



UNIVERSITÄT
HEIDELBERG
ZUKUNFT
SEIT 1386

Physikalisch-Chemisches Institut



Karlsruher Institut für Technologie
Institut für Katalysforschung und -technologie

Versuch 6:

Bestimmung von Verweilzeiten

Versuchsbeschreibung

zum

Praktikum Technische Chemie

Stand: August 2017

0 Materialien

Falls vorhanden, ist Folgendes für den Versuchstag mitzubringen:

- Schreibmaterial
- Kittel und Schutzbrille
- Pro Gruppe mindestens ein Laptop

(Umso mehr Laptops vorhanden sind, umso schneller ergeben sich die die ersten Auswertungsschritte am Versuchstag.)

1 Aufgabenstellung

Aufgabe des Versuchs ist, Verweilzeit und Bodensteinzahl verschiedener Reaktortypen zu bestimmen. Die dazugehörigen, experimentellen Verweilzeit-Summenfunktionen sollen zunächst miteinander und anschließend mit den Summenfunktionen des idealen Rührkesselreaktors und des idealen Strömungsrohrs verglichen werden.

2 Experimentelle Aufgaben

Der Versuch gliedert sich in fünf Teilaufgaben, so dass jeder Studierende eine Aufgabe übernehmen kann. Für jede Versuchsanordnung wird die Summenfunktion zunächst durch Messungen mittels einer Markierungssubstanz bestimmt und anschließend die Verweilzeit graphisch ermittelt. Folgende Versuchsanordnungen sind zur Bearbeitung vorgesehen:

1. Kontinuierlicher Rührkessel mit Rührer A (Verdrängungs- und Stoßmarkierung)
2. Kontinuierlicher Rührkessel mit Rührer B (Verdrängungs- und Stoßmarkierung)
3. Strömungsrohr (Verdrängungs- und Stoßmarkierung)
4. Rührkesselkaskade mit Rührern A (Verdrängungsmarkierung)
5. Kaskade (Reihenschaltung) aus Rührkessel mit Rührer A und Strömungsrohr

3 Einführung

Ein wichtiges Kriterium für kontinuierlich durchströmte Apparate ist das Verweilzeitverhalten. Aufgrund von physikalischen Vorgängen und verschiedenen Stofftransportprozessen halten sich gelöste oder dispergierte Teilchen des strömenden Mediums unterschiedlich lange in einem durchströmten Apparat auf. Daraus resultiert eine sogenannte Verweilzeitverteilung aller gleichzeitig in das System eingetretenen Teilchen. Für ideale Reaktoren, die durch definierte Vermischungszustände gekennzeichnet sind –

wie sofortige und vollständige Durchmischung für den idealen Rührkessel und Kolbenströmung für das ideale Strömungsrohr – lässt sich dieses Verweilzeitverhalten berechnen. Die Bedeutung der theoretischen Zusammenhänge liegt darin, dass durch Messen des Verweilzeitverhaltens eines realen Reaktors Abweichungen vom idealen Verhalten erkannt und ihr Einfluss z.B. auf den Umsatz einer chemischen Reaktion vorausbestimmt werden kann.

3.1 Verweilzeitverteilung

3.1.1 Summenfunktion und Häufigkeitsverteilung

Die Kenngrößen zur Bestimmung der Verweilzeit eines durchströmten Systems sind zum einen die Verweilzeit-Summenfunktion $F(t)$ und zum anderen die Verweilzeit-Häufigkeitsverteilung $E(t)$. Beide Größen sind über Gleichung 3.1 miteinander verknüpft.

$$dF(t) = E(t) dt \quad (3.1)$$

Den Volumenbruchteil des strömenden Mediums eines kontinuierlich durchströmten Systems, das eine Verweilzeit von 0 bis t aufweist, bezeichnet man als die Verweilzeit-Summenfunktion $F(t)$. Sie gibt daher an, wie groß der Anteil des eingespeisten Volumenstroms zum Zeitpunkt $t=0$ ist, der das System bis zum Zeitpunkt t wieder verlassen hat.

Weiterhin können folgende Randbedingungen getroffen werden: Zum einen kann ein Volumenelement das System mit einer Zeit $t=0$ durchlaufen ($F(0) = 0$), zum anderen muss es eine definierte Verweilzeit haben, sodass gilt: $F(\infty) = 1$. Zudem ist das Differential der Verweilzeitsummenkurve $dF(t)$ der Volumenbruchteil des einströmenden Mediums, welches eine Verweilzeit zwischen t und $t + dt$ hat. Mit Hilfe dieser Definitionen und der allgemeinen Definition des ersten Moments μ_1 folgt für die gemittelte Verweilzeit oder die mittlere Verweilzeit:

$$\mu_1 = \bar{t} = \int_0^1 t dF(t) = \int_0^1 t E(t) dt \quad (3.2)$$

Graphisch kann die Verweilzeit \bar{t} nach dem Verfahren in Abbildung 3.1 ermittelt werden. Sie entspricht dem Punkt, bei dem die Flächen A_1 und A_2 gleich groß sind.

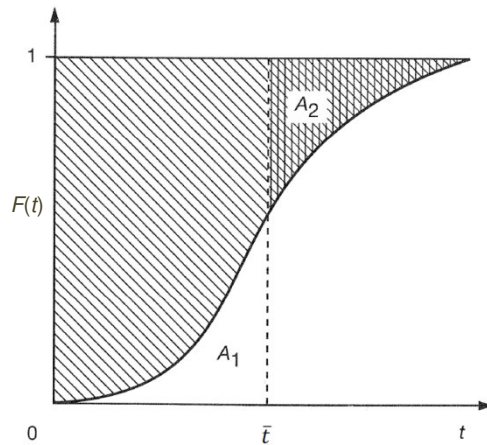


Abbildung 3.1: Graphische Bestimmung der Verweilzeit aus der Summenfunktion

3.1.2 Experimentelle Bestimmung der Verweilzeit-Summenfunktion

Das Verweilzeitverhalten eines Systems wird allgemein durch Messung einer zeitlich veränderlichen Eigenschaft des Systems bestimmt. Hierzu wird die entsprechende Eigenschaft des Mediums vor Eintritt in den Reaktor zeitlich variiert und die aufgrund des Verweilzeitverhaltens auftretende Veränderung dieser Eigenschaft am Reaktorausgang aufgezeichnet. Die Veränderung der Eigenschaft darf jedoch nicht die Strömungseigenschaften beeinflussen oder die zu beobachtende Reaktion oder das Phasensystem stören. Im Allgemeinen wird hier die Konzentration einer Markierungssubstanz als Eigenschaft des Systems verändert. Diese zeitliche Veränderung der Konzentration muss selbstverständlich mit einfachen Mitteln messbar sein. In der Regel wird die elektrische Leitfähigkeit, Lichtabsorption oder auch Radioaktivität gemessen, um die Konzentration der Markierungssubstanz (Tracer) zu bestimmen.

Der Konzentrationsverlauf des Tracers, das so genannte Eingangssignal $c_{t,\text{ein}}$, kann verschiedenen Funktionsformen entsprechen. Die häufigsten eingesetzten Funktionen sind die Sprungfunktion

(Verdrängungsmarkierung) und die Nadelfunktion (Stoßmarkierung), welche in der Abbildung 3.2 graphisch aufgeführt sind.

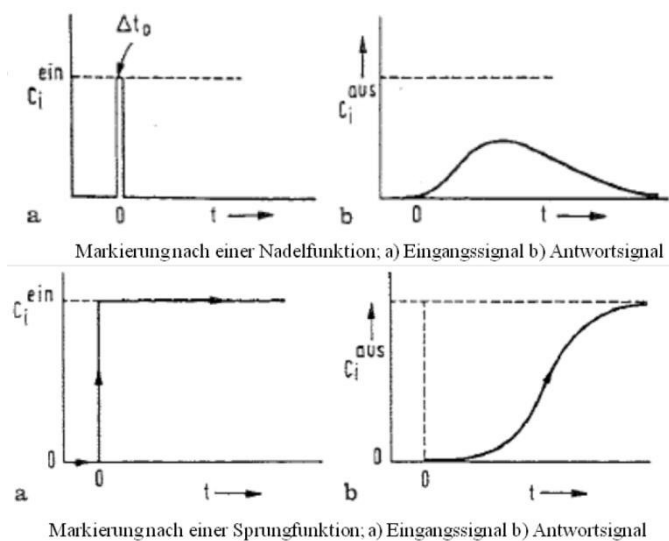


Abbildung 3.2: Eingangs- und Antwortsignale für zwei Markierungsfunktionen [2]

Der Konzentrationsverlauf der Markierungssubstanz am Rektorausgang $c_{t,\text{aus}}$ (Antwortsignal) ist gegeben durch Gleichung 3.3. Somit ist das relative Antwortsignal $c_{t,\text{ein}}/c_{t,\text{aus}}$ nach einer Sprungfunktion im Eingangssignal identisch mit der Verweilzeit-Summenfunktion $F(t)$.

$$c_{t,\text{aus}} = F(t) c_{t,\text{ein}} \quad (3.3)$$

3.2 Verweilzeitverteilung von idealen Reaktormodellen

3.2.1 Verweilzeitverhalten des kontinuierlich betriebenen Rührkessels (CSTR)

Durch die Lösung der Stoffbilanz nach Zugabe einer Markierungssubstanz im Zulaufstrom per Sprungfunktion für den CSTR-Reaktor kann die Konzentration der Markierungssubstanz, und somit auch die Verweilzeitsummenfunktion, im kontinuierlich betriebenen Rührkessel berechnet werden. Hierfür wird angenommen, dass der Volumenstrom konstant bleibt und keine Reaktion stattfindet. Die hydrodynamische Verweilzeit folgt aus dem Reaktorvolumen V_R und der Strömungsgeschwindigkeit \dot{V} .

$$\tau = \frac{V_R}{\dot{V}} \quad (3.8)$$

Aus der Definition der hydrodynamischen Verweilzeit gilt für $t > 0$, mit $t = 0$ als Startzeitpunkt der Zugabe der Markierungssubstanz mit der Konzentration $c_{t,\text{ein}}$:

$$\frac{dc_{t,\text{aus}}}{dt} = \frac{c_{t,\text{ein}}}{\tau} - \frac{c_{t,\text{aus}}}{\tau} \quad (3.9)$$

Nach Separation der Variablen, Integration mit der Anfangsbedingung $c_{t,\text{aus}} = 0$ für $t = 0$, folgt:

$$F(t) = \frac{c_{t,\text{aus}}}{c_{t,\text{ein}}} = 1 - e^{-t/\tau} \quad (3.10)$$

In der Abbildung 3.3 ist die entsprechende Kurve des Verweilzeitverhaltens eines idealen, kontinuierlich durchströmten Rührkessels im Vergleich zum Strömungsrohr dargestellt. Experimentell kann die Summenfunktion unter Voraussetzung eines linearen Messzusammenhangs durch die Messsignale des Eingangsstroms $S_{t,\text{ein}}$ (Tracer) und Ausgangstroms $S_{t,\text{aus}}$ (Tracer) abzüglich der jeweiligen Messsignale der tracerfreien Ströme $S_{t=0,\text{ein}}$ und $S_{t=0,\text{aus}}$ bestimmt werden.

$$F(t) = \frac{c_{t,\text{aus}}}{c_{t,\text{ein}}} = \frac{S_{t,\text{aus}} (\text{Tracer}) - S_{t=0,\text{aus}}}{S_{t,\text{ein}} (\text{Tracer}) - S_{t=0,\text{ein}}} \quad (3.11)$$

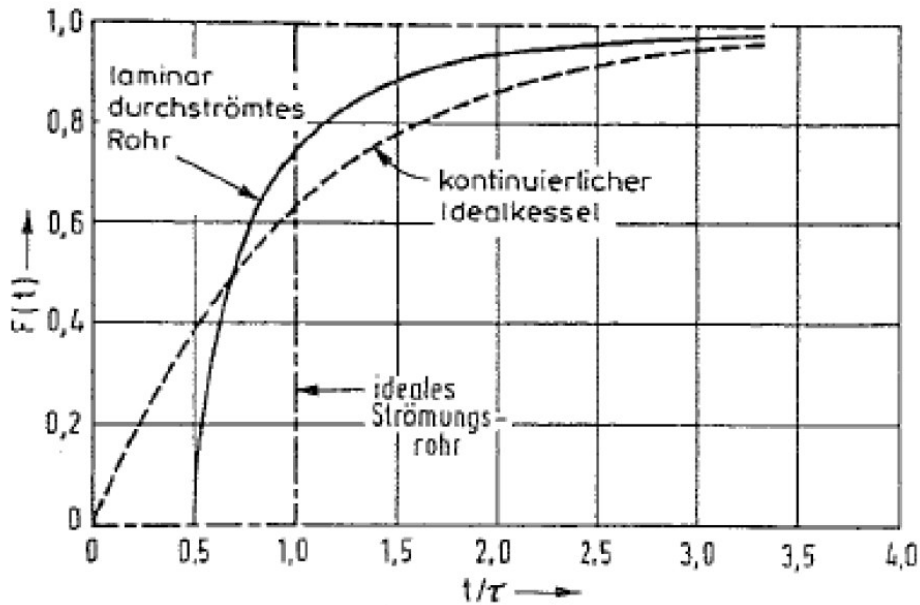


Abbildung 3.3: Verweilzeitsummenfunktionen für ein laminar durchströmtes Rohr, sowie für einen idealen Rührkessel und idealen Strömungsrohrreaktor [2]

3.2.2 Verweilzeitverhalten eines laminar durchströmten Rohres

Beim idealen Strömungsrohr wird eine Kolben- bzw. Pfropfenströmung angenommen. Es herrscht vollständige radiale Vermischung und damit eine einheitliche Strömungsgeschwindigkeit über den gesamten Rohrquerschnitt (siehe Abbildung 3.4); eine axiale Vermischung durch Dispersion, die sogenannte Rückvermischung, wird ausgeschlossen.

Die gesamte Reaktionsmischung hat folglich eine einheitliche Verweilzeit. Der ideale Strömungsrohrreaktor wirkt lediglich als Verzögerungsglied, ohne die Form des Eingangssignals zu verändern. Für eine Pulsfunktion (Stoßmarkierung) am Eingang erhält man die gleiche Pulsfunktion nach einer Zeitverschiebung, die der einheitlichen Verweilzeit im Reaktor entspricht. Das Gleiche gilt für die Verdrängungsmarkierung und deren Antwortfunktion.

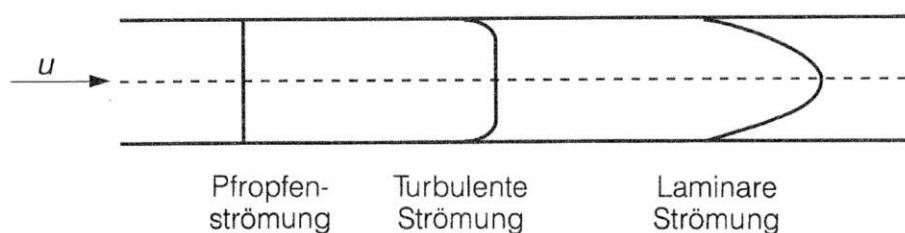


Abbildung 3.4: Strömungsprofile im Rohrreaktor

3.2.3 Verweilzeitverhalten einer Kaskade von kontinuierlich betriebenen Rührkesseln

Mithilfe einer Sprungfunktion kann die Verweilzeit-Summenfunktion einer Reihenschaltung (Kaskade) aus N kontinuierlich betriebenen Idealrührkesseln ermittelt werden. Alle Kessel haben das gleiche Volumen V_R . Wesentlich für die Bestimmung von $F(t)$ ist die zeitlich veränderliche Konzentration einer Markierungssubstanz am Ausgang des n -ten Rührkessels $c_{t,n,\text{aus}}$. Die Stoffbilanz in diesem Fall für $t > 0$, wenn $t = 0$ der Startzeitpunkt der Zugabe der Markierungssubstanz darstellt, ist in Gleichung 3.12 gegeben.

$$\frac{dc_{t,n,\text{aus}}}{dt} = \frac{c_{t,n,\text{ein}}}{\tau_n} - \frac{c_{t,n,\text{aus}}}{\tau_n} = \frac{c_{t,n-1,\text{aus}}}{\tau_n} - \frac{c_{t,n,\text{aus}}}{\tau_n} \quad (3.12)$$

τ_n ist die hydrodynamische Verweilzeit im n -ten Kessel. Mit Hilfe der Anzahl der Rührkessel in der Kaskade kann man τ_n aus der Gesamtverweilzeit τ berechnen, sofern alle Rührkessel die gleiche Größe haben. Mit $\tau = N\tau_n$ kann die Gleichung 3.12 umformuliert werden:

$$\frac{dc_{t,n,\text{aus}}}{dt} + \frac{N}{\tau} c_{t,n,\text{aus}} = \frac{N}{\tau} c_{t,n-1,\text{aus}} \quad (3.13)$$

Ist die Anfangsbedingung $c_{t,n,\text{aus}} = 0$ für $t = 0$ lässt sich die Lösung dieser Differentialgleichung wie folgt lösen:

$$c_{t,n,\text{aus}} = e^{-Nt/\tau} \frac{N}{\tau} \int_0^t c_{t,n-1,\text{aus}} e^{Nt/\tau} dt \quad (3.14)$$

Für n lassen sich alle Kessel von 1 bis n bilanzieren. Für die gesamte Kaskade aus N Kesseln ergeben sich demnach für die Verweilzeitssummenfunktion $F(t)$:

$$F(t) = \frac{c_{t,n,\text{aus}}}{c_{t,n,\text{ein}}} = 1 - e^{-Nt/\tau} \left[1 + \frac{Nt}{\tau} + \frac{1}{2!} \left(\frac{Nt}{\tau} \right)^2 + \frac{1}{(N-1)!} \left(\frac{Nt}{\tau} \right)^{N-1} \right] \quad (3.15)$$

Nach Differentiation dieser Funktion erhält man die Verweilzeit-Häufigkeitsverteilung $E(t)$, welche die Form einer Poisson-Verteilung annimmt.

$$E(t) = \frac{dF(t)}{d(t/\tau)} = \frac{N}{(N-1)!} e^{-Nt/\tau} \left(\frac{Nt}{\tau} \right)^{N-1} \quad (3.16)$$

Für verschiedene Kaskaden ist die Häufigkeitsverteilung in Abbildung 3.5 dargestellt.

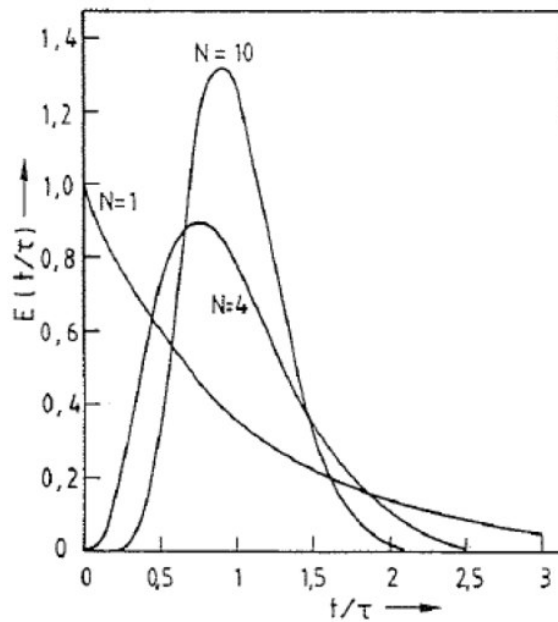


Abbildung 3.5: Häufigkeitsverteilung einer Kaskade aus N idealen Rührkesseln mit $N = 1, 4, 10$ [2]

3.3 Verweilzeitverteilung realer Systeme

3.3.1 Dispersionsmodell

Im Dispersionsmodell wird einem idealen Strömungsrohrreaktor mit Pfropfenströmung und idealer radialer Vermischung ein axialer Vermischungsterm diffusiver Art eingefügt. Dieser Mischvorgang wird in der Regel nicht durch axiale Diffusion hervorgerufen, sondern eher durch Abweichung von der idealen Pfropfenströmung, welche durch Turbulenzen oder Wirbelbildungen verursacht werden. Diese

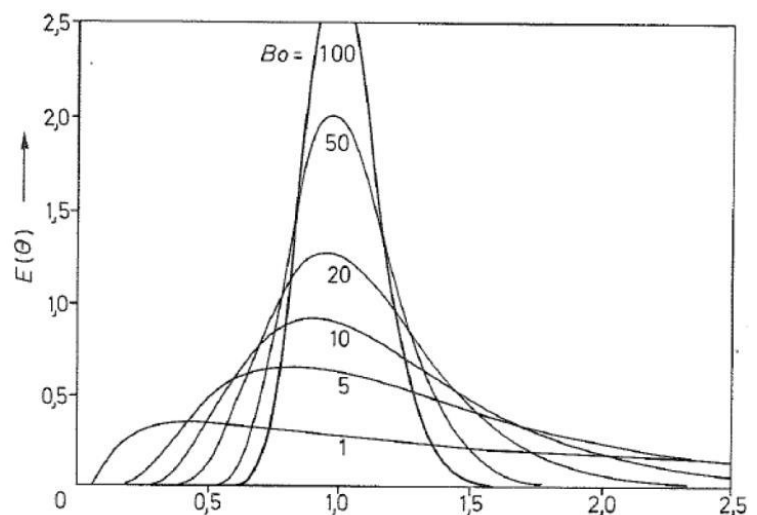


Abbildung 3.6: Verweilzeitverteilung nach dem Dispersionsmodell für verschiedene Bodensteinzahlen. [1]

Vorgänge sind linear vom Konzentrationsgradienten abhängig und können analog dem

Fickschen Gesetz (3.17) mit D_{ax} als Dispersionskoeffizienten behandelt werden, woraus sich der Stoffstrom J ergibt.

$$J = -D_{ax} \frac{dc}{dz} \quad (3.17)$$

Mit Hilfe der allgemeinen Stoffbilanz nach einer pulsformigen Eingabe eines Spurstoffes in das System kann die Antwortfunktion berechnet werden.

$$\frac{\delta c}{\delta t} = -u \frac{\delta c}{\delta z} + D_{ax} \frac{\delta^2 c}{\delta z^2} \quad (3.18)$$

Wird die normierte Zeit $\theta = t/\tau$ eingesetzt, ergibt sich mit $\tau = L/u$ und die normierte Länge $Z = z/L$ Gleichung 3.19.

$$\frac{\delta c}{\delta \theta} = \frac{D_{ax}}{u \cdot L} \frac{\delta^2 c}{\delta Z^2} - \frac{\delta c}{\delta Z} \quad (3.19)$$

Die dimensionslose Gruppe $u \cdot L / D_{ax}$ entspricht der Bodensteinzahl Bo . Sie kann physikalisch als Verhältnis von Konvektion zu Dispersion interpretiert werden. Sie charakterisiert damit die Rückvermischung innerhalb eines Systems und beeinflusst die Verweilzeitverteilung (siehe Abbildung 3.6).

Für die Bodensteinzahl kann man zwei Grenzfälle betrachten: $Bo \rightarrow \infty$, wenn der Stofftransport durch Dispersion gegen 0 geht und entspricht der Modellvorstellung eines idealen Strömungsrohrs. Wenn $Bo \rightarrow 0$ geht, läuft der Stofftransport durch Dispersion gegen ∞ und entspricht der perfekten Rückvermischung eines idealen Rührkessels.

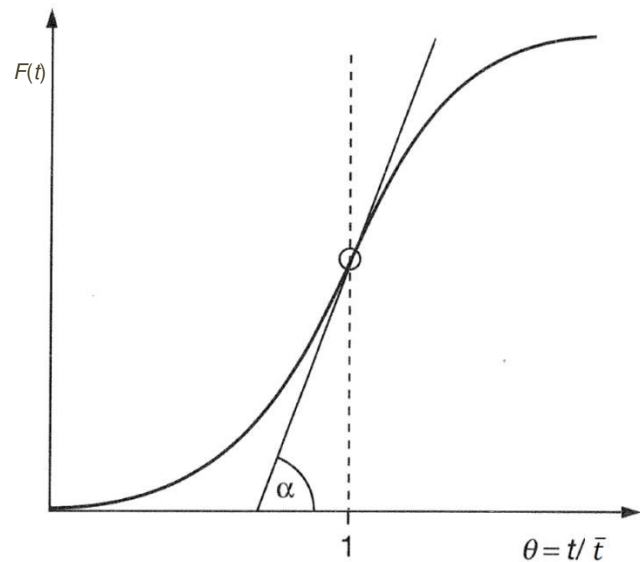


Abbildung 3.6: Bestimmung der Bodensteinzahl aus der Verweilzeitsummenfunktion

Die Bodensteinzahl kann näherungsweise aus der Verweilzeit-

Summenfunktion $F(t)$ grafisch bestimmt werden, wie in Abbildung 3.6 veranschaulicht wird. Man erhält Bo aus der Steigung von $F(t)$ bei $\bar{t} = 1$ durch die nachfolgende Gleichung.

$$\tan \alpha = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{Bo}{\pi}} \quad (3.20)$$

(Gültigkeit: Diese Näherungslösung wurde für $Bo \geq 10$ und für nicht zu große Verweilzeiten hergeleitet.)

4 Versuchsaufbau und -durchführung

Der Versuch besteht aus drei Rührkesseln, einem Strömungsrohr und einem Gefäß für die Markierungssubstanz (siehe Abbildung 4.1). Die Versuchsanlage wird mit VE-Wasser und Natronlauge (0,04 mol/L) als Markierungssubstanz gefahren. Die Reaktorvolumina werden Sie während Ihres Versuches abschätzen.

Für die Auswertung wird zunächst der elektrische Widerstand des VE-Wassers und der Natronlauge bestimmt. Anschließend werden die Aufgaben aus Abschnitt 2 durchgeführt.

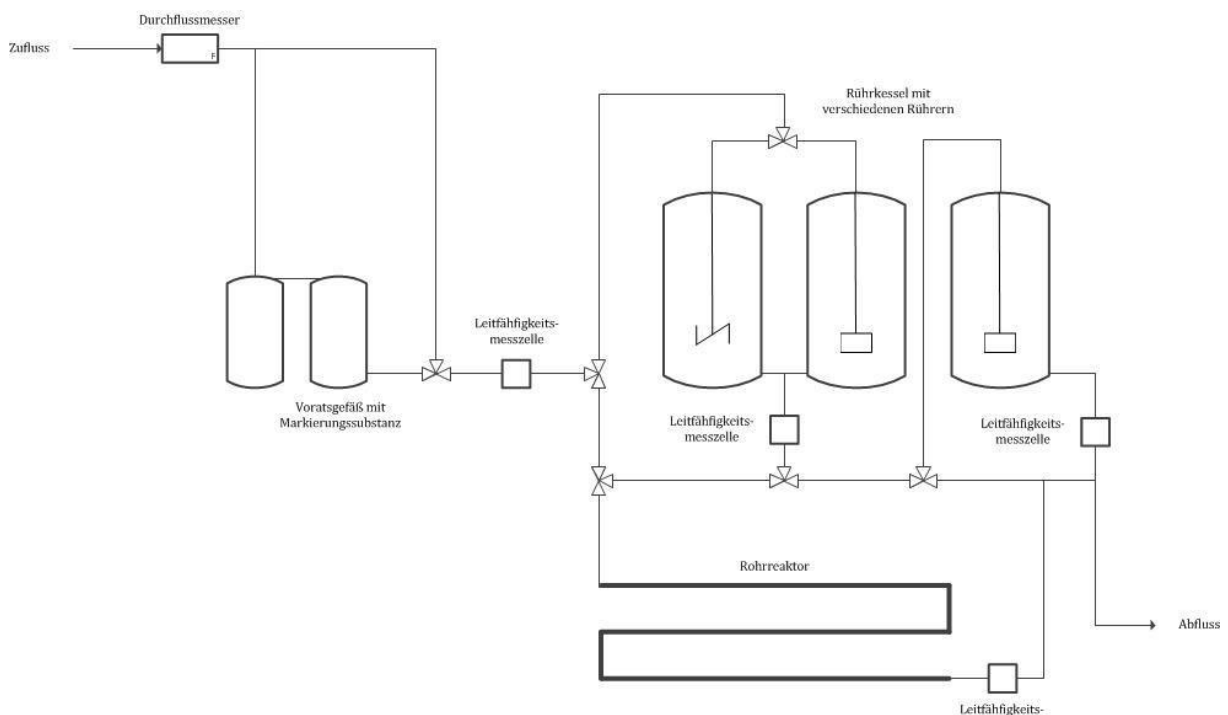


Abbildung 4.1: Versuchsaufbau

5 Auswertung

- Bestimmen Sie die mittlere hydrodynamische Verweilzeit τ der einzelnen Reaktoren.
- Stellen Sie für alle Teilaufgaben die Verweilzeit-Summenkurven $F(t)$ aus den erhaltenen Messwerten dar. (Hinweis: Achten Sie bei den Diagrammen darauf, dass die x - und y -Achse etwa gleich lang sind. Dies ist für die Ermittlung der Bodensteinzahl hilfreich.)

- c) Berechnen Sie aus den Verweilzeit-Summenfunktionen die mittlere Verweilzeit.
- d) Vergleichen und diskutieren Sie die Verweilzeiten \bar{t} und τ , die Sie für die unterschiedlichen Reaktoren erhalten haben. Vergleichen Sie den Verlauf der Summenfunktionen mit dem des idealen Rührkessels und dem eines idealen Strömungsrohrs.
- e) Bestimmen Sie die Bodensteinzahl für die ersten drei Teilaufgaben und diskutieren Sie die erhaltenen Werte in Hinblick auf die vorgestellten Reaktormodell-Annahmen.
- f) Fassen Sie Ihre Ergebnisse bitte in einer Tabelle zusammen.

Tabelle 5.1: Beispieltabelle für Ergebnisse

Teilaufgabe	V	V_R	τ	t	Bo

5.1 Hinweise zur Auswertung

5.1.1 Leitfähigkeit

Die Leitfähigkeitszellen erfassen als direkte Messgröße den elektrischen Widerstand R der durchfließenden Flüssigkeit. Wie aus den Gleichungen 3.21 und 3.22 ersichtlich, ist der Kehrwert des Widerstandes (Leitwert G) proportional zur Leitfähigkeit. Zur Berechnung der Verweilzeit ist es ausreichend, den Leitwert anstelle der Leitfähigkeit zu verwenden. (Warum?)

$$G = \frac{1}{R} \quad (3.21)$$

$$\gamma = k_\gamma \cdot G \quad (3.22)$$

Mit: k_γ Zellkonstante

5.1.2 Numerische Integration mittels Trapezregel

Die Fläche einer Kurve kann nicht nur durch das dazugehörige Integral bestimmt werden, sondern auch mithilfe verschiedener numerischer Methoden. Hierbei ist die Kenntnis des Integrals nicht notwendig. Zur Auswertung des Versuchs wird die Trapezregel verwendet, bei der die Fläche in mehrere Trapeze unterteilt wird (siehe Abb. 11). Anschließend wird die Fläche jedes Trapezes durch Formel 3.23 bestimmt und die Gesamtfläche durch Summation aller Trapezflächen bestimmt.

Setzen Sie sich bitte vor dem Versuchstag mit der Trapezregel auseinander und vollziehen Sie nach, wie Formel 3.23 hergeleitet wurde.

$$\int_a^b f(x)dx = (b - a) \frac{f(a) + f(b)}{2} \quad (3.23)$$

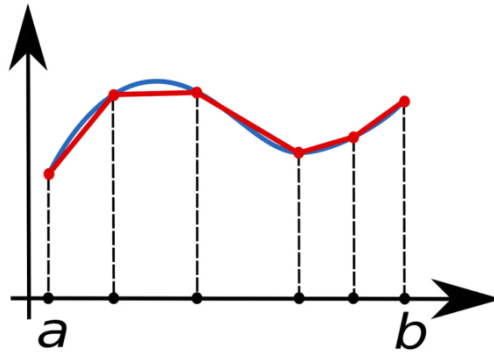


Abb. 11: Illustration der Trapezmethode [5]

5.1.3 Excel

Zur Auswertung benötigen **alle** Gruppenmitglieder grundlegende Excelkenntnisse, die am Tag der Versuchsdurchführung abgeprüft werden. Die Nutzung des Taschenrechners ist für die Auswertung **nicht** ausreichend. Bereiten Sie sich deshalb auf folgende Funktionen und Operation in Excel vor:

- Addition, Subtraktion, Multiplikation, Division von Zahlenwerten in Zellen
- Nutzung der Summenfunktion
- Darstellen von Zahlenwerten in xy-Diagrammen, Beschriftung der Achsen und Export in Schreibprogramme

6 Literatur

- [1] Baerns, Behr, Brehm, Gmehling, Hofmann, Onken, Renken: Technische Chemie. **2006**
- [2] Emig, G.; Klemm, E.: Technische Chemie – Einführung in die chemische Reaktionstechnik, Springer-Lehrbuch (ursprüngl. erschienen unter E. Fitzer, W. Fritz), **2005**
- [3] Hagen: Chemische Reaktionstechnik. **1993**
- [4] Müller-Erlwein: Chemische Reaktionstechnik. **2007**
- [5] Wikipedia, Trapezregel:
https://ca.wikipedia.org/wiki/M%C3%A8tode_trapezial#/media/File:Composite_trapezoidal_rule_illustration.png (17.08.17)