeichnis	Ι		
С	Tabellenverzeichnis			
D	Messschriebe			

1 Versuchsbeschreibung

In der Chemischen Reaktionstechnik ist die Verweilzeit, die ein infenitesimales Volumenelement in einem Reaktorverbleibt eine wichtige Kenngröße.

Im Praktikumsversuch soll für drei charakterische Reaktorbauformen eine Verweilzeitverteilung bestimmt werden. Hierzu bedient man sich 2 Methoden:

- **Stoßmarkierung** Zugabe eines Tracers (hier: NaOH 8, 5n) in Form eines DIRAC-Impulses
- Verdrängungsmarkierung Statt eines kontinuierlichen Volumenstromes an Wasser, wird nun ausschliesslich NaOH 0, 02n zugegeben

Der Nachweis des Tracers NaOH geschieht über Leitfähigkeitssensoren, welche über ein Interface an den Messrechner angeschlossen sind. Die untersuchten Reaktorbauformen sind:

- **Rührkessel** Kessel mit Rührer, Volumeninhalt von 1, 883*l*. Es befindet sich zusätzlich ein Leitfähigkeitssensor im Kessel.
- Strömungsrohr Aufgewickeltes PE-Rohr von 25,62 m Länge und einem Volumen von 1,712 l. Am Ende des Rohres befindet sich ein Leitfähigkeitssensor.
- Rührkesselkaskade Reihenschaltung von 5 Rührkesseln. Das Gesamtvolumen beträgt 2,467 *l*. Es befinden sich im Ersten und im Fünften Rührkessel Leitfähigkeitssensoren.

2 Messreihen

2.1 Kalibrierung der Rotameter

Da die Rotameter nur eine Angabe des Volumenstromes in Skalenteilen ermöglichen, muss zuerst kalibriert werden. Hierzu wird die Zeit ermittelt, die benötigt wird, um einen Messzylinder mit 100 ml zu befüllen. Die Messung wird pro Rotameter 3x durchgeführt. Beim Rotameter für H_2O des Rührkessels wurde die Kalibrierung 5x durchgeführt, da die ersten 3 Messungen starke Abweichungen aufwiesen.

	Strömungsrohr		Rührkess	elkaskade	Rührkessel		
	H_2O	NaOH	H_2O	NaOH	H_2O	NaOH	
SKT	21	21	15	15	20	20	
#1	1:18,51	1:09,76	0:29,09	0:30,77	0:49,03	0:50,53	
#2	1:20,24	1:12,21	0:30,89	0:30,40	0:53,19	0:51, 16	
#3	1:19,64	1:12,53	0:30,56	0: 30, 59	0:54,64	0:50,73	
#4					0:48,86		
#5					0:53,03		
\overline{t}	1:19,46	1:11,50	0:30,18	0: 30, 59	0:51,75	0:50,81	
$\dot{V}\left[\frac{l}{s}\right]$	0,00126	0,00140	0,00331	0,00327	0,00193	0,00197	
$\dot{V}\left[\frac{ml}{s}\right]$	1,258	1,399	3,313	3,269	1,932	1,968	
$\dot{V}\left[\frac{m^3}{s}\right]$	$1,258E^{-6}$	$1,399E^{-6}$	$3,313E^{-6}$	$3,269E^{-6}$	$1,932E^{-6}$	$1,968E^{-6}$	

Tabelle 1: Kalibrierung

2 MESSREIHEN

2.2 Versuchsdurchführung

Für die Messung werden die folgenden Reaktoren verwendet:

	Strömungsrohr	Rührkesselkaskade		Rührkessel
		1. Kessel	gesamt	
Volumen $[l]$	1,712	0,493	2,467	1,883

Tabelle 2: Reaktoren

Vor Beginn des eigentlichen Versuches werden alle Reaktoren solange mit destilliertem Wasser gespült, bis die Leitfähigkeit einen konstanten Wert erreicht hat. Zuerst wird eine **Verdrängungsmarkierung** vorgenommen. Hierzu wird gleichzeitig bei allen Reaktoren der Zufluss von H_20 auf 0, 02 n NaOH umgestellt. Nach Abschluss der Messung für die Verdrängungsmarkierung (Messwerte haben konstantes Niveau erreicht) werden die Reaktoren ausgiebig mit destilliertem Wasser gespült. Wenn die Leitfähigkeit wieder einen konstanten Wert erreicht hat, wird durch Zugabe jeweils von ca. 3 ml 8, 5 n NaOH durch das Septum der Reaktoren die **Stoßmarkierung** gestartet. Dieser Versuch ist beendet, wenn die Messwerte wieder das Ausgangsniveau erreicht haben.

2.3 Versuchsergebnisse

Die Konzentrationsmessung wird über Leitfähigkeitssensoren durchgeführt. Die Messwerte der Leitfähigkeit werden in einem Messintervall von $\Delta t \approx 3 s$ auf einen Rechner aufgezeichnet. Der Messwertverlauf ergibt sich wie folgt dargestellt.



Abbildung 1: Messwerte der Verdrängungsmarkierung



Abbildung 2: Messwerte der Stoßmarkierung

Der Zusammenhang zwischen Leitfähigkeit κ und Konzentration c ist definiert als

$$\kappa = const. \cdot \sum u_i \cdot Z_i \cdot c_i \tag{1}$$

mit der Mobilität des Ions $i \ u_i$ (konstant bei konstanter Temperatur), der elektrischen Ladung des Ions $i \ z_i$ und der Konzentration des Ions in der Lösung c_i . Somit folgt bei konstanter Temperatur, die für sämtliche Versuche angenommen wird, die Proportionalität $\kappa \propto c$. Daher kann für die Auswertung anstelle der Konzentration der Wert der Leitfähigkeit herangezogen werden. Die vier Messsonden weisen für die Leitfähigkeit von reinem destillierten Wasser einen unterschiedlichen Wert auf, der als *Offset* von den Messwerten abgezogen wird. Als Wert für den Offset wird die jeweils minimal gemessene Leitfähigkeit herangezogen.

	Strömungsrohr	Rührkesselkaskade		Rührkessel
		1. Kessel	gesamt	
Verdrängungsmarkierung	-0,003	-0,002	-0,002	6,150
Stoßmarkierung	-0,002	-0,003	-0,002	5,79

Tabelle 3: Offset der Leitfähigkeitssensoren

3 Ergebnisse

3.1 Verdrängungsmarkierung

Die hydrodynamische Verweilzeit τ ist laut Gleichung 1 in der Praktikumsanleitung definiert als

$$\tau = \frac{V_R}{\dot{V}} \tag{2}$$

mit dem Reaktionsvolumen V_R und dem Volumenstrom \dot{V} , welche aus Tabelle 1 und 2 entnommen werden. Da bei der Verdrängungsmarkierung Natronlauge das verdrängende Medium ist wird der Volumenstrom der NaOH-Pumpe herangezogen.

Die hydrodynamische Verweilzeit entspricht jedoch nicht der realen Verweilzeit, da Geschwindigkeitsänderung in radialer Richtung und Diffusion oder Dispersion in axialer Richtung gleich null sind. Deswegen wird die mittlere effektive Verweilzeit \bar{t} eingeführt. Nach Anweisung des Versuchsbetreuers ist diese für die Verdrängungsmarkierung zu

$$\overline{t} = \sum_{i} \left(1 - F(t)\right) \Delta t \tag{3}$$

definiert. Die dimensionslose Summenverteilung F(t) erhält man nach

$$F(t) = \frac{c(t)}{c_0} \tag{4}$$

aus den Konzentrationen c(t) der Verdrängungsmarkierung. Dabei stellt c_0 die maximal zu erreichende Endkonzentration an NaOH dar. Diese ist aufgrund von Unregelmäßigkeiten (vgl. Abbildung 1 auf Seite 2) nicht immer eindeutig zu ermitteln. Im Fall des Strömungsrohrs und der Rührkesselkaskade (Ausgang) kann jeweils der letzte Wert der Messreihe herangezogen werden. Im Fall der Rührkesselkaskade (Eingang) wird aufgrund eines leichten Absinkens der Konzentration nach Erreichen des Plateaus ein Mittelwert aus ca. 30 Werten im Bereich des Plateaumaximums für c_0 verwendet. Für den Rührkessel wird aufgrund von starker Streuung der Mittelwert aus den 20 letzten Messwerten herangezogen. Eine alternative Definition von c_0 als Maximum der Messwerte wird in 4.1 auf Seite 10 näher erläutert. Diese Alternative wird im Folgenden nur bei der mittleren effektiven Verweilzeit verwendet, nicht jedoch bei der grafischen Darstellung. Das Messintervall Δt entspricht in etwa 3 s und wird jeweils aus der Differenz zweier aufeinanderfolgender Messwerte gebildet.

Mit diesen Angaben können beide Verweilzeiten berechnet werden, wie in folgender Tabelle angegeben.

	Strömungsrohr	Rührkesselkaskade		Rührkessel	
		1. Kessel	gesamt		alternativ
Plateaumaximum c_0	3,273	4,627	4,761		3,482
hydrodynamische Verweilzeit τ in s	1224	151	755		957
mittlere effektive Verweilzeit \overline{t} in s	1522	177	1012	889	987

Tabelle 4: Verweilzeiten und Plateaumaximum für die Verdrängungsmarkierung

3.2 Stoßmarkierung

Die hydrodynamische Verweilzeit wird bei der Stoßmarkierung analog der Verdrängungsmarkierung nach Gleichung 2 berechnet. Für \dot{V} wird jedoch diesmal der Volumenstrom der H_2O -Pumpe herangezogen.

Die mittlere effektive Verweilzeit wird nach Gleichung 4 in der Praktikumsanleitung zu

$$\overline{t} \approx \frac{\sum_{i} t - i \cdot c_{i} \cdot \Delta t_{i}}{\sum_{i} c_{i} \cdot \Delta t_{i}} \tag{5}$$

berechnet. Hier gehen direkt die Messzeit t_i , die dazugehörige Konzentration c_i und das Messintervall Δt ein, dass analog zur Verdrängungsmarkierung aus der Differenz zweier auffeinanderfolgender Messwerte berechnet wird. Somit ergeben sich folgende Verweilzeiten.

	Strömungsrohr	Rührkesselkaskade		Rührkessel
		1. Kessel	gesamt	
hydrodynamische Verweilzeit τ in s	1360	149	745	975
mittlere effektive Verweilzeit \overline{t} in s	2610	196	1004	1323

Tabelle	e 5:	Verwei	lzeiten	für	die	Stof	3mar	kier	ung
---------	------	--------	---------	-----	-----	------	------	------	-----

3.3 Auftragung der Ergebnisse

Für die dimensionslose Auftragung von $E(\Theta)$ bzw. $F(\Theta)$ wird die dimensionslose Zeit Θ eingeführt die nach Gleichung 4 der Praktikumsanleitung als

$$\Theta = \frac{t}{\tau} = \frac{t}{\overline{t}} \tag{6}$$

definiert ist. F(t) wird nach Gleichung 4 und E(t) nach Formel 2 der Praktikumsanleitung

$$E(t) = \frac{c(t)}{\int_0^\infty c(t)dt} \tag{7}$$

mit der Vereinfachung

$$E(t) \approx \frac{c_i}{\sum_i c_i \Delta t} \tag{8}$$

berechnet. Es gilt

$$E(\Theta) = E(t) \cdot \tau \tag{9}$$

und

$$F(\Theta) = F(t) \tag{10}$$

Zum Vergleich der Messwerte mit dem idealen Verhalten werden zusätzlich die idealen Graphen aufgetragen, deren Gleichungen allesamt der Praktikumsanleitung entnommen sind. Für das ideale Strömungsrohr ist die Antwort auf die Verdrängungsmarkierung

$$F(\Theta)_{x=L} = \begin{cases} 0 : 0 < \Theta \le 1\\ 1 : \Theta > 1 \end{cases}$$
(11)

Für die Stoßmarkierung ergibt sich im Grenzfall $\Delta t \rightarrow 0$ ein sog. Dirac-Impuls

$$E(\Theta) = \delta \left(\Theta - 1\right) \tag{12}$$

Für den idealen Rührkessel gilt für die Verdrängungsmarkierung

$$F(\Theta) = 1 - \exp^{-\Theta} \tag{13}$$

und für die Stoßmarkierung

$$E(\Theta) = \exp^{-\Theta} \tag{14}$$

Für eine Rührkesselkaskade mit N Rührkessel
n lautet die Verweilzeitverteilung für die Stoßmarkierung

$$E(\Theta) = \frac{N \cdot (N \cdot \Theta)^{N-1}}{(N-1)!} \exp^{-N\Theta}$$
(15)

und für die Verdrängungsmarkierung

$$F(\Theta) = 1 - \exp^{-N\Theta} \cdot \sum_{i=0}^{N-1} \frac{1}{i!} \left(N \cdot \Theta\right)^i$$
(16)

Im Folgenden werden nun für alle Reaktortypen die Verweilzeit-Summenkurven sowie - Verteilungen graphisch dargestellt.





Abbildung 3: Strömungsrohr - Verweilzeit Summenkurve (Verdrängungsmarkierung)



Abbildung 4: Strömungsrohr - Verweilzeitverteilung (Stoßmarkierung)

3 ERGEBNISSE

3.3.2 Rührkesselkaskade Eingang



Abbildung 5: Rührkesselkaskade Eingang - Verweilzeit Summenkurve (Verdrängungsmarkierung)



Abbildung 6: Rührkesselkaskade Eingang - Verweilzeitverteilung (Stoßmarkierung)

3 ERGEBNISSE

3.3.3 Rührkesselkaskade Ausgang



Abbildung 7: Rührkesselkaskade Ausgang - Verweilzeit Summenkurve (Verdrängungsmarkierung)



Abbildung 8: Rührkesselkaskade Ausgang - Verweilzeitverteilung (Stoßmarkierung)

3.3.4 Rührkessel



Abbildung 9: Rührkessel - Verweilzeit Summenkurve (Verdrängungsmarkierung)



Abbildung 10: Rührkessel - Verweilzeitverteilung (Stoßmarkierung)

3.4 Bestimmung der Bodensteinzahl und des axialen Dispersionskoeffizeinten

Die Bodensteinzahl *Bo* ist eine dimensionslose Kennzahl, die das Verhältnis von erzwungener Konvektion zu Dispersion ausdrückt (Formel 24 in der Praktikumsanleitung).

$$Bo = \frac{L \cdot u}{D_A} \tag{17}$$

Nach Gleichung 28 in der Praktikumsanleitung besteht folgender Zusammenhang zwischen der Steigung im Punkt $\Theta = 1$ und der Bodensteinzahl *Bo*

$$\tan \alpha_{\Theta=1} = \left(\frac{dF}{d\Theta}\right)_{\Theta=1} = \frac{1}{2} \cdot \sqrt{\frac{Bo}{\pi}}$$
(18)

Wenn die Steigung $\left(\frac{dF}{d\Theta}\right)_{\Theta=1}$ bekannt ist ergibt sich *Bo* zu

$$Bo = \pi \left[2 \left(\frac{dF}{d\Theta} \right)_{\Theta=1} \right]^2 \tag{19}$$

Die Steigung $\left(\frac{dF}{d\Theta}\right)_{\Theta=1}$ wird aus der Verweilzeitsummenverteilung für das ideale Strömungsrohr (Abbildung 3.3.1 auf Seite 6) ermittelt. Da die Messwerte in geringem Maße streuen, werden für die Berechnung der Steigung jeweils zehn Wertepaaren vor und nach $\Theta = 1$ herangezogen. Mit der Steigung

$$\left(\frac{dF}{d\Theta}\right)_{\Theta=1} = 4,266\tag{20}$$

beträgt die Bodensteinzahl

$$Bo = 246, 236$$
 (21)

Sind der Volumenstrom \dot{V} , das Reaktionsvolumen V_R sowie die Länge L des Strömungsrohres bekannt, kann man die Strömungsgeschwindigkeit u zu

$$u = \frac{\dot{V} \cdot L}{V_R} \tag{22}$$

ermitteln. Mit $\dot{V} = 0,00140 l/s$, $V_R = 1,712 l$ und L = 25,62 m ergibt sich u = 0,21 m/s. Unter Einbeziehung der Bodensteinzahl *Bo* errechnet sich der axiale Dispersionskoeffizent nach Gleichung 17 zu

$$D_A = \frac{L \cdot u}{Bo} = 0,00218 \, m^2/s \tag{23}$$

4 Diskussion der Ergebnisse und Fehlerbetrachtung

4.1 Vergleich der hydrodynamischen und der mittleren effektiven Verweilzeit

Die in Kapitel 3.1 und 3.2 ermittelten Verweilzeiten können miteinander verglichen werden. Auffallend ist, dass die mittlere effektive Verweilzeit jeweils größer ist als die hydrodynamische Verweilzeit. Dies liegt darin begründet, dass die Volumenelemente den Reaktor nicht auf dem schnellsten Weg durchlaufen sondern eine der Verweilzeitverteilung entsprechenden reale Verweilzeit aufweisen. Eine Abweichung davon tritt bei der Verdrängungsmarkierung am Rührkessel auf (vgl. Abbildung 4.1), da hier die mittlere effektive Verweilzeit kleiner ist als die hydrodynamische. Eine mögliche Ursache hierfür könnte eine Bypass-Strömung aufgrund von unvollständiger Durchmischung sein. Im Fall der Stoßmarkierung (vgl. Abbildung 4.1 ist dieses Phänomen allerdings nicht zu beobachten, womit die Vermutung zweifelhaft erscheint. Eine andere mögliche Ursache liegt in der unterschiedlichen Berechnungsweise der mittleren effektiven Verweilzeit \bar{t} . Bei der Verdrängungsmarkierung hängt \bar{t} nach Gleichung 3 auf Seite 4 direkt von der Summenverteilung $F(\Theta)$ ab. Durch die starke Streuung der Messwerte ist es schwierig F(t) so zu definieren, dass nicht auch negative Werte für $1 - F(\Theta)$ auftreten. Somit gehen zwangsläufig auch negative Werte in die Summe zur Ermittlung von \bar{t} ein. Eine propeweise Definition von $c_0 = 3,710$ als Maximum der Messwerte (obwohl das Maximum eindeutig durch Streuen hervorgerufen wird, wie in Abbildung 1 auf Seite 2 ersichtlich) führt zu einer gegenüber τ größeren Verweilzeit von $\bar{t} = 987 s$. Ob diese Art der Definition von c_0 vernünftig ist kann jeddoch in Frage gestellt werden. Einen grafischen Vergleich der erzielten Ergebnisse zeigen die folgenden Graphen.



Abbildung 11: Vergleich der Verweilzeiten bei Verdrängungsmarkierung



Abbildung 12: Vergleich der Verweilzeiten bei Stoßmarkierung

4.2 Fehlerquellen

- Bei der Rotameterkalibrierung stören die sich im Schlauch befindenden Luftblasen.
- Die Fördermenge der Pumpen schwankt teilweise stark. Somit ist ein exaktes Einstellen der Rotameter nicht möglich.
- Die Temperatur im ersten und letzten Rührkessel der Rührkesselkaskade variiert um 1K, wodurch die Leitfähigkeitsmessung beeinflusst wird.
- Da die Leitfähigkeitssensoren einen Offset aufweisen, ist nicht vollständig auszuschließen, dass die Behälter am Beginn einer Messung vollständig frei von NaOH sind.
- Nicht-kalibrierte Leitfähigkeitssensoren, sowie insbesondere beim Rührkessel: Sehr starke Streuung der Messwerte.

A Symbol-, Abbildungs- und Tabellenverzeichnis

Symbolverzeichnis

Symbol	Bedeutung	Einheit
Bo	Bodensteinzahl	—
С	Konzentration	$\frac{mol}{l}$
c_0	Anfangskonzentration	$\frac{mol}{l}$
C	Dimensionslose Konzentration	_
D_A	Axialer Dispersionskoeffizient	$\frac{m^2}{s}$
L	Rohrlänge	\overline{m}
N	Anzahl der Kessel einer Kaskade	—
t	Zeit	s
Δt	Messintervall	s
\overline{t}	mittlere effektive Verweilzeit	s
u	mittlere Strömungsgeschwindigkeit	$\frac{m}{s}$
V	Volumen	l
V_R	Reaktionsvolumen	l
V	Volumenstrom / Durchsatz	$\frac{l}{s}$
κ	Leitfähigkeit	mS
au	hydrodynamische Verweilzeit	s
Θ	dimensionslose Verweilzeit	_

B Abbildungsverzeichnis

1	Messwerte der Verdrängungsmarkierung	2
2	Messwerte der Stoßmarkierung	3
3	Strömungsrohr - Verweilzeit Summenkurve (Verdrängungsmarkierung)	6
4	Strömungsrohr - Verweilzeitverteilung (Stoßmarkierung)	6
5	Rührkesselkaskade Eingang - Verweilzeit Summenkurve (Verdrängungsmarkierung)	7
6	Rührkesselkaskade Eingang - Verweilzeitverteilung (Stoßmarkierung)	7
7	Rührkesselkaskade Ausgang - Verweilzeit Summenkurve (Verdrängungsmarkierung)	8
8	Rührkesselkaskade Ausgang - Verweilzeitverteilung (Stoßmarkierung)	8
9	Rührkessel - Verweilzeit Summenkurve (Verdrängungsmarkierung)	9
10	Rührkessel - Verweilzeitverteilung (Stoßmarkierung)	9
11	Vergleich der Verweilzeiten bei Verdrängungsmarkierung	11
12	Vergleich der Verweilzeiten bei Stoßmarkierung	12

C Tabellenverzeichnis

1	Kalibrierung
2	Reaktoren
3	Offset der Leitfähigkeitssensoren 3
4	Verweilzeiten und Plateaumaximum für die Verdrängungsmarkierung 4
5	Verweilzeiten für die Stoßmarkierung

D MESSSCHRIEBE

D Messschriebe