

Fakultät für Maschinenbau
Institut für Thermo- und Fluidodynamik
Lehrstuhl für Fluidverfahrenstechnik



**Bestimmung des Verweilzeitverhaltens von
Kolonnen mit verschiedenen Einbauten**

UTRM Fachlabor
SS 2017

Fachlabor IBN 01/51

Betreuer: **Esther Cremer, M.Sc.**
Raum: IC 4/155
Tel.: 0234/32-26 489
Novin Darvishsefat, M.Sc.
Raum: IC 3/109
Tel.: 0234/32-26 344
Katharina Lesniak, M.Sc.
Raum: IC 3/99
Tel.: 0234/32-25 849

Inhaltsverzeichnis

1. Einführung	1
2. Theoretische Grundlagen	3
2.1. Die Verweilzeitdichtefunktion	4
2.2. Die Verweilzeitsummenfunktion.....	8
2.3. Beliebige Funktionen	9
3. Verweilzeitverteilung der idealen Reaktormodelle	11
3.1. Idealer Strömungsrohrreaktor.....	11
3.2. Idealer kontinuierlich betriebener Rührkesselreaktor.....	11
3.3. Reaktorkaskaden am Beispiel einer Verschaltung idealer Rührkesselreaktoren.....	13
4. Methoden zur Bestimmung der Verweilzeitverteilung.....	15
4.1. Leitfähigkeitsmessung zur Bestimmung der Verweilzeitverteilung.....	15
5. Versuchsaufbau und Durchführung	17
5.1. Versuchsaufbau	17
5.2. Durchführung der Verweilzeitmessung.....	18
5.2.1. Vorbereitende Maßnahmen	18
5.2.2. Start der Verweilzeitmessung.....	19
5.2.3. Ende der Verweilzeitmessung	19
6. Auswertung der Versuchsreihe	20
6.1. Bestimmen der Verweilzeitdichtefunktion $E(t)$ mit Hilfe numerischer Methoden ...	20

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: schematische Darstellung des Verweilzeitverhaltens zweier Volumenelemente a und b.....	3
Abbildung 2: a) Eingangs- und b) Ausgangssignal bei der Impulsmethode	5
Abbildung 3: Beispiele für Verweilzeitdichtefunktionen gleicher Form und unterschiedlicher Lage (von links nach rechts: Mittelwert $t = 0, 6; 1, 0; 1, 4$	7
Abbildung 4: Beispiele für Verweilzeitdichtefunktion gleicher Lage und unterschiedlicher Form, mit $t = 1$, von „schmal“ nach „breit“ liegt zunehmende Varianz σ vor	8
Abbildung 5: a) Eingangs- und b) Ausgangssignal bei der Sprungmethode	9
Abbildung 6: Verweilzeitverhalten von idealen und realen Reaktoren, a) Verweilzeitdichtefunktion, b) Verweilzeitsummenfunktion.....	12
Abbildung 7: Kaskade aus drei gleichen Kesseln.....	13
Abbildung 8: Verweilzeitverteilung in einer Rührkesselkaskade, $N=$ Anzahl der Kessel, a) Verweilzeitdichtefunktion, b) Verweilzeitsummenfunktion.....	14
Abbildung 9: Anordnung der Verweilzeitapparatur	17
Abbildung 10: Trapez-Verfahren.....	21

Symbolverzeichnis

Symbole:

A	Flächeninhalt	m^2
c	molare Konzentration	mol/m^3
$E(t)$	Verweilzeitdichtefunktion	$Zeit^{-1}$
$F(t)$	Verweilzeitsummenfunktion	-
l	Länge	m
\bar{t}	Mittelwert der Verweilzeitverteilung	s
\dot{n}	Stoffmengenstrom	mol/s
q	Querschnittsfläche	m^2
R	Ohm'scher Widerstand	Ω
t	wahre Verweilzeit	s
Δt	Zeitdifferenz	s
V	Volumen	m^3
\dot{V}	Volumenstrom	m^3/s
\bar{w}	mittlere Strömungsgeschwindigkeit	ms^{-1}
Θ	relative Aufenthaltsdauer	-
κ	spezifische Leitfähigkeit	Sm^{-1}
σ	Varianz	-
ρ	spezifischer Widerstand	Ωm
τ	mittlere hydrodynamische Verweilzeit	s

Tiefgestellte Indizes:

ges	Gesamt
i	einzelner Messwert
n	Anzahl der Messwerte
R	Reaktor

1. Einführung

In der technischen Chemie gibt es eine große Anzahl an Reaktortypen, die in ihren verschiedenen Varianten zur technischen Durchführung chemischer Reaktionen eingesetzt werden. Dabei werden die Ausgangsstoffe in gewünschte Produkte umgesetzt. Die Auswahl des entsprechenden Reaktortyps für die jeweilige Reaktion hängt dabei von verschiedenen Faktoren ab, wie zum Beispiel den Phasenverhältnissen, der Temperaturführung und dem angestrebten Zeitverhalten. Wirtschaftliche und verfahrenstechnische Merkmale wirken sich ebenso auf die Auswahl des Reaktortypen aus. Diese Unterscheidungsmerkmale dienen der Klassifizierung der Betriebsweise von Reaktoren, sie wirken sich aber auch auf den direkten Ablauf der chemischen Reaktion aus. Eine weitere wichtige Größe stellt die Vermischung dar, da diese unmittelbar die lokalen Konzentrations- und Temperaturverhältnisse im Reaktor beeinflusst. Von diesen hängen wiederum die Reaktionsgeschwindigkeit und die Stoffmengenproduktion durch die Reaktion an einer bestimmten Stelle und zu einer bestimmten Zeit im Reaktor ab. Schließlich lässt sich sagen, dass die Vermischung innerhalb des Reaktionsraumes über den Umsatz der Edukte, die Ausbeute der Produkte und letztlich die Leistung des Reaktors bestimmt. Die aus der Theorie stammenden Modelle der idealen Reaktortypen, wie das ideale Strömungsrohr (keine Vermischung in Strömungsrichtung) oder der ideal durchmischte Rührkesselreaktor (vollständige Vermischung) – letzterer in den Varianten des kontinuierlichen oder diskontinuierlichen Betriebs – unterliegen der Annahme eines bestimmten Mischungsverhalten (s. Klammer) und treten in der Realität nur zu einem geringen Anteil auf.

In der Praxis hingegen zeigen Reaktoren zum Teil erhebliche Abweichungen zum idealen Verhalten der theoretischen Modelle. Dabei treten Nichtidealitäten zum Beispiel aufgrund makroskopischer Effekte auf. So ergeben sich Konzentrations- und Temperaturdifferenzen in Rohrreaktoren, wenn es sich um gepackte Rohre handelt. Dann kann es zur Ausbildung ungleichmäßiger Strömungen kommen, die als Kanalbildung bezeichnet werden. In diesem Fall werden andere Bereiche des Rohres weniger bis gar nicht durchströmt (Totzonen). In kontinuierlichen Rührkesselreaktoren kann es ebenso zur Ausbildung von unvollständig durchströmten Bereichen kommen. Die Anordnung des Zu- und Ablaufstromes kann dazu führen, dass ein Teil des Zulaufs den Reaktor ohne Reaktion wieder verlässt (Kurzschlussströmung). Daher ist es schwierig konkrete Aussagen über die Strömungs-

und Vermischungsverhältnisse von Reaktoren zu machen, die in der Realität eingesetzt werden. Das Verweilzeitverhalten soll dabei helfen das Mischungsverhalten eines realen Reaktors quantitativ zu erfassen. Es liefert genauere Informationen über die Art der Nichtidealitäten. So durchlaufen die einzelnen Volumenelemente im realen Reaktor nicht nur verschieden lange Wege, sondern unterscheiden sich auch untereinander in ihrer Strömungsgeschwindigkeit, mit der sie den Reaktor durchlaufen. Unter der Annahme, dass alle zu betrachtenden Volumenelemente gleichzeitig in den Reaktor eintreten und deren Verweilzeit nicht einheitlich ist, ergibt sich für die Summe der Volumenelemente eine Verweilzeitverteilung, die auf die zuvor genannten makroskopischen Effekte zurückzuführen ist.

Die Verweilzeitverteilung wird experimentell bestimmt. Dazu wird dem von einem konstanten Volumenstrom durchströmten Reaktor am Eingang ein Signal mit Hilfe eines Spurstoffes (Tracer), aufgezwungen. Die Antwort auf das aufgezwungene Signal wird dann am Reaktorausgang durch ein geeignetes Messinstrument detektiert. Der Spurstoff darf dabei die Eigenschaften des durchströmenden Mediums und seine Strömung nicht beeinflussen und sollte daher in Dichte und Viskosität gleich sein. Des Weiteren ist eine gute Dosierbarkeit und in geringen Mengen leichte Nachweisbarkeit des Spurstoffs erforderlich. Außerdem muss die Substanz inert sein, d.h. nicht an einer Reaktion teilnehmen. Wird von der eigentlichen Reaktion das Strömungsverhalten im Reaktor nicht beeinflusst, kann die Verweilzeitmessung in einem geometrisch gleichen Behälter mit neutralem Strömungsmedium durchgeführt werden. Der Vergleich zwischen dieser ermittelten Verweilzeitverteilung und der bekannten Verteilung der idealen Reaktoren zeigt auf, ob Abweichungen auftreten. (Müller-Erlwein, 2007) (M. Baerns, 2006)

Ziel des Fachlaborversuchs ist es eine experimentelle Verweilzeitmessung an Kolonnen mit unterschiedlichen Einbauten durchzuführen. Die Ergebnisse sollen zeigen, inwieweit die verschiedenen Einbauten der Kolonnen einen Einfluss auf die mittlere Verweilzeit und die Verweilzeitverteilung haben.

2. Theoretische Grundlagen

Das Verweilzeitverhalten einer chemietechnischen Apparatur wird durch die Geometrie des Apparats bestimmt. Unterschiedliche Bauformen sowie Länge und Durchmesser eines Reaktors oder auch Einbauten, Zu- und Abläufe haben einen Einfluss auf das Verweilzeitverhalten. Ebenso wird es durch Strömungsverhältnisse beeinflusst, die sich je nach Eigenschaften des strömenden Mediums und den vorherrschenden Turbulenzbedingungen einstellen.

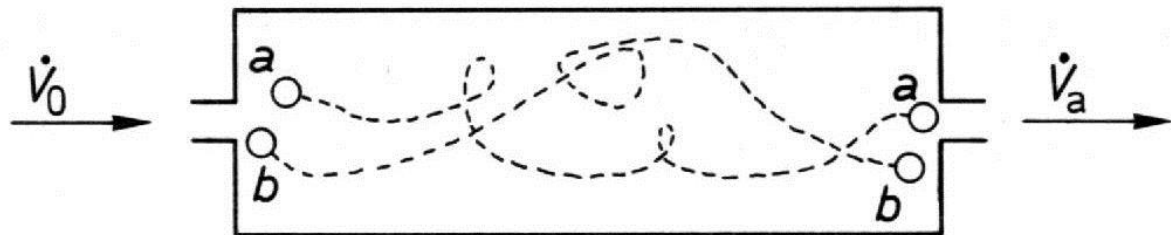


Abbildung 1: schematische Darstellung des Verweilzeitverhaltens zweier Volumenelemente a und b (Agar, 2009)

Um das Verweilzeitverhalten einer dem Reaktor kontinuierlich zu- und abfließenden Phase zu charakterisieren, lassen sich zunächst folgende Größen definieren:

Wahre Verweilzeit eines Fluidelementes in s

$$t \quad (\text{Gleichung 1})$$

Mittlere hydrodynamische Verweilzeit:

$$\tau = \frac{V_R}{\dot{V}} = \frac{l}{\bar{w}} \quad (\text{Gleichung 2})$$

Relative oder reduzierte Aufenthaltsdauer:

$$\Theta = \frac{t}{\tau} \quad (\text{Gleichung 3})$$

Unter der wahren Verweilzeit (Gleichung 1) versteht man die individuelle Aufenthaltsdauer eines bestimmten Volumenelements im Reaktor. Die mittlere hydrodynamische Verweilzeit unterscheidet sich daher von der Verweilzeit. Sie setzt das Reaktionsvolumen mit dem Volumenstrom ins Verhältnis.

Zur Beschreibung der Verweilzeit lassen sich die zwei folgenden Verteilungsfunktionen verwenden. Es handelt sich dabei um die Verweilzeitdichtefunktion $E(t)$ und die Summenkurve der Verweilzeitverteilung $F(t)$. Im Folgenden soll erläutert werden, wie die beiden Funktionen über zwei verschiedene Markierungsweisen des Trägerstroms experimentell ermittelt werden. Für die im weiteren Verlauf beschriebenen Methoden gelten jeweils ähnliche Vorgehensweisen. So werden beide Versuchsmethoden bei konstantem Volumenstrom \dot{V} und konstantem Reaktionsvolumen V_R durchgeführt. Dem konstanten Reaktorzulauf einer Trägersubstanz wird dann eine Markierungssubstanz mit einer bestimmten Konzentration, in einer bekannten Funktion zugesetzt. Es wird zwischen der Impulsfunktion und der Sprungfunktion unterschieden (siehe Versuchsdurchführung). (M. Baerns, 2006) (Klaus Hertwig, 2007)

2.1. Die Verweilzeitdichtefunktion

Die Verweilzeitdichtefunktion $E(t)$ gibt die Wahrscheinlichkeit an, mit der ein Volumenelement, der zum Zeitpunkt $t=0$ in den Reaktor gegebenen Menge einer Markierungssubstanz (Tracer) n_0 , den Reaktor nach einer Zeit $t > 0$ am Ausgang wieder verlässt. Die $E(t)$ -Funktion hat die Dimension Anteil an der Gesamtmenge pro Zeiteinheit.

Bei der Impulsmethode erfolgt die Dosierung der Tracersubstanz am Reaktoreingang in der Art, dass zum Zeitpunkt $t = 0$ die gesamte Tracermenge in einem sehr kurzen Zeitintervall stoßförmig zugegeben wird. Dabei sollte das Intervall Δt so gering sein, dass sie der Dirac'schen Deltafunktion möglichst nahe kommt. In der Praxis kann dies nur schwierig realisiert werden, daher sollte das Zeitintervall unter 1% der mittleren Verweilzeit im Reaktor liegen ($\Delta t < 0,01 \cdot \tau$). Werden die Tracerkonzentrationen am Reaktorausgang mit einem geeigneten Messgerät erfasst ergeben sich Verläufe für das Eingangs- und Ausgangssignal der Impulsmethode, wie Abbildung 2 zeigt.

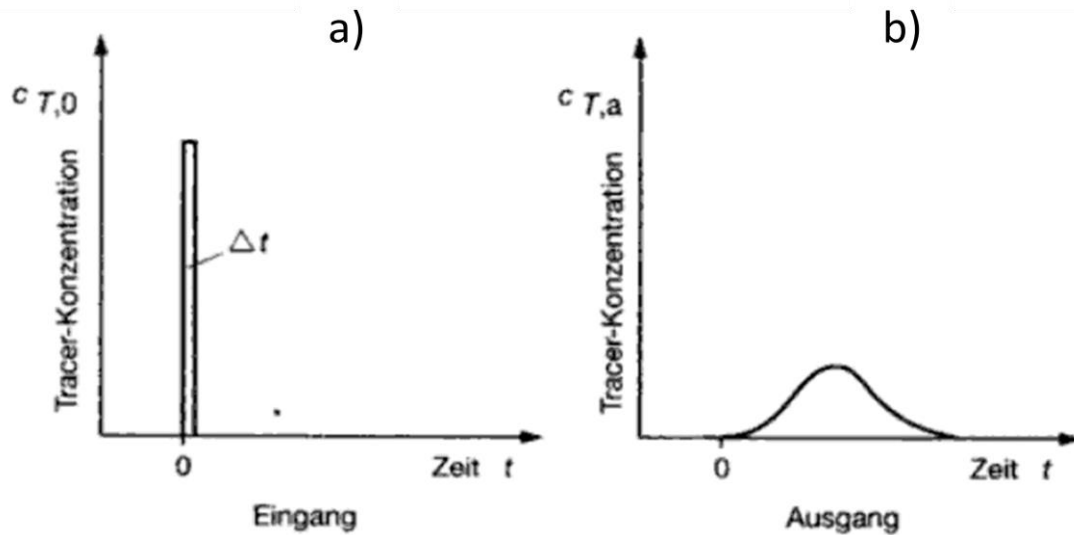


Abbildung 2: a) Eingangssignal- und b) Ausgangssignal bei der Impulsmethode (Hagen, 2004)

Im Diagramm des Eingangssignals (Abbildung 2 a) lässt sich die impulsartige Einbringung der Tracermenge erkennen. Die Tracerkonzentration steigt schlagartig zum Zeitpunkt der Zugabe $t = 0$ von einem Wert $c = 0$ auf den Wert $c_{i, \text{ein}}$ an und fällt nach dem Zeitintervall der Eingabe Δt wieder auf die Konzentration $c = 0$ ab. Der Verlauf des Ausgangssignals zeigt die Antwort des Systems auf das Eingangssignal (Abbildung 2 b). Aus den detektierten Konzentrationen am Reaktorausgang lässt sich die Verweilzeitdichtefunktion bestimmen. So berechnet sich die $E(t)$ -Funktion aus dem Verhältnis des Stoffmengenstroms am Reaktorausgang $\dot{n}(t)$ und der am Reaktoreingang aufgegebenen Stoffmenge des Tracers n_0 .

$$E(t) = \frac{\dot{n}(t)}{n_0} = \frac{\dot{V} c(t)}{n_0} \quad (\text{Gleichung 4})$$

Für die am Reaktoreingang aufgegebenen Stoffmenge des Tracers gilt zunächst

$$n_0 = c_0 \dot{V} \Delta t \quad (\text{Gleichung 5})$$

Es ist davon auszugehen, dass nach einer unendlich langen Zeit $t \rightarrow \infty$ alle Volumenelemente der Eingangsstoffmenge n_0 den Reaktor wieder verlassen haben.

Die Verweilzeitverteilung ist das Integral der Verweilzeitdichtefunktion und eine auf den Wert 1 normierte Größe.

$$\int_{t=0}^{\infty} E(t) dt = 1 \quad (\text{Gleichung 6})$$

Es ergibt sich folgender Zusammenhang für die Tracerstoffmenge am Reaktoreingang:

$$n_0 = \dot{V} \int_0^{\infty} c(t) dt \quad (\text{Gleichung 7})$$

Zusammen mit dem am Reaktorausgang gemessenen Konzentrationswert $c(t)$ lässt sich nun die Impulsantwort bzw. das Verweilzeitspektrum berechnen. Dies gilt, wenn ein konstanter Gesamt-Volumenstrom durch den Reaktor strömt:

$$E(t) = \frac{c(t)}{\int_0^{\infty} c(t) dt} \quad (\text{Gleichung 8})$$

Diese Gleichung wird für die Auswertung empirischer Verläufe der Tracerkonzentration verwendet. Für die Vergleichbarkeit von mehreren ermittelten Verteilungen ist es wichtig, einige wenige charakteristische Kennzahlen aus der Verweilzeitdichtefunktion $E(t)$ zu berechnen. Eine dieser Kennzahlen ist die mittlere Verweilzeit \bar{t} , die dem arithmetischen Mittelwert der Verteilungsfunktion entspricht. Sie beschreibt die Lage einer Verteilung $E(t)$ auf der t-Achse. Die mittlere Verweilzeit lässt sich wie folgt aus der $E(t)$ -Funktion berechnen.

$$\bar{t} = \int_0^{\infty} t \cdot E(t) dt \quad (\text{Gleichung 9})$$

Eine weitere Kennzahl, die sich unmittelbar aus der $E(t)$ -Funktion berechnen lässt, ist die Streuung der Verteilung um ihren Mittelwert. Die Streuung gibt dabei die Breite der Verteilung als Zahl an. Sie macht eine Aussage darüber, ob die Verweilzeitverteilung in einem engen oder weit auseinandergezogenen Bereich um den Mittelwert liegt und ist somit ein Formparameter der Funktionskurve.

$$\sigma^2 = \int_0^{\infty} (t - \bar{t})^2 E(t) dt \quad (\text{Gleichung 10})$$

Abbildung 3 gibt ein Beispiel für drei Verweilzeitverteilungen, die die gleiche Streuung um den jeweiligen Mittelwert besitzen, sich jedoch in der Lage unterscheiden.

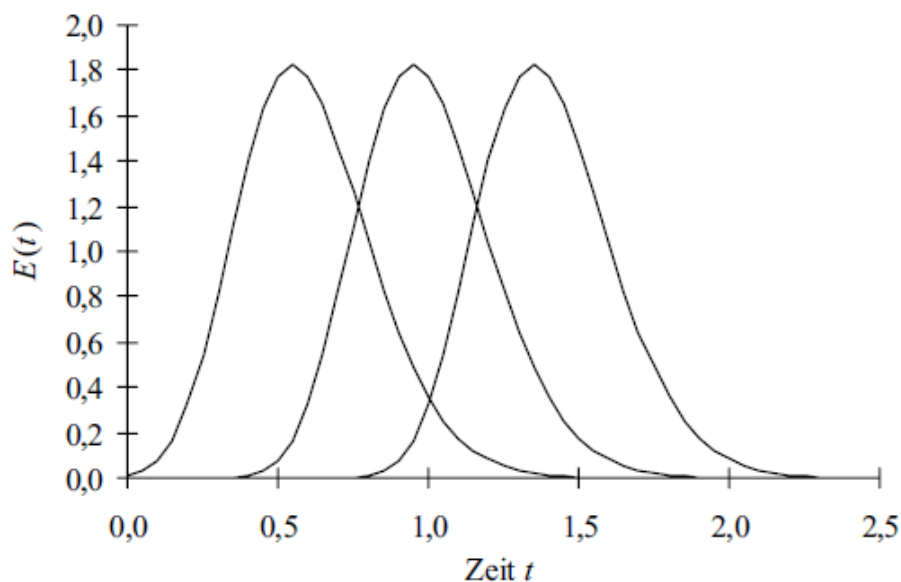


Abbildung 3: Beispiele für Verweilzeitdichtefunktionen gleicher Form und unterschiedlicher Lage (von links nach rechts: Mittelwert $\bar{t} = 0,6; 1,0; 1,4$) (Müller-Erlwein, 2007)

Die darauffolgende Abbildung 4 zeigt beispielhaft drei Verteilungen mit gleichem Mittelwert, die jedoch eine unterschiedliche Form haben. Es ist anzumerken, dass die Varianz σ für schmale Kurvenverläufe kleine Werte einnimmt. Hat der Funktionsgraph eine breitere Streuung um den Mittelwert nimmt σ größere Werte an.

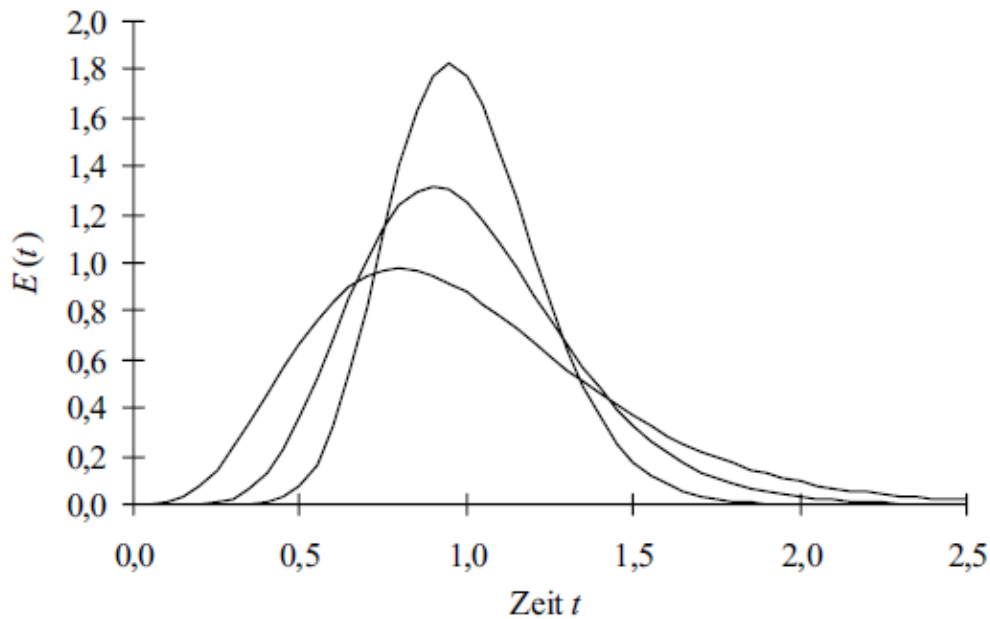


Abbildung 4: Beispiele für Verweilzeitdichtefunktion gleicher Lage und unterschiedlicher Form, mit $\bar{t} = 1$, von „schmal“ nach „breit“ liegende zunehmende Varianz σ vor

2.2. Die Verweilzeitsummenfunktion

Im Gegensatz dazu ist Verweilzeitsummenfunktion $F(t)$ das Ausgangssignal auf eine Sprungmarkierung am Reaktoreingang. Sie wird daher auch als Sprungantwort oder integrale Verweilzeitverteilung bezeichnet. Ein Wert von $F(t)$ stellt den Anteil aller zugegebenen Volumenelemente dar, die nach einer Zeit t den Reaktor wieder verlassen haben.

Bei der Sprungmarkierung wird der Tracer sprunghaft ab dem Zeitpunkt $t = 0$ kontinuierlich dem Trägerstrom des Reaktors zugeführt. Es liegt daher ab einer Zeit $t > 0$ am Reaktoreingang eine konstante Konzentration c_0 des Tracers vor. Das Ausgangssignal wird mit einem geeigneten Messgerät am Reaktorausgang erfasst. Der Quotient aus der sich für einen bestimmten Zeitwert $t > 0$ ergebenden Tracerkonzentration $c(t)$ und der konstanten Konzentration c_0 am Reaktoreingang ergibt die im Vergleich zu $E(t)$ dimensionslose Antwortkurve $F(t)$.

$$F(t) = \frac{c(t)}{c_0} \quad (\text{Gleichung 11})$$

Abbildung 5 zeigt den Zusammenhang einer Sprungmarkierung a) und deren Antwortfunktion b), die $F(t)$ -Funktion und deren Verlauf über die Zeit t . Das Diagramm

zeigt, dass die $F(t)$ -Funktion zwischen 0 und 1 verläuft. Darüber hinaus lässt sich erkennen, dass sich die Sprungfunktion und die $F(t)$ -Funktion für steigende Werte von t annähern und für $t \rightarrow \infty$ den gleichen Wert 1 haben, da für $t \rightarrow \infty$ alle aufgegebenen Volumenelemente des Tracers den Reaktor wieder verlassen haben.

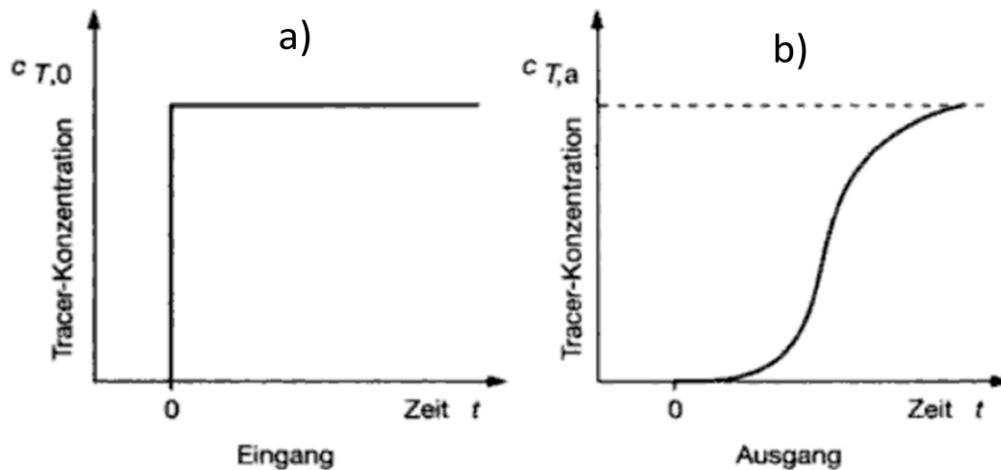


Abbildung 5: a) Eingangssignal- und b) Ausgangssignal bei der Sprungmethode (Hagen, 2004)

Um einen Zusammenhang zwischen den Verteilungsfunktionen $E(t)$ und $F(t)$ herzustellen lassen sich die unterstehende Gleichung aufstellen.

$$F(t) = \int_0^t E(t)dt ; E(t) = \frac{dF}{dt} \quad (\text{Gleichung 12})$$

Die mittlere Verweilzeit erschließt sich aus folgender Gleichung (Gleichung 13).

$$\bar{t} = \int_0^1 t \cdot dF \quad (\text{Gleichung 13})$$

2.3. Beliebige Funktionen

Die unter 2.1 und 2.2 aufgezeigten Impuls- und Sprungfunktionen sind ideale Eingangsfunktionen, aus deren Verlauf sich wie zuvor beschrieben unmittelbar die Verweilzeitdichtefunktion $E(t)$ bzw. die Verweilzeitsummenfunktion $F(t)$ berechnen lassen. Aufgrund der experimentellen Vorgehensweise liegt es jedoch nahe, dass in der Realität die Aufgabe dieser Eingangsfunktionen nicht ideal durchzuführen ist und Abweichungen auftreten. So ist es zum Beispiel unmöglich bei der Impulsfunktion der Dirac'schen Deltafunktion für das Zeitintervall der Zugabe des Tracers nachzukommen. Es

entsteht demnach ein abweichendes Eingangssignal. Aus diesem Grund ist es wichtig das Verhalten einer beliebigen Eingangsfunktion zu kennen und zu wissen, wie sich aus der gemessenen Antwortfunktion die Verteilungsfunktion berechnen lässt. Die Methoden dazu sind jedoch sehr komplex und sollen daher hier nicht aufgeführt werden. (M. Baerns, 2006)

3. Verweilzeitverteilung der idealen Reaktormodelle

Im weiteren Verlauf soll das Verweilzeitverhalten der idealen Reaktormodelle

- I. Idealer Strömungsrohrreaktor
- II. Idealer kontinuierlich betriebener Rührkesselreaktor
- III. Ideale Rührkesselkaskade

vorgestellt werden.

3.1. Idealer Strömungsrohrreaktor

Dem Modell des idealen Strömungsrohrreaktors liegt die Annahme einer idealen Pfropfenströmung mit idealem Vermischungsverhalten in radialer Richtung, jedoch ohne Rückvermischung des Reaktorinhalts in axialer Richtung entlang des Reaktors, bei kontinuierlicher Durchströmung zugrunde. Aufgrund dieser Annahme ist davon auszugehen, dass das Ausgangssignal der Form des Eingangssignals entspricht. Wird also zum Beispiel eine Impulsfunktion am Reaktoreingang aufgegeben erhält man am Reaktorausgang die gleiche Impulsfunktion als Antwort nach einer Zeitverschiebung. Außerdem besitzen alle Volumenelemente des durchströmenden Fluids die gleiche Geschwindigkeit, mit der sie den Reaktor durchlaufen und verlassen, sodass alle die gleiche Verweilzeit aufweisen. Die Verweilzeit entspricht im idealen Strömungsrohr der mittleren hydrodynamischen Verweilzeit τ und berechnet sich aus dem Verhältnis des Reaktorvolumens und des durchgesetzten Volumenstroms. (Arno Behr, 2010) (M. Baerns, 2006)

$$\bar{t} = \tau = \frac{V_R}{\dot{V}} \quad (\text{Gleichung 14})$$

3.2. Idealer kontinuierlich betriebener Rührkesselreaktor

In einem kontinuierlichen, vollständig durchmischten Rührkesselreaktor stellt sich nach impulsförmiger Zugabe einer Tracermenge n sofort eine maximale mittlere Konzentration $c_{t=0}$ ein, die sich aus der eingesetzten Stoffmenge Tracers und dem Reaktorvolumen V_R zusammensetzt.

$$c_{t=0} = \frac{n}{V_R} \quad (\text{Gleichung 15})$$

Aus der Stoffbilanz des Reaktors lässt sich der Konzentrations-Zeit-Verlauf ermitteln

$$V_R \frac{dc(t)}{dt} = -\dot{V} \cdot c(t) \quad (\text{Gleichung 16})$$

$$\frac{c(t)}{c_{t=0}} = \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \quad (\text{Gleichung 17})$$

Daraus ergibt sich folgende Gleichung für die Verweilzeitdichtefunktion $E(t)$

$$E(t) = \frac{\dot{V} \cdot c(t)}{n} = \frac{\dot{V} \cdot c(t)}{V_R \cdot c_{t=0}} = \frac{1}{\tau} \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \quad (\text{Gleichung 18})$$

Nach Integration ergibt sich daraus die Summenkurve $F(t)$

$$F(t) = 1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \quad (\text{Gleichung 19})$$

Die folgenden Diagramme (Abbildung 6) stellen einen Vergleich zwischen den beiden Idealreaktormodellen und einem beliebigen Reaktor für die Verweilzeitdichte- und die Verweilzeitsummenfunktion dar. Es fällt auf, dass der ideale kontinuierlich betriebene Rührkessel im Vergleich die breiteste Verweilzeitverteilung hat. (M. Baerns, 2006)

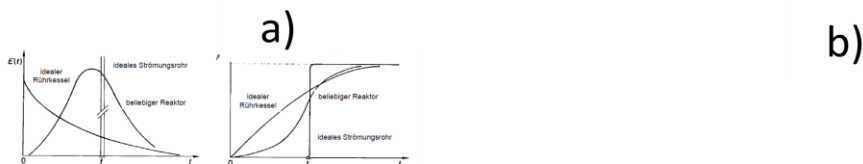


Abbildung 6: Verweilzeitverhalten von idealen und realen Reaktoren, a) Verweilzeitdichtefunktion, b) Verweilzeitsummenfunktion (Grünwald, 2011)

3.3. Reaktorkaskaden am Beispiel einer Verschaltung idealer Rührkesselreaktoren

Eine Rührkesselkaskade besteht aus der Hintereinanderschaltung einer bestimmten Anzahl N idealer Rührkesselreaktoren. Für die Modellvorstellung wird angenommen, dass jeder Rührkessel das gleiche Volumen besitzt. Abbildung 7 zeigt schematisch eine Kaskade aus drei Kesseln. Es ist zu sehen, dass die Ausgangsfunktion eines Kesselreaktors in der Reihe gleichzeitig die Eingangsfunktion des darauffolgenden Reaktors ist.

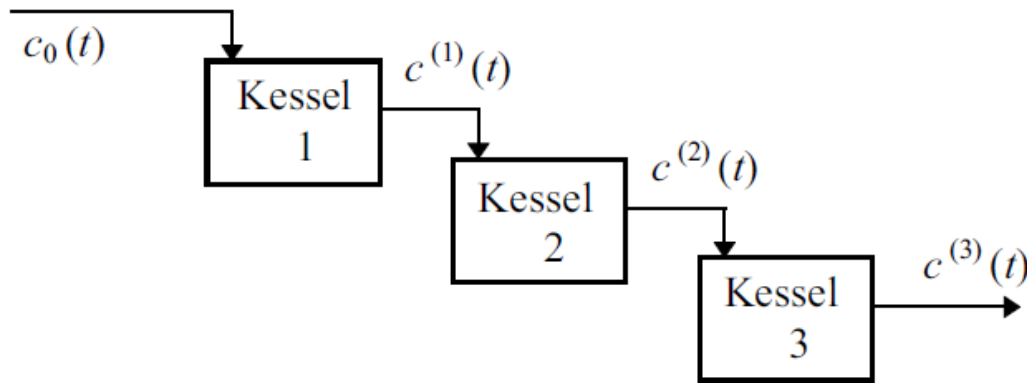


Abbildung 7: Kaskade aus drei gleichen Kesseln (Müller-Erlwein, 2007)

Unter dieser Voraussetzung lässt sich sagen, dass die Funktion der Tracereingabe jedes Reaktors gleich und bekannt ist. Die Verteilungsfunktion der Kaskade mit N gleichen Rührkesseln lässt sich durch die Methode des sukzessiven Faltens berechnen und es ergibt sich für $E(t)$ die folgende Gleichung.

$$\tau E(t) = E = \frac{N(N\theta)^{N-1}}{(N-1)!} \exp(-N \cdot \theta); \quad \theta = \frac{t}{\tau} \quad (\text{Gleichung 20})$$

Auch für diesen Fall lässt sich die Verweilzeitsummenfunktion durch Integration der $E(t)$ -Funktion berechnen.

$$\begin{aligned} F(t) &= \int_0^t E(t) dt = \frac{c(t)_N}{c_0} \\ &= 1 - \exp(-N\theta) \cdot \left[1 + N\theta + \frac{(N\theta)^2}{2!} + \dots + \frac{(N\theta)^{N-1}}{(N-1)!} \right] \end{aligned} \quad (\text{Gleichung 21})$$

Abbildung 8 zeigt das Verweilzeitverhalten idealer Kaskaden, die sich in ihrer Anzahl N der einzelnen Kessel unterscheiden, bei konstantem Gesamtvolumen. Es ist zu erkennen, dass das Verhalten für $N = 1$ dem Verlauf eines idealen Rührkessels entspricht. Mit steigender Anzahl N , zeigen sich die Verläufe des Verweilzeitverhaltens zunehmend symmetrischer und zugespitzter. Für $N \rightarrow \infty$ nähert sich der Verlauf der Kaskade dem Verlauf eines idealen Strömungsrohrs an. (M. Baerns, 2006) (Müller-Erlwein, 2007)

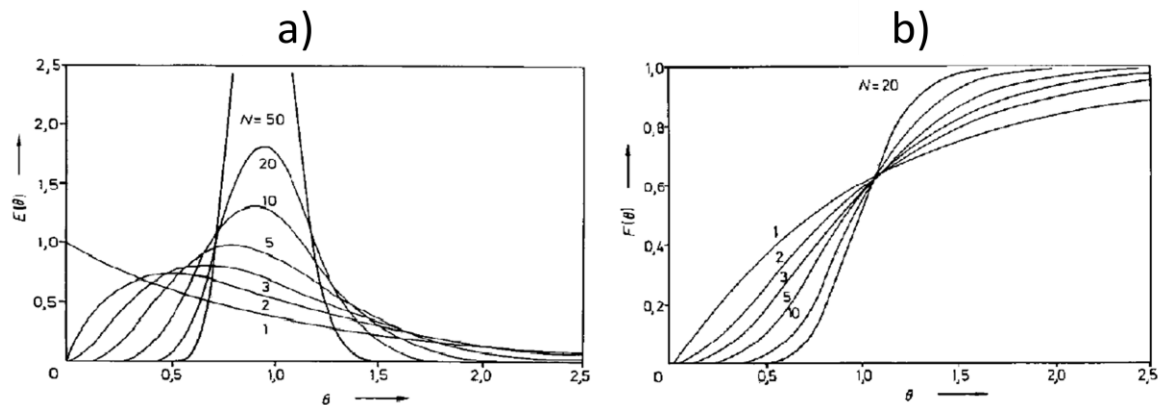


Abbildung 8: Verweilzeitverteilung in einer Rührkesselkaskade, N = Anzahl der Kessel, a) Verweilzeitdichtefunktion, b) Verweilzeitsummenfunktion (Grünewald, 2011)

4. Methoden zur Bestimmung der Verweilzeitverteilung

Gängige Methoden zur Bestimmung des Verweilzeitverhaltens chemischer Apparate basieren auf Tracerverfahren. Dazu wird dem Trägervolumenstrom am Eingang der Apparatur eine Tracersubstanz zugeführt, die am Ende der Apparatur nachgewiesen werden kann. Um die Nachweisbarkeit der Tracersubstanz gewährleisten zu können, muss sich diese von dem Trägermedium unterscheiden. Wichtig ist dabei, dass der Tracer keine Einwirkungen auf die physikalischen Eigenschaften des Trägermediums bzw. des Reaktorinhalts ausübt. Des Weiteren ist eine gute Dosierbarkeit und in geringen Konzentrationen leichte Messbarkeit des Tracers erforderlich. Aus diesen Gründen werden Substanzen verwendet, die sich durch elektrische oder thermische Leitfähigkeit, Radioaktivität oder durch das Absorptionsspektrum von der Trägersubstanz unterscheiden. Gegenwärtig übliche Tracersubstanzen, die die aufgezeigten Kriterien erfüllen sind zum Beispiel Salzlösungen, radioaktive Stoffe oder Farbstoffe.

4.1. Leitfähigkeitsmessung zur Bestimmung der Verweilzeitverteilung

Im weiteren Verlauf soll die Methode der Leitfähigkeitsmessung zur Bestimmung der Verweilzeitverteilung genauer erklärt werden.

Bei der Leitfähigkeitsmessung wird die elektrische Leitfähigkeit vollständig dissoziierter Elektrolytlösungen ausgenutzt. Es ist bekannt, dass sich durch das Lösen von Salzen in Wasser Ionen (geladene Teilchen) bilden. Sie sind in der Lage den elektrischen Strom zu leiten, da sie sich in einem elektrischen Feld selbstständig bewegen können. Wird an eine Elektrolytlösung ein elektrisches Feld gelegt, so erfahren die Ionen eine Kraft, von der sie, je nach Ladungszahl, in die Richtung der jeweiligen Elektrode beschleunigt werden. Für verdünnte, vollständig dissoziierte Elektrolytlösungen gilt, dass sich die elektrische Leitfähigkeit proportional zur Ionenkonzentration in der Lösung verhält. Außerdem gilt, dass für normale Feldstärken ($< 10^4 \text{ Volt/cm}$) auch für Elektrolytlösungen das Ohm'sche Gesetz anwendbar ist. Es ist demnach möglich, die Leitfähigkeit der Elektrolytlösung über den Ohm'schen Widerstand R zu messen. Dazu wird eine Spannung zwischen zwei Elektroden angelegt, um ein elektrisches Feld zu erzeugen. Die Ionen der Elektrolytlösung können sich nun frei bewegen und es fließt ein elektrischer Strom, wodurch der elektrische Widerstand R messbar wird. Er wird mit Hilfe eines geeigneten Messgeräts erfasst. Mit der

Querschnittsfläche q und dem Abstand zwischen den beiden Elektroden l ergibt sich aus der folgenden Gleichung der spezifische Widerstand ρ :

$$\rho = \frac{q}{l} R \quad (\text{Gleichung 22})$$

Die spezifische Leitfähigkeit κ ergibt sich aus dem reziproken Wert des spezifischen Widerstands:

$$\frac{1}{\rho} = \kappa = \frac{l}{q \cdot R} \quad (\text{Gleichung 23})$$

(Kortüm, 1972)

5. Versuchsaufbau und Durchführung

Im weiteren Verlauf soll der Versuchsaufbau zur Verweilzeitmessung sowie die Durchführung des Versuchs erläutert werden.

5.1. Versuchsaufbau

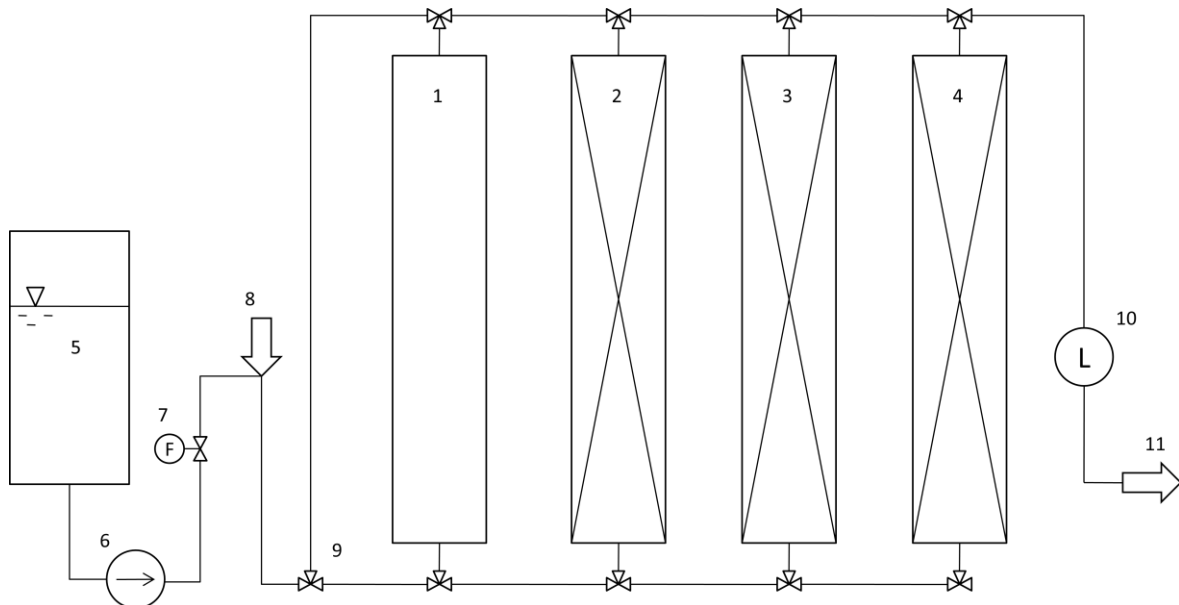


Abbildung 9: Anordnung der Verweilzeitapparatur

Abbildung 9 zeigt den Aufbau, der zur Verweilzeitmessung konzipierten Versuchsanlage. Sie setzt sich im Wesentlichen aus vier parallel angeordneten, senkrecht stehenden Kolonnen zusammen, die über ein Rohrleitungssystem mit einem Vorratsbehälter (5) für entionisiertes Wasser verbunden sind. Bei den vier Kolonnen handelt es sich um unterschiedlich gefüllte Säulen aus PVC.

Tabelle 1 Auflistung der Kolonnen

Kolonne	Einbauten
1	keine Füllung
2	Glaskugeln mit 1 mm Durchmesser
3	Glaskugeln mit 10 mm Durchmesser
4	unregelmäßige Schüttung aus gleich gefertigten Füllkörpern

Über die Dreiwegeventile (9) lässt sich einstellen welche der vier Kolonnen angefahren werden soll, um eine Verweilzeitmessung durchzuführen. Mit Hilfe einer Pumpe (6) wird das entionisierte Wasser aus dem Vorratsbehälter (5) gefördert und durch die Apparatur gepumpt. Der Volumenstrom des entionisierten Wassers lässt sich über das Rotameter (7) regeln. Durch das Septum (8) kann die Tracersubstanz mit Hilfe einer Spritze aufgegeben werden. Der mit der Tracersubstanz versetzte Wasservolumenstrom wird je nach Ventileinstellung von unten durch die Kolonne 1, 2, 3 oder 4 gepumpt. Am Ende des Rohleitungssystems wird von dem Messgerät (10) der Ohm'sche Widerstand erfasst und in Leitfähigkeit umgewandelt. Die in einer bestimmten Zeiteinheit aufgezeichneten Messdaten werden an eine Messsoftware im Computer weitergeleitet und dort zu Auswertungszwecken gespeichert. Am Ausgang der Apparatur (11) wird der eingestellte Volumenstrom des entionisierten Wassers abgeführt.

5.2. Durchführung der Verweilzeitmessung

Im Folgenden wird die Durchführung der Verweilzeitmessung näher erläutert.

5.2.1. Vorbereitende Maßnahmen

Um die Verweilzeitmessung durchführen zu können, müssen zunächst einige Vorbereitungen getroffen werden.

Anfänglich wird eine Spritze mit der Tracersubstanz aufgezogen. Als Tracer hat sich für den Versuch eine 3 molare Kochsalzlösung (NaCl_{aq}) am besten geeignet erwiesen. Um später eine gute Vergleichbarkeit der Messungen gewährleisten zu können, ist beim Aufziehen der herkömmlichen 10 ml Spritze darauf zu achten, dass immer genau 1 ml der Tracersubstanz in die Spritze gelangen und eventuelle Luftbläschen beseitigt werden, damit möglichst für jeden Versuch die gleiche Menge Tracersubstanz vorliegt.

Anschließend muss die Versuchsanlage gründlich mit entionisiertem Wasser gespült werden, um ausschließen zu können, dass eventuelle Salzablagerungen in den Säulen von vorherigen Versuchen vorliegen, die die Messergebnisse verfälschen würden. Die jeweilig zu vermessene Säule soll dabei so lange durchgespült werden, bis das Messgerät konstant einen Wert von unter $1 \mu\text{S}/\text{cm}$ anzeigt.

Die Leitfähigkeit wird mittels einer Handsonde aufgezeichnet, die später über eine USB-Verbindung am Computer angeschlossen werden kann, um die Messwerte zu übertragen.

5.2.2. Start der Verweilzeitmessung

Die Verweilzeitmessung soll an mindestens zwei der drei unterschiedlich gefüllten Säulen (2–4) durchgeführt werden und mit dem Verweilzeitverhalten der Leersäule (1) verglichen werden. Um später die bestmöglichen Messergebnisse zu erreichen, werden die Säulen jeweils zweimal vermessen.

Vor Beginn der eigentlichen Messung werden die Dreiwegeventile so eingestellt, dass die zu vermessene Säule vom Volumenstrom durchströmt wird und die nichtbeteiligten Säulen dem Volumenstrom verschlossen sind. Daraufhin wird die Pumpe über den Ein-/Ausschalter gestartet und das entionisierte Wasser durch die Anlage gepumpt. Da sich die Leistung der Pumpe nicht regeln lässt, wird am Rotameter der Volumenstrom des Wassers mit Hilfe eines Drehventils (7) eingestellt. Aus vorherigen Messreihen ist bekannt, dass sich ein Volumenstrom von 350 l/h am besten für die Verweilzeitmessungen eignet. Somit ist dieser für jede Messung möglichst immer gleich einzustellen.

Wenn das Wasser nun mit einem konstanten Volumenstrom durch die Säule gepumpt wird, kann die eigentliche Messung gestartet werden. Dazu wird die Aufzeichnung in der Messsoftware gestartet und anschließend wird stoßartig die Tracersubstanz durch das Septum in den Wasservolumenstrom gegeben. Es ist dabei sehr wichtig, dass der Tracer innerhalb eines sehr geringen Zeitintervalls ($\Delta t < 0,01 \cdot \tau$) zugegeben wird. Ebenso wichtig ist, dass die Zeit zwischen dem starten der Messsoftware und der Eingabe der Tracersubstanz nahezu gleich ist, damit die späteren Kurvenverläufe den gleichen Startpunkt besitzen. Die aktuell gemessenen Leitfähigkeitswerte können nun am Display des Messgeräts abgelesen werden. Die Messung kann dann gestoppt werden, wenn sich die Werte der Leitfähigkeit wieder konstant bei $1 \mu\text{S/cm}$ einstellen.

5.2.3. Ende der Verweilzeitmessung

Anschließend kann die Messung beendet werden, indem zunächst die Aufzeichnung der Messwerte über die Messsoftware gestoppt wird. Danach oder am besten zeitgleich kann nun die Pumpe abgestellt und das Dreiwegeventil am Bypass geschlossen werden. Die aufgezeichneten Werte können nun durch die Messsoftware in Excel exportiert werden und dann auf dem Computer gespeichert werden.

6. Auswertung der Versuchsreihe

6.1. Bestimmen der Verweilzeitdichtefunktion $E(t)$ mit Hilfe numerischer Methoden

Für die Auswertung sollen die Messergebnisse in eine Excel-Tabelle übertragen werden. Anschließend soll für jede Messung die Funktion $E(t)$ mit Hilfe der Gesamtkonzentration berechnet werden. Mit dem daraus resultierenden Wert wird die mittlere Verweilzeit \bar{t} berechnet.

Wie die Gleichung 8 zeigt, wird die Verweilzeitdichtefunktion $E(t)$, nach impulsförmiger Zugabe der Tracersubstanz, aus dem Verhältnis der am Reaktorausgang gemessenen Tracerkonzentration $c(t)$ und der Gesamtkonzentration des Tracers ermittelt. Die Gesamtkonzentration des Tracers wird durch das folgende Integral beschrieben.

$$c_{ges} = \int_0^{\infty} c(t) dt \quad (\text{Gleichung 24})$$

Das Integral lässt sich durch geeignete numerische Verfahren berechnen. Dazu soll das Trapez-Verfahren näher betrachtet werden.

Um das Integral (Gleichung 24) lösen zu können und somit die Gesamtkonzentration zu berechnen wird zunächst das Integrationsintervall $0 \leq t \leq \infty$ auf den eigentlichen Zeitbereich der Messungsdauer beschränkt, so dass die obere Grenze des Intervalls den letzten Messzeitpunkt darstellt ($0 \leq t \leq t_n$). Das entstandene Zeitintervall lässt sich in konstante Zeitabschnitte Δt einteilen, die gleich den Zeitabständen der Aufnahme der Messwerte sind. In Verbindung mit den gemessenen Konzentrationen $c(t)$ ergeben sich Trapezflächen (s. Abbildung 10), die zusammengenommen den Flächeninhalt unter der Funktionskurve approximieren.

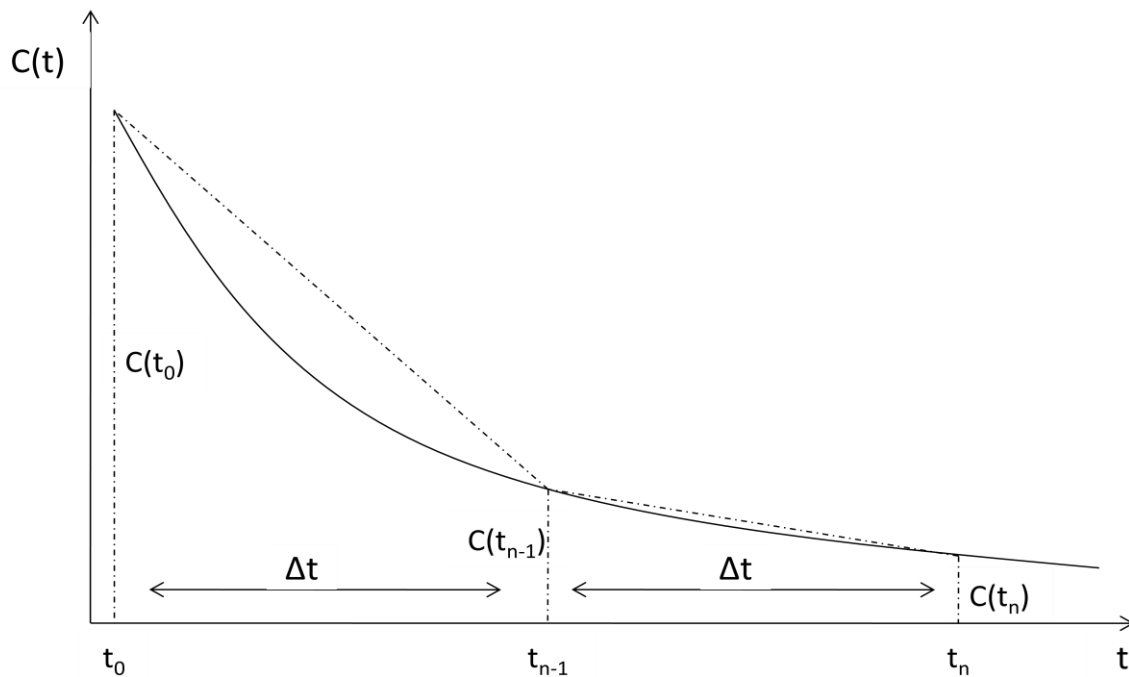


Abbildung 10: Trapez-Verfahren

Der Flächeninhalt eines einzelnen Trapezes lässt sich folgendermaßen berechnen.

$$A = \frac{\Delta t}{2} (c(t_0) + c(t_1)) \quad (\text{Gleichung 25})$$

Durch die Summe aller Trapezflächen lässt sich das Integral näherungsweise gut beschreiben.

$$c_{ges} = \int_0^{t_n} c(t) dt \approx A_1 + A_2 = \frac{\Delta t}{2} (c(t_0) + c(t_{n-1})) + \frac{\Delta t}{2} (c(t_{n-1}) + c(t_n)) \quad (\text{Gleichung 26})$$

In der Excel-Tabelle lassen sich nun die einzelnen Punkte (E_i) der Verweilzeitdichtefunktion $E(t)$ berechnen.

$$E_i = \frac{c_i}{c_{ges}} \quad (\text{Gleichung 27})$$

Aus dem Integral der Verweilzeitdichtefunktion lässt sich die Verweilzeitsummenfunktion $F(t)$ berechnen (Gleichung 12). Durch Anwendung des Trapezverfahrens ergeben sich folgende Berechnungsformeln für die einzelnen Punkte der Verweilzeitsummenfunktion:

$$\begin{aligned} F_0 &= 0; F_1 = \left[\frac{E_0}{2} + \frac{E_1}{2} \right] \Delta t; F_2 = \left[\frac{E_0}{2} + E_1 + \frac{E_2}{2} \right] \Delta t; \\ F_3 &= \left[\frac{E_0}{2} + E_1 + E_2 + \frac{E_3}{2} \right] \Delta t; \dots; \\ F_{20} &= \left[\frac{E_0}{2} + E_1 + \dots + E_{19} + \frac{E_{20}}{2} \right] \end{aligned} \quad (\text{Gleichung 28})$$

(Müller-Erlwein, 2007)

Für eine geeignete Darstellung der Messergebnisse lassen sich aus den berechneten Funktionswerten Graphen der $E(t)$ - und $F(t)$ -Funktion erstellen. Die mittlere Verweilzeit lässt sich mit Hilfe der Gleichung 9 unter Anwendung des Trapezverfahrens berechnen.

Um Aussagen über die Genauigkeit der Messungen machen zu können, soll im Anschluss an die Berechnungen eine Fehleranalyse und -diskussion durchgeführt werden.

Zusammenfassend ergibt sich für die Auswertung das folgende Vorgehen:

1. Exportieren der Daten in MS Excel und geeignete Ausbereitung der Messergebnisse
2. Berechnung der Mittelwerte aus beiden Messungen für alle drei während des Versuchs vermessenen Kolonnen
3. Berechnen der $E(t)$ - und $F(t)$ -Funktionen für alle Kolonnen mit Hilfe der oben angegebenen Gleichungen für das Trapezverfahren
4. Berechnung der mittleren Verweilzeit für die drei Kolonnen nach Gleichung 9
5. Vergleich der Ergebnisse für $E(t)$, $F(t)$ und τ in geeigneter graphischer Form
6. Fehlerbetrachtung z.B. durch Vergleich der Einzelmessungen und ggf. Analyse der Fehlerquellen bei stark voneinander abweichenden Messreihen
7. Interpretation der Ergebnisse und Fazit
8. Die Darstellung der Ergebnisse erfolgt in Form einer kurzen Präsentation (ca. 15 min) unter Beteiligung aller Gruppenmitglieder

Literaturverzeichnis

Agar, D. W. (2009). *Skriptum der Vorlesung Einführung in die technische Chemie*. Dortmund: TU Dortmund.

Arno Behr, D. A. (2010). *Einführung in die technische Chemie*. Heidelberg: Spektrum Akademischer Verlag.

Goedecke, R. (2006). *Fluidverfahrenstechnik*. Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.

Grünewald, M. (2011). *Skriptum der Vorlesung Chemische Verfahrenstechnik*. Bochum: Ruhr-Universität Bochum.

Hagen, J. (2004). *Chemiereaktoren*. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.

Klaus Hertwig, L. M. (2007). *Chemische Verfahrenstechnik*. München: Oldenbourg Wissenschaftsverlag GmbH.

Kortüm, G. (1972). *Lehrbuch der Elektrochemie*. Weinheim: Verlag Chemie GmbH.

M. Baerns, A. B. (2006). *Technische Chemie*. Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.

Müller-Erlwein, E. (2007). *Chemische Reaktionstechnik*. Wiesbaden : B.G. Teubner Verlag / GWV Fachverlage GmbH.

