

Prozessdynamik
Hausaufgabe zur 4. Übung

Steffi Klinge
STK 03
xxxxxx

18. Dezember 2004

Berechnungen

- a) Um die dynamischen Gleichungen für Konzentration und Molenbruch einer Komponente sowie für die Temperatur im Reaktor aufzustellen, muss von der Stoff- und der Enthalpiebilanz ausgegangen werden.

Die allgemeine partielle Stoffbilanz für die Komponente α lautet

$$\frac{dn_\alpha}{dt} = G_{\text{in},\alpha} - G_{\text{out},\alpha} + V\sigma_\alpha \quad (1)$$

In unserem Fall (Batchbetrieb) vereinfacht sich (1) wegen

$$\sigma_\alpha = \sum_j \nu_{\alpha j} r_j, \quad G_{\text{in},\alpha} = 0 \quad \text{und} \quad G_{\text{out},\alpha} = 0$$

zu

$$\frac{dn_\alpha}{dt} = V \sum_j \nu_{\alpha j} r_j$$

Nun erhält man mit $n_\alpha = x_\alpha \cdot n$

$$\frac{dn_\alpha}{dt} = x_\alpha \frac{dn}{dt} + n \frac{dx_\alpha}{dt} = V \sum_j \nu_{\alpha j} r_j \quad (2)$$

Die totale Stoffmengenbilanz ergibt sich aus

$$\frac{dn}{dt} = G_{\text{in}} - G_{\text{out}} + V \sum_\alpha \sigma_\alpha$$

mit $G_{\text{in}} = 0$, $G_{\text{out}} = 0$ und $\sigma_\alpha = \sum_j \nu_{\alpha,j} r_j$.

Da nur eine Reaktion stattfindet, $A + B \rightarrow C$, erhält man folgenden *Vektor* der stöchiometrischen Koeffizienten:

$$\nu = [-1 \quad -1 \quad 1]^T$$

und somit für die totale Stoffmengenbilanz

$$\frac{dn}{dt} = -Vr \quad (3)$$

Setzt man nun (3) in (2) ein so erhält man nach einigen Umformungen

$$\frac{dx_\alpha}{dt} = \frac{V}{n} \nu_\alpha r + \frac{V}{n} r x_\alpha = \frac{V}{n} r (\nu_\alpha + x_\alpha) \quad (4)$$

Zusammen mit dem *Arrhenius-Ansatz* für eine Reaktion

$$r = k_0 e^{\frac{-E_A}{RT}} \cdot \prod_{\varepsilon \dots \text{Edukt}} c_\varepsilon^{|\nu_\varepsilon|}$$

und mit $c_\alpha = x_\alpha c = x_\alpha / v^*$ lautet die Reaktionsgeschwindigkeit für die Reaktion

$$r = k_0 e^{\frac{-E_A}{RT}} c_A c_B \quad \text{bzw.} \quad r = k_0 e^{\frac{-E_A}{RT}} \frac{x_A x_B}{(v^*)^2} \quad (5)$$

Nach Einsetzen von $v^* = V/n$ und (5) in (4) ergeben sich somit die dynamischen Gleichungen für die Molenbrüche der Komponenten zu

$$\begin{aligned} \frac{dx_A}{dt} &= v^* r (x_A - 1) = k_0 e^{\frac{-E_A}{RT}} \cdot \frac{x_A x_B}{v^*} (x_A - 1) \\ \frac{dx_B}{dt} &= v^* r (x_B - 1) = k_0 e^{\frac{-E_A}{RT}} \cdot \frac{x_A x_B}{v^*} (x_B - 1) \\ \frac{dx_C}{dt} &= v^* r (x_C + 1) = k_0 e^{\frac{-E_A}{RT}} \cdot \frac{x_A x_B}{v^*} (x_C + 1) \end{aligned}$$

Um nun die dynamische Gleichung für die Temperatur aufzustellen geht man von der allgemeinen Enthalpiebilanz aus.

$$\frac{dH}{dt} = M_{\text{in}} h_{\text{in}}^m - M_{\text{out}} h_{\text{out}}^m + Q + P_t + V \frac{dp}{dt} \quad (6)$$

In unserem Fall ergibt sich wegen Batch-, wärmeisoliertem und isobaren Betrieb und gegenüber den anderen Größen vernachlässigbar kleiner technischer Arbeit

$$M_{\text{in}} = 0, \quad M_{\text{out}} = 0, \quad Q = 0, \quad P_t \simeq 0 \quad \text{und} \quad \frac{dp}{dt} = 0$$

die Änderung der Enthalpie zu

$$\frac{dH}{dt} \simeq 0 \quad (7)$$

Mit $H = \sum_{\alpha} n_{\alpha} h_{\alpha}$ ergibt sich aus (7) nach Anwenden von Produkt- und Kettenregel

$$\frac{dH}{dt} = 0 = \sum_{\alpha} n_{\alpha} \frac{\partial h_{\alpha}}{\partial T} \frac{dT}{dt} + \sum_{\alpha} h_{\alpha} \frac{dn_{\alpha}}{dt}$$

und mit $\frac{\partial h_{\alpha}}{\partial T} = c_{p,\alpha} = c_p$, $n_{\alpha} = x_{\alpha} n$ und Gleichung (2)

$$\frac{dH}{dt} = 0 = n c_p \sum_{\alpha} x_{\alpha} \frac{dT}{dt} + V \sum_{\alpha} h_{\alpha} \sum_j \nu_{\alpha,j} r_j \quad (8)$$

Da gilt $\sum_{\alpha} x_{\alpha} = 1$ und $\sum_{\alpha} h_{\alpha} \nu_{\alpha,j} = \Delta_R h_j$, lässt sich (8) vereinfachen zu

$$\frac{dH}{dt} = n c_p \frac{dT}{dt} + V \Delta_R h r \quad (9)$$

und schließlich erhält man

$$\frac{dT}{dt} = -\frac{v^* \Delta_R h r}{c_p} = -\frac{\Delta_R h \cdot k_0 e^{\frac{-E_A}{RT}} x_A x_B}{v^* c_p}$$

(Das MATLAB-Programm und dazugehörige Endwerte und Grafiken befinden sich im Anhang bzw. in der Auswertung!)

b) Nun soll der Reaktor gekühlt werden und somit erhält man aus (6)

$$\frac{dH}{dt} = -Q = -k^h A^h \Delta T$$

und daraus mit (9)

$$\frac{dT}{dt} = -\frac{Q + V \Delta_R h r}{n c_p} = -\frac{Q}{n c_p} - \frac{\Delta_R h \cdot k_0 e^{\frac{-E_A}{RT}} x_A x_B}{v^* c_p}$$

In die dynamische Gleichung für die Temperatur geht also auch die Gesamtstoffmenge n ein. Mit (3), (5) und dem Zusammenhang $V = n \cdot v^*$ lässt sich eine dynamische Gleichung für n aufstellen:

$$\frac{dn}{dt} = -V r = -V k_0 e^{\frac{-E_A}{RT}} \frac{x_A x_B}{(v^*)^2} = -k_0 e^{\frac{-E_A}{RT}} x_A x_B \frac{n}{v^*}$$

(Das MATLAB-Programm und dazugehörige Endwerte und Grafiken befinden sich im Anhang bzw. in der Auswertung!)

Auswertung

Aus der Simulation mit MATLAB stammen folgende Werte für die Molenbrüche, Temperatur und Reaktionsgeschwindigkeit im Reaktor nach 100s ohne Kühlung:

$$x_A = x_B = 0,0005, \quad x_C = 0,9989, \quad T = 267,41 \text{ °C} \quad \text{und} \quad r = 0,1478 \text{ mol/m}^3\text{s}.$$

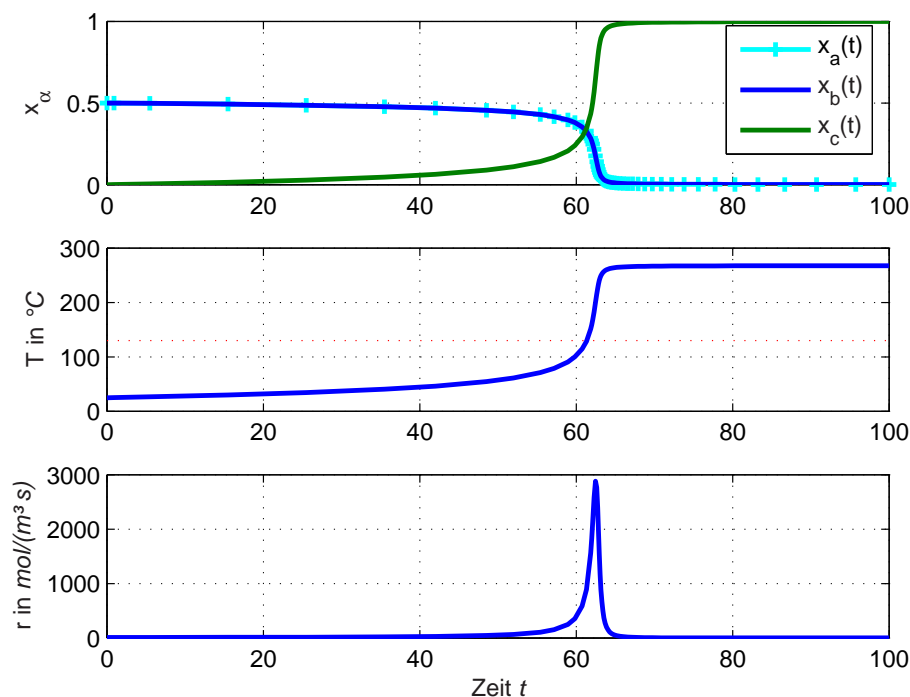


Abbildung 1: Simulierte Verläufe von x_α , T und r ohne Kühlung

Kann der Reaktor nur bis 130 °C sicher betrieben werden, muss eine Kühlung mit den angegebenen Parametern mit einer Fläche von mindestens 25,3 m² installiert werden. Auch dieser Fall wurde mittels MATLAB simuliert. Folgende Werte ergaben sich für die Werte nach 500s:

$$x_A = x_B = 0,0420, \quad x_C = 0,9160, \quad T = 10,24 \text{ °C} \quad \text{und} \quad r = 0,0182 \text{ mol/m}^3\text{s}.$$

In der Praxis würde aus Sicherheitsgründen jedoch eine ausreichend größere Kühlfläche installiert werden.

Zwar kann der Reaktor nun sicher betrieben werden, doch die Reaktion läuft sehr viel langsamer ab, da die Aktivierungsenergie der Reaktion relativ hoch ist. Die Reaktion wird durch die Kühlung kinetisch gehemmt und so bleiben die Konzentrationen der Stoffe im Reaktor nach 250 s nahezu konstant und die Reaktionsgeschwindigkeit geht gegen Null obwohl noch A und B vorliegen.

Auch ist die benötigte Kühlfläche verhältnismäßig groß für lediglich einen Kubikmeter Ausgangsvolumen und es müssten dementsprechend viele Kühlrippen installiert werden.

In der Praxis würde daher für einen konstruktiv vorgegebenen Reaktor eine Temperaturregelung entworfen werden, die dafür sorgt, dass der Reaktor soviel wie nötig, aber so wenig wie möglich gekühlt wird. So kann ein sicherer und zugleich effizienter Betrieb garantiert werden.

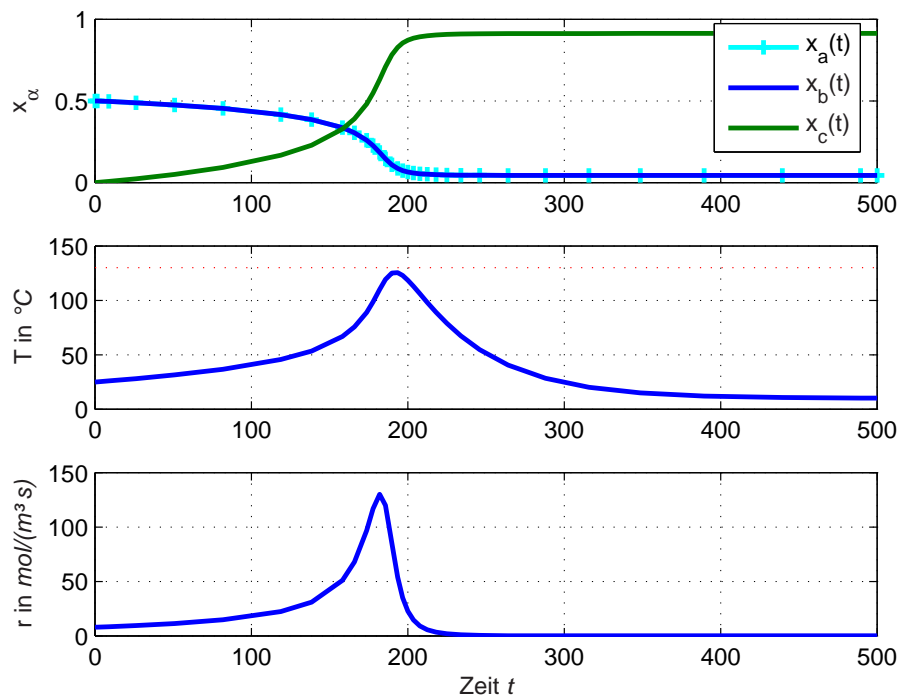


Abbildung 2: Simulierte Verläufe von x_α , T und r mit einer Kühlfläche von $25,3\text{m}^2$

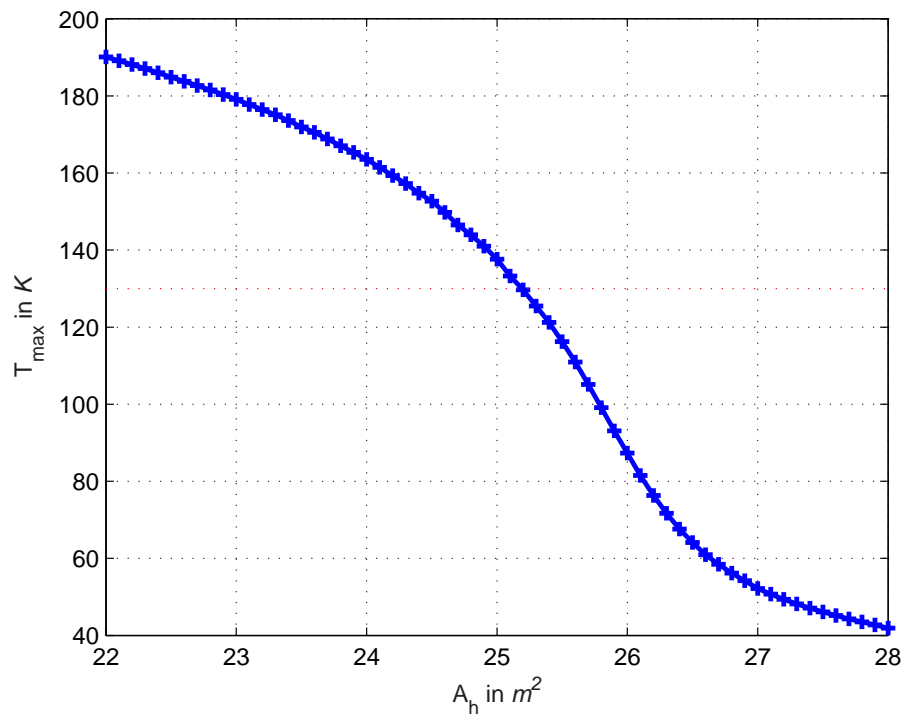


Abbildung 3: Die Maximaltemperatur im Reaktor in Abhängigkeit von der Kühlfläche

Anhang

```
%+-----+
%|      Steffi Klinge          STK 03          168209          |
%+-----+

%function ha4_1      HAUPTPROGRAMM
clear all;
close all;
clc;

%-----
% VARIABLEN
titles = 1;
p.rh = -28000;          % J/mol
p.cp = 80;              % J/(mol K)
p.v.stern = 0.0001;     % m^3/mol
p.k0 = 750;             % m^3/(mol s)
p.ea = 53500;           % J/mol
p.r = 8.314;            % J/(mol K)
p.nu = [-1 -1 1]';     % [-]
p.k.h = 350;            % W/(m^2 K)
p.T.h = 10;             % °C
T.krit = 130;           % °C
T.max.collected = 0;
A.h.collected = 0;

%-----
% ANFANGSWERTE
z0 = [0.5 0.5 0 10000 298.15];

%-----
for i = 1:62      % Beginn der Schleife
    switch i

        case 1          % ohne Kühlung
            t.end = 100; % s

        otherwise       % mit Kühlung
            t.end = 500; % s
            p.A.h = 21.8+i*0.1; % m^2
    end

%-----
% SOLVER-AUFRUF
[t,z] = ode45(@ha4_2, [0 t.end], z0, optimset, p, i );

%-----
% GRAFISCHE AUSGABE von x,T und r
if i == 1 | i == 35
    figure(i)
    subplot(3,1,1)          % ploten der x_alpha
    plot( t,z(:,1),'c+-', t,z(:,2), t,z(:,3), 'linewidth',2);
    legend('x_a(t)', 'x_b(t)', 'x_c(t)');
    title('Zeitverläufe von Molenbrüchen, Temperatur und Reaktionsgeschwindigkeit');
    ylabel('x_\alpha'); grid on;

    subplot(3,1,2)          % ploten von T
    plot( t,z(:,5)-273.15, 'linewidth',2);
    ylabel('T in \it{°C}'); grid on; hold on;
    plot([t(1) t(end)], [T.krit T.krit], 'r:'); %rote T_krit-Linie
end
end
```

```

subplot(3,1,3) % ploten von r
r = p.k0 * exp (-p.ea/p.r./z(:,5)) .* z(:,1) .* z(:,2)/p.v_stern^2;
plot( t, r, 'LineWidth',2 )
xlabel('Zeit \it{t}'); ylabel('r in \it{mol/(m^3 s)}');
grid on;

%-----
% ANGABE DER ENDWERTE
    fall = i % für welchen Fall
    x_alpha = z(end,1:3) % Molenbrüche
    T = z(end,5) % Temperatur
    r = r(end) % Reaktionsgeschwindigkeit
    if i == 35, A_h = p.A_h, end % Angabe der Kühlfläche
end

%-----
% SAMMELN der T_max-Werte für entsprechende A_h-Werte
    if i >= 2
        T_max_collected(i-1) = max(z(:,5));
        A_h_collected(i-1) = p.A_h;
    end
end % Ende der Schleife

%-----
% GRAFISCHE AUSGABE von T_max zu A_h
figure(3)
plot(A_h_collected,T_max_collected-273.15,'b+-','LineWidth',2);
grid on; hold on;
plot([22 28],[T_krit T_krit],'r:'); %rote T_krit-Linie
xlabel('A_h in \it{m^2}'); ylabel('T_{max} in \it{K}');
title('Max. Temperatur im Reaktor aufgetragen über der Wärmeaustauschfläche');

%+-----+
%| Steffi Klinge STK 03 168209 |
%+-----+

function dz = ha4.2(t,z,p,i); % HILFSPROGRAMM
x_a = z(1); x_b = z(2); x_c = z(3); n = z(4); T = z(5);

r = p.k0 * exp (-p.ea/p.r./T) * x_a*x_b/p.v_stern^2; % Reaktionsgeschwindigkeit
dz(1:3) = p.v_stern * r * (z(1:3) + p.nu(1:3)); % Molenbrüche

switch i
    case 1 % ohne Kühlung
        dz(4) = 0;
        dz(5) = -p.v_stern * p.rh * r / p.cp; % Temperatur
    otherwise % mit Kühlung
        q = p.A_h * p.k_h * (T - (p.T_h + 273.15)); % Wärmeabgabe
        dz(4) = -p.v_stern * n * r; % Stoffmenge
        dz(5) = - q/ (n * p.cp ) - p.v_stern * p.rh * r / (p.cp ); % Temperatur
end

dz = dz';

```