

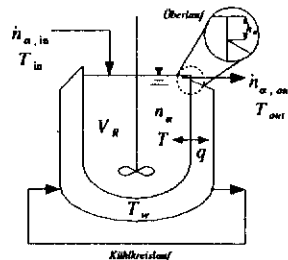


WS 2003/04
Systemverfahrenstechnik
1. Projektübung

Ausgabetermin 12.11.2003
Abgabetermin 26.11.2003

Reingezoomt,
erklären

In einem gekühlten, von Lösungsmittel kontinuierlich durchströmten Rührkessel (zylindrische Form) laufen mehrere Reaktionen ab. Die Reaktionsrate ist dabei sowohl von den Stoffkonzentrationen als auch von der Temperatur im Reaktor abhängig. Es sei angenommen, dass eine Molzahländerung durch Reaktionen Einfluß auf das zeitlich veränderliche Reaktionsvolumen hat. Der Volumenstrom des Ablaufes kann durch die Poleni Überlauformel beschrieben werden. Über die Außenwand des Reaktors wird mit der Flüssigkeit im Kühlmantel Wärme ausgetauscht.



Aufgabe 1

- Welche drei "Bausteine" werden bei der Modellierung eines verfahrenstechnischen Systems benötigt? Nenne ein paar Beispiele für alle drei Bausteine. (1,5 P)
- Identifiziere Eingangs- Zustands- und Ausgangsgrößen im vorliegenden System und benenne einige Systemparameter. (2 P)
- Klassifiziere das gegebene System und erläutere kurz mindestens drei seiner Eigenschaften. (1,5 P)
- Stelle die Matrix der stöchiometrischen Koeffizienten für das gegebene Reaktionssystem auf. (1 P)
- Gib die Kinetiken der Reaktionen unter Einbeziehung des Arrheniusansatzes an. (1,5 P)

Aufgabe 2

- Stelle die partiellen und die totale Massenbilanz in integraler Form für das gegebene System auf und erläutere die Bedeutung der einzelnen Terme. Forme diese so um, dass sie die zeitliche Änderung der Stoffmengen im Reaktor beschreiben. Kommentiere die durchgeführten Umformungsschritte. Warum taucht in der Gesamtmassenbilanz kein Reaktionsterm auf?
Um welchen Typ von Gleichung handelt es sich? Sind diese linear oder nicht, und woran liegt dies? (6 P)
- Wie gewinnt man aus der lokalen Bilanz für die Gesamtenergie die Differentialgleichung zur Berechnung des Temperaturfeldes (in kurzen Stichpunkten). Entwickle aus der integralen Form der Enthalpiebilanz des Reaktors die dynamische Gleichung für die Reaktortemperatur. Erläutere hierbei die Bedeutung der einzelnen Terme und begründe kurz, welche Terme aus der Enthalpiebilanz vernachlässigt werden können.
Um welchen Gleichungstyp handelt es sich hier? Ist dieser linear oder nicht, und woran liegt dies? (6 P)
- Welche Angaben fehlen nun noch, um dieses mathematische Problem zu lösen? Gib die entsprechenden Werte an. (1 P)

Aufgabe 3

- Implementiere das Modell in Matlab unter den angegebenen Bedingungen. Wähle dabei sinnvolle Zeitintervalle und stelle die Ergebnisse in geeigneter Form dar. (8 P)
- Der Reaktor wird permanent von einem Gemisch aus Edukt A und dem Lösungsmittel durchströmt. Zum Zeitpunkt $t=0$ wird durch Zudosierung von Edukt B die Reaktion in Gang gebracht. Stelle das Anlaufverhalten des Reaktors dar und erläutere die Ergebnisse. Als Zielprodukt soll Komponente D betrachtet werden. (3 P)
- Nachdem der Produktionsingenieur die Anlage wie unter Aufgabenteil 3.2 in Betrieb genommen hat, geht er zu einer Besprechung die kurzfristig einberufen wurde. Nach 2000 s kommt es unbemerkt zum Ausfall der Kühlung (es wird keine Reaktionswärme mehr ausgekoppelt $q=0$). Zu welchem Zeitpunkt wird eine kritische Temperatur von 350 K erreicht?
Bei Überschreitung dieser Temperatur wird Alarm ausgelöst und der Ingenieur rennt hastig zur Anlage zurück. Welche Möglichkeiten hat er, um die Temperatur so schnell wie möglich wieder unter 330 K zu bringen? Dokumentiere Deine Lösungsvorschläge anhand von Diagrammen. (4 P)

Gegeben:

Allgemeine Gaskonstante $R = 8,314 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$

Standardtemperatur: $T = 293,15 \text{ K}$

Wärmeaustauschfläche: $A_w = 160 \text{ m}^2$

Wärmedurchgangskoeffizient: $k_w = 50 \text{ W/m}^2\cdot\text{K}$

Temperatur Kühlfüssigkeit: $T_w = 278,15 \text{ K}$

Querschnittfläche des Reaktors: $A_R = 1,5 \text{ m}^2$

Füllstandshöhe bis zur Überlaufrante: $h_R = 2,6 \text{ m}$

Überstandshöhe des Reaktorinhaltes: $h_0 = \text{Reaktionsvolumen} / A_R - h_R$

Überlaufkonstante: $c = 5 \text{ m}^{1/2}/\text{s}$

Poleni Überlauformel zur Bestimmung des Ablaufvolumenstroms: $\dot{V}_{\text{out}} = c \cdot h_0^{1/2}$ für $h_0 > 0$

Reaktionskinetische Daten:

		k_{0+}	k_0	E_{A+} in J/mol	E_{A-} in J/mol	$\Delta_r H^\circ$ in J/mol
Hauptreaktion	$2A+B \rightarrow C$	$1 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3/\text{mol}^2 \cdot \text{s}$	-	$20 \cdot 10^3$	-	$-2 \cdot 10^3$
Folgereaktion	$A+2C \leftrightarrow 2D$	$1 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3/\text{mol}^2 \cdot \text{s}$	$1 \cdot 10^{-14} \text{ m}^3/\text{mol} \cdot \text{s}$	$15 \cdot 10^3$	$15 \cdot 10^3$	$3 \cdot 10^3$
Parallelreaktion	$C+D \rightarrow E$	$5 \cdot 10^{-10} \text{ m}^3/\text{mol} \cdot \text{s}$	-	$157 \cdot 10^3$	-	$0,8 \cdot 10^3$

Anfangsbedingungen: $n_{A,0} = 250 \text{ kmol}$, $n_{B,0} = 0 \text{ kmol}$, $n_{C,0} = 0 \text{ kmol}$, $n_{D,0} = 0 \text{ kmol}$, $n_{E,0} = 0 \text{ kmol}$, $n_{\text{solvent},0} = 37,5 \text{ kmol}$, $T_0 = 323,15 \text{ K}$

Zulaufbedingungen: $\dot{n}_{A,\text{in}} = 1,25 \text{ kmol/s}$, $\dot{n}_{B,\text{in}} = 0,3 \text{ kmol/s}$, $\dot{n}_{C,\text{in}} = 0 \text{ kmol/s}$, $\dot{n}_{D,\text{in}} = 0 \text{ kmol/s}$, $\dot{n}_{E,\text{in}} = \text{kmol/s}$, $\dot{n}_{\text{solvent},\text{in}} = 0,0375 \text{ kmol/s}$, $T_{\text{in}} = 323,15 \text{ K}$

Spezifische Wärmekapazitäten: $c_{p,A} = 12 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$, $c_{p,B} = 20 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$, $c_{p,C} = 18 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$, $c_{p,D} = 30 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$, $c_{p,E} = 22 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$, $c_{p,\text{solvent}} = 52 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$; (c_p ist keine Funktion von T)

Molare Volumen: $V_{m,A} = 1 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3/\text{mol}$, $V_{m,B} = 2 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3/\text{mol}$, $V_{m,C} = 1,5 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3/\text{mol}$, $V_{m,D} = 2 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3/\text{mol}$, $V_{m,E} = 10 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3/\text{mol}$, $V_{m,\text{solvent}} = 4 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3/\text{mol}$; (Mischungen verhalten sich ideal)

Systemverfahrenstechnik

1. Projektübung

Florian Knorn

26. November 2003

Aufgabe 1

1.1) Zur Modellierung verfahrenstechnischer Systeme werden i.allg. drei Dinge benötigt:

- Bilanzen
- Kinetiken
- Thermodynamische Gleichgewichtsbeziehungen

So können durch die Materialbilanz z.B. Konzentrationen, Volumina, Stoffmengen oder die Gesamtmasse bilanziert werden. Zusammen mit passenden Ansätzen für die Beschreibung der Kinetiken der Reaktionen, der Wärmeleitung oder des Stofftransports als auch mit thermodynamischen Beziehungen (thermisches Gleichgewicht etc.) kann ein mathematisches Modell des Systems erstellt werden, was anschließend mit geeigneten Methoden gelöst und simuliert wird.

1.2) Der Index α bezeichne von nun an die einzelnen Komponenten. Im Übrigen werden alle Variablenamen und Formelzeichen aus der Aufgabenstellung sowie dem Skript direkt übernommen und somit nicht näher erklärt. In dem vorliegenden System sind

- Eingangsgrößen: $\dot{n}_{\alpha,\text{in}}, T_{\text{in}},$
- Zustandsgrößen: $n_{\alpha}, T,$
- Ausgangsgrößen: $\dot{n}_{\alpha,\text{out}}, T_{\text{out}},$
- Systemparameter: $A_w, k_w, T_w, A_R, h_k, \dots$

1.3) Es handelt sich um ein nichtlineares, zeitinvariantes, deterministisches, kontinuierliches, mehrdimensionales aber örtlich konzentriert angenommenes System. Es ist

- nichtlinear, da (z.B.) die Ansätze für die Reaktionsraten nichtlinear sind,
- zeitinvariant, da die Eingangsgrößen und Systemparameter nicht von der Zeit abhängen (Ausnahme: Aufgabenteil 3.2),
- deterministisch, da das System dem Kausalitätsprinzip gehorcht,
- kontinuierlich, da alle Eingangs-, Zustands-, Prozess- und Ausgangsgrößen sowie die Zeit kontinuierlich sind,
- mehrdimensional, da die einzelnen Komponenten (sechs) sowie die Systemtemperatur betrachtet werden
- örtlich konzentriert, da der Reaktor als ideal durchmischt angenommen wird.

1.4) Aus den Reaktionsgleichungen kann ν direkt abgelesen werden:

$$\nu = \begin{bmatrix} -2 & -1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \\ 1 & -2 & -1 \\ 0 & 2 & -1 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}. \quad (1)$$

1.5) Seien die drei Reaktionen in Indizes durch große, römische Zahlen gekennzeichnet, die Richtungen der Reaktionen hingegen durch p für die Hin- und m für die Rückreaktionen. Die Kinetiken ergeben sich nach dem Potenzansatz zu:

$$r_I = k_I c_A^2 c_B \quad (2a)$$

$$r_{II} = k_{IIp} c_A c_C^2 - k_{II m} c_D^2 \quad (2b)$$

$$r_{III} = k_{III} c_C c_D \quad (2c)$$

Wobei, mit dem Arrheniusansatz für die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten,

$$k_I = k_{0,I} e^{-\frac{E_{A,I}}{RT}} \quad (3a)$$

$$k_{IIp} = k_{0,IIp} e^{-\frac{E_{A,IIp}}{RT}} \quad (3b)$$

$$k_{IIIm} = k_{0,IIIm} e^{-\frac{E_{A,IIIm}}{RT}} \quad (3c)$$

$$k_{III} = k_{0,III} e^{-\frac{E_{A,III}}{RT}} \quad (3d)$$

Aufgabe 2

2.1) Die *partielle Massenbilanz in integraler Form* für die Komponente α in diesem (örtlich konzentrierten) System lautet:

$$\frac{dm_\alpha}{dt} = \dot{m}_{\alpha,\text{in}} - \dot{m}_{\alpha,\text{out}} + \sigma_\alpha V \quad (4)$$

Durch Summation der Terme von (4)

$$\sum_\alpha \frac{dm_\alpha}{dt} = \frac{d}{dt} \sum_\alpha m_\alpha = \frac{dm}{dt} = \sum_\alpha \dot{m}_{\alpha,\text{in}} - \sum_\alpha \dot{m}_{\alpha,\text{out}} + V \sum_\alpha \sigma_\alpha$$

ergibt sich mit $\sum_\alpha \dot{m}_\alpha = \dot{m}$ die *Gesamtmassenbilanz* hingegen zu:

$$\frac{dm}{dt} = \dot{m}_{\text{in}} - \dot{m}_{\text{out}} \quad (5)$$

In ihr treten keine Quelle/Senke-Terme auf, da, auf Grund der Massenerhaltung (die Masse ist eine Erhaltungsgröße), die Summation der Produktionsterme verschwinden muss.

Mit den Beziehungen $m_\alpha = n_\alpha M_\alpha$ sowie $\sigma_\alpha / M_\alpha = \tilde{\sigma}_\alpha = \sum_{j=I}^{III} \nu_{\alpha,j} r_j$, wird (4) umgewandelt in die *partielle Stoffbilanz*

$$\frac{dn_\alpha}{dt} = \dot{n}_{\alpha,\text{in}} - \dot{n}_{\alpha,\text{out}} + V \sum_{j=I}^{III} \nu_{\alpha,j} r_j \quad (6)$$

Oder, in der Simulation später verwendet, mit $\dot{n}_\alpha = c_\alpha \dot{V}$ und $\dot{n}_{\alpha,\text{out}} = \dot{n}_\alpha$

$$\frac{dn_\alpha}{dt} = \dot{V}_{\text{in}} c_{\alpha,\text{in}} - \dot{V}_{\text{out}} c_\alpha + V \sum_{j=I}^{III} \nu_{\alpha,j} r_j \quad (7)$$

Die Gleichung (7) ist eine nichtlineare Differentialgleichung aufgrund der nichtlinearen Ansätze für die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten (Arrheniusansatz) sowie dem Potenzansatz für die Reaktionsraten.

Folgende Beziehungen werden für die konkrete Implementierung benötigt:

$$V = \sum_{\alpha} n_{\alpha} \tilde{v}_{\alpha} \quad (8a)$$

$$\dot{V}_{\text{in}} = \sum_{\alpha} \dot{n}_{\alpha, \text{in}} \tilde{v}_{\alpha} \quad (8b)$$

$$\dot{V}_{\text{out}} = c_{\tilde{u}} (V/A_R - h_k)^{1,5} \quad (8c)$$

$$c_{\alpha, \text{in}} = \dot{n}_{\alpha, \text{in}} / \dot{V}_{\text{in}} \quad (8d)$$

$$c_{\alpha} = n_{\alpha} / V \quad (8e)$$

Analog ergibt sich aus Summation und Umformung von (4) die *Gesamtstoffbilanz*:

$$\frac{dn}{dt} = \dot{n}_{\text{in}} - \dot{n}_{\text{out}} + \sum_{\alpha} V \sum_{j=I}^{III} \nu_{\alpha, j} r_j \quad (9)$$

In ihr tritt gegenüber (5) ein Quelle/Senke-Term auf, da die Stoffmenge keine Erhaltungsgröße ist.

2.2) Von der *lokalen Bilanz der Gesamtenergie*

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho e) = -\frac{\partial}{\partial z_k}(\rho e v_k + P_{jk} v_j + q'_k) + \sum_{\alpha} \rho_{\alpha} f_{j, \alpha} v_{j, \alpha} \quad (10)$$

wird zunächst mit Hilfe der Beziehung $e = v_j^2/2 + u$ und (daraus abgeleitet)

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho e) = \frac{\partial}{\partial t}(\rho u) + \frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial t}(\rho v_j^2)$$

der Anteil der kinetischen Energie abgezogen und so, nach Umformen u.a. mit der *lokalen Form der Gesamtmassenbilanz* $\partial \rho / \partial t = -\partial(\rho v_k) / \partial z_k$, die *Bilanz der inneren Energie (in lokaler Formulierung)* erreicht:

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho u) = -\frac{\partial}{\partial z_k}(\rho u v_k + q'_k) + \sum_{\alpha} f_{k, \alpha} j_{k, \alpha} - P_{jk} \frac{\partial v_j}{\partial z_k} \quad (11)$$

Im zweiten Schritt wird die aus der Definition der Enthalpie $h = u + p/\rho$ gewonnene Beziehung

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho u) = \frac{\partial}{\partial t}(\rho h) - \frac{\partial p}{\partial t}$$

in die Bilanz der inneren Energie (11) eingesetzt. Mit der *lokalen Form der Gesamtmassenbilanz* $\partial \rho / \partial t = -\partial(\rho v_k) / \partial z_k$ und der direkten Beziehung

$$p \frac{\partial v_j}{\partial z_j} = p \frac{\partial v_j}{\partial z_k} \delta_{jk}$$

ergibt sich daraus die *lokale Enthalpiebilanz*

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho h) - \frac{\partial p}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial z_k}(\rho h v_k + q'_k) + v_k \frac{\partial p}{\partial z_k} + \sum_{\alpha} f_{k, \alpha} j_{k, \alpha} - \pi_{jk} \frac{\partial v_j}{\partial z_k} \quad (12)$$

Der Druckterm in ihr beachtet dabei nur noch die Reibungsarbeit, nicht jedoch die Kompressionsarbeit. Im letzten Schritt wird die Enthalpiebilanz nun zusammen mit der der komponentenweisen Massenbilanz in das *totale Differential der Enthalpie*:

$$\frac{d}{dt} h(T, p, c_{\alpha}) = c_p \frac{dT}{dt} + \left(\frac{\partial h}{\partial p} \right) \frac{dp}{dt} + \sum_{\alpha} h_{\alpha} \frac{dc_{\alpha}}{dt}$$

eingesetzt. Es ergibt sich so die *lokale Formulierung der Differentialgleichung für das Temperaturfeld*

$$\begin{aligned} & \rho c_p \frac{\partial T}{\partial t} + \left[\rho \left(\frac{\partial h}{\partial p} \right) - 1 \right] \\ & = - \sum_{\alpha} h_{\alpha} \sigma_{\alpha} - \frac{\partial q_k}{\partial z_k} - \rho c_p v_j \frac{\partial T}{\partial z_j} + \sum_{\alpha} j_{k, \alpha} \left(f_{k, \alpha} - \frac{\partial h_{\alpha}}{\partial z_k} \right) - \pi_{jk} \frac{\partial v_j}{\partial z_k} \end{aligned} \quad (13)$$

Integration der lokalen Enthalpiebilanz (12) liefert schließlich die *integrale Form der Enthalpiebilanz*

$$\frac{dH}{dt} = \dot{H}_{\text{in}} - \dot{H}_{\text{out}} + q + V \frac{dp}{dt} \quad (14)$$

Die linke Seite dieser Bilanzgleichung entspricht dabei der Akkumulation, die ersten beiden Terme der rechten Seite der Zu- bzw. Abfuhr an Enthalpie durch den Zu- und Ablauf, der letzte Term ist die sog. technische Arbeit und verschwindet bei konstantem Druck.

Somit ergibt sich mit $H = \sum_{\alpha} n_{\alpha} \tilde{h}_{\alpha}(T)$ und $\dot{n} = \dot{V}c$ bei konstantem Druck

$$\sum_{\alpha} \frac{d}{dt} \left(n_{\alpha} \tilde{h}_{\alpha}(T) \right) = \dot{V}_{\text{in}} \sum_{\alpha} c_{\alpha, \text{in}} \tilde{h}_{\alpha, \text{in}}(T_{\text{in}}) - \dot{V}_{\text{out}} \sum_{\alpha} c_{\alpha} \tilde{h}_{\alpha}(T) + q \quad (15)$$

Für die molaren Enthalpien kann dort der lineare Ansatz

$$\tilde{h}_{\alpha}(T) = \tilde{h}_{\alpha}^{\theta}(T^{\theta}) + \int_{T^{\theta}}^T \tilde{c}_{p, \alpha}(\vartheta) d\vartheta \approx \tilde{h}_{\alpha}^{\theta}(T^{\theta}) + \tilde{c}_{p, \alpha}(T - T^{\theta}) \quad (16)$$

eingesetzt werden. Wird dann die Produktregel angewendet, folgt für die linke Seite

$$\begin{aligned} \sum_{\alpha} \frac{d}{dt} \left[n_{\alpha} \underbrace{\left(\tilde{h}_{\alpha}^{\theta}(T^{\theta}) + \tilde{c}_{p, \alpha}(T - T^{\theta}) \right)}_{:= \tilde{h}_{\alpha}} \right] \\ = \sum_{\alpha} \tilde{h}_{\alpha} \frac{dn_{\alpha}}{dt} + \sum_{\alpha} n_{\alpha} \frac{d}{dt} \left(\tilde{h}_{\alpha}^{\theta}(T^{\theta}) + \tilde{c}_{p, \alpha}(T - T^{\theta}) \right) \\ = \sum_{\alpha} \tilde{h}_{\alpha} \frac{dn_{\alpha}}{dt} + \frac{dT}{dt} \sum_{\alpha} n_{\alpha} \tilde{c}_{p, \alpha} \end{aligned} \quad (17)$$

Setzt man (17) (und (7) für das dn_{α}/dt) in (15) ein und stellt die Terme um, ergibt sich

$$\begin{aligned} \frac{dT}{dt} \sum_{\alpha} n_{\alpha} \tilde{c}_{p, \alpha} &= \dot{V}_{\text{in}} \sum_{\alpha} c_{\alpha, \text{in}} \tilde{h}_{\alpha, \text{in}} - \dot{V}_{\text{out}} \sum_{\alpha} c_{\alpha} \tilde{h}_{\alpha} + q + \\ &\quad - \left(\sum_{\alpha} \tilde{h}_{\alpha} \dot{V}_{\text{in}} c_{\alpha, \text{in}} - \sum_{\alpha} \tilde{h}_{\alpha} \dot{V}_{\text{out}} c_{\alpha} + \sum_{\alpha} \tilde{h}_{\alpha} V \sum_j \nu_{\alpha, j} r_j \right) \\ &= \dot{V}_{\text{in}} \sum_{\alpha} c_{\alpha, \text{in}} (\tilde{h}_{\alpha, \text{in}} - \tilde{h}_{\alpha}) + q - V \sum_j r_j \tilde{h}_{\alpha} \sum_{\alpha} \nu_{\alpha, j} \tilde{h}_{\alpha} \\ &= \dot{V}_{\text{in}} \sum_{\alpha} c_{\alpha, \text{in}} \left(\tilde{h}_{\alpha}^{\theta}(T^{\theta}) + \tilde{c}_{p, \alpha}(T_{\text{in}} - T^{\theta}) - \tilde{h}_{\alpha}^{\theta}(T^{\theta}) - \tilde{c}_{p, \alpha}(T - T^{\theta}) \right) + \\ &\quad + q - V \sum_j r_j \tilde{h}_{\alpha} \sum_{\alpha} \nu_{\alpha, j} \tilde{h}_{\alpha} \\ &= \dot{V}_{\text{in}} \sum_{\alpha} c_{\alpha, \text{in}} \tilde{c}_{p, \alpha} (T_{\text{in}} - T) + q - V \sum_j r_j \sum_{\alpha} \nu_{\alpha, j} \tilde{h}_{\alpha}^{\theta}(T^{\theta}) + \\ &\quad - V \sum_j r_j \sum_{\alpha} \nu_{\alpha, j} \tilde{c}_{p, \alpha} (T - T^{\theta}) \\ &= \dot{V}_{\text{in}} (T_{\text{in}} - T) \sum_{\alpha} c_{\alpha, \text{in}} \tilde{c}_{p, \alpha} + q - V \sum_j r_j \Delta_R \tilde{H}^{\theta}(T^{\theta}) + \\ &\quad - V \sum_j r_j \Delta_R \tilde{c}_p (T - T^{\theta}) \end{aligned} \quad (18)$$

Nach Umstellen und mit der Beziehung $n_{\alpha} = V c_{\alpha}$ liefert Gleichung (18) schließlich die *Dynamische Gleichung für die Reaktortemperatur*

$$\boxed{\frac{dT}{dt} = \frac{\dot{V}_{\text{in}} \sum_{\alpha} c_{\alpha, \text{in}} \tilde{c}_{p, \alpha} (T_{\text{in}} - T) + q}{V \sum_{\alpha} c_{\alpha} \tilde{c}_{p, \alpha}} - \frac{\sum_j r_j \left[\Delta_R \tilde{H}^{\theta}(T^{\theta}) + \Delta_R \tilde{c}_p (T - T^{\theta}) \right]}{\sum_{\alpha} c_{\alpha} \tilde{c}_{p, \alpha}}} \quad (19)}$$

Die linke Seite dieser Differentialgleichung entspricht dabei der Änderung der Temperatur. Im ersten Bruch auf der rechten Seite beschreibt der erste Term (mit der Temperaturdifferenz) die Zufuhr von Wärme durch den Zulaufstrom, q den Wärmeaustausch mit dem Kühlmantel. Der zweite Bruch beachtet den “Verbrauch” oder die “Produktion” von Wärme durch die Reaktionen. Auch diese Differentialgleichung ist nichtlinear, da in den Reaktionsgeschwindigkeiten r_j nichtlineare Ansätze (s.o.) verwendet werden.

Gegenüber der integralen Enthalpiebilanz (14) konnte, wie schon erwähnt, die technische Arbeit vernachlässigt werden, da angenommen wird, dass die Reaktionen bei konstantem Druck stattfinden. Des weiteren wurde die Temperaturabhängigkeit der molaren Wärmekapazitäten vernachlässigt und ein linearer Ansatz für die Temperaturabhängigkeit der molaren Enthalpien gewählt.

Zur konkreten Implementierung fehlen neben den Anfangsbedingungen (siehe 2.3) noch folgende Beziehungen:

$$q = k_w A_w (T_w - T) \quad (20a)$$

$$\Delta_R \tilde{c}_p = \sum_{\alpha} \nu_{\alpha,j} \tilde{c}_{p,\alpha} \quad (20b)$$

2.3) Zur Lösung bzw. Simulation des Systems fehlen nun nur noch die Anfangsbedingungen. Sie lauten:

$$n_{A,0} = 250 \text{ kmol} \quad (21a)$$

$$n_{B,0} = 0 \text{ kmol} \quad (21b)$$

$$n_{C,0} = 0 \text{ kmol} \quad (21c)$$

$$n_{D,0} = 0 \text{ kmol} \quad (21d)$$

$$n_{E,0} = 0 \text{ kmol} \quad (21e)$$

$$n_{Sol,0} = 37.5 \text{ kmol} \quad (21f)$$

$$T_0 = 323,15 \text{ K} \quad (21g)$$

Aufgabe 3

3.1) Der Quellcode für das zur Simulation benutzte *Matlab*-Programm befindet sich am Ende dieses Dokuments.

Bei durchgängig funktionierender Kühlung liefert es folgende Ergebnisse:

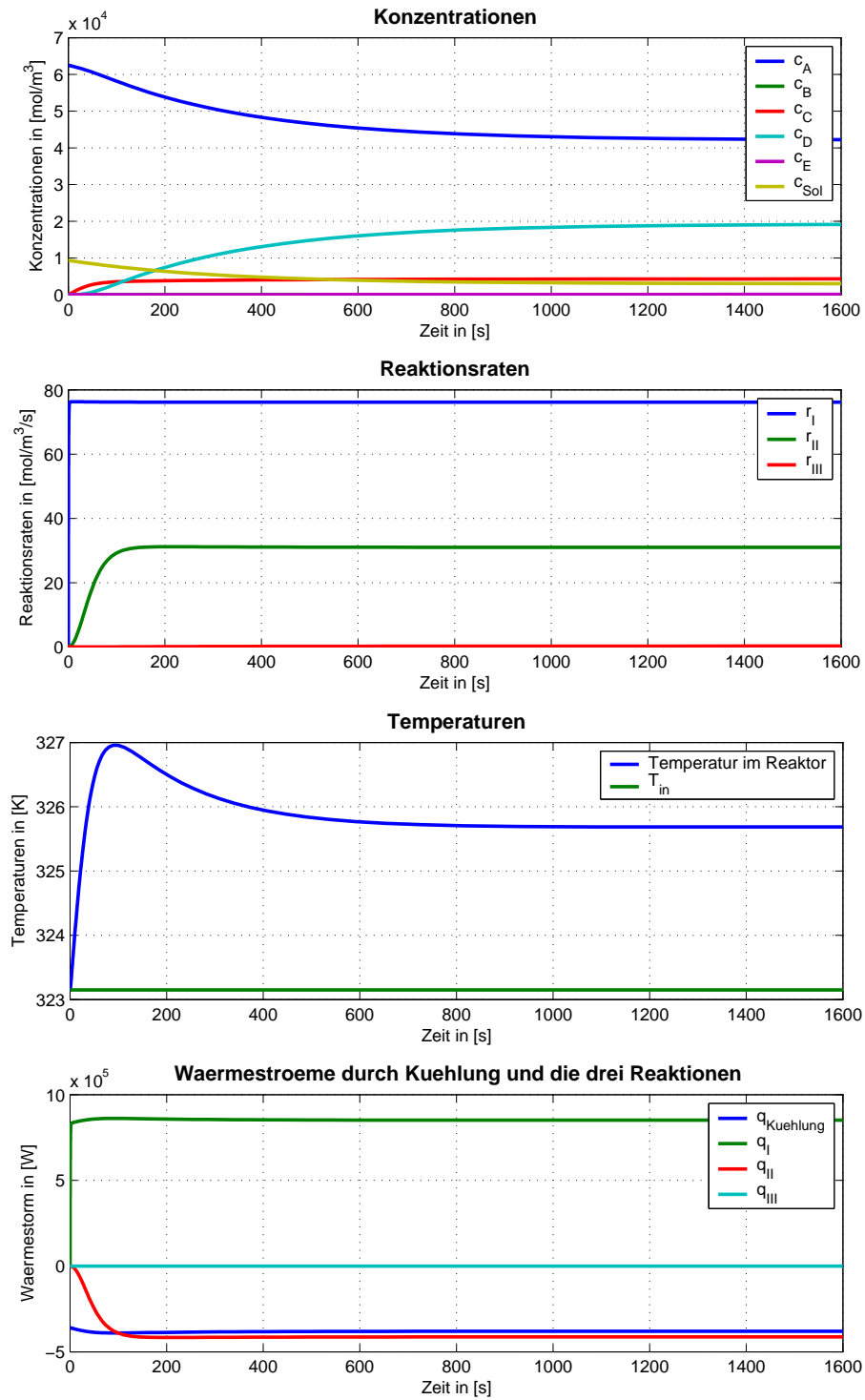


Abbildung 1: Kühlung läuft ununterbrochen

3.2) Das Anlaufverhalten sieht dabei genauer so aus:

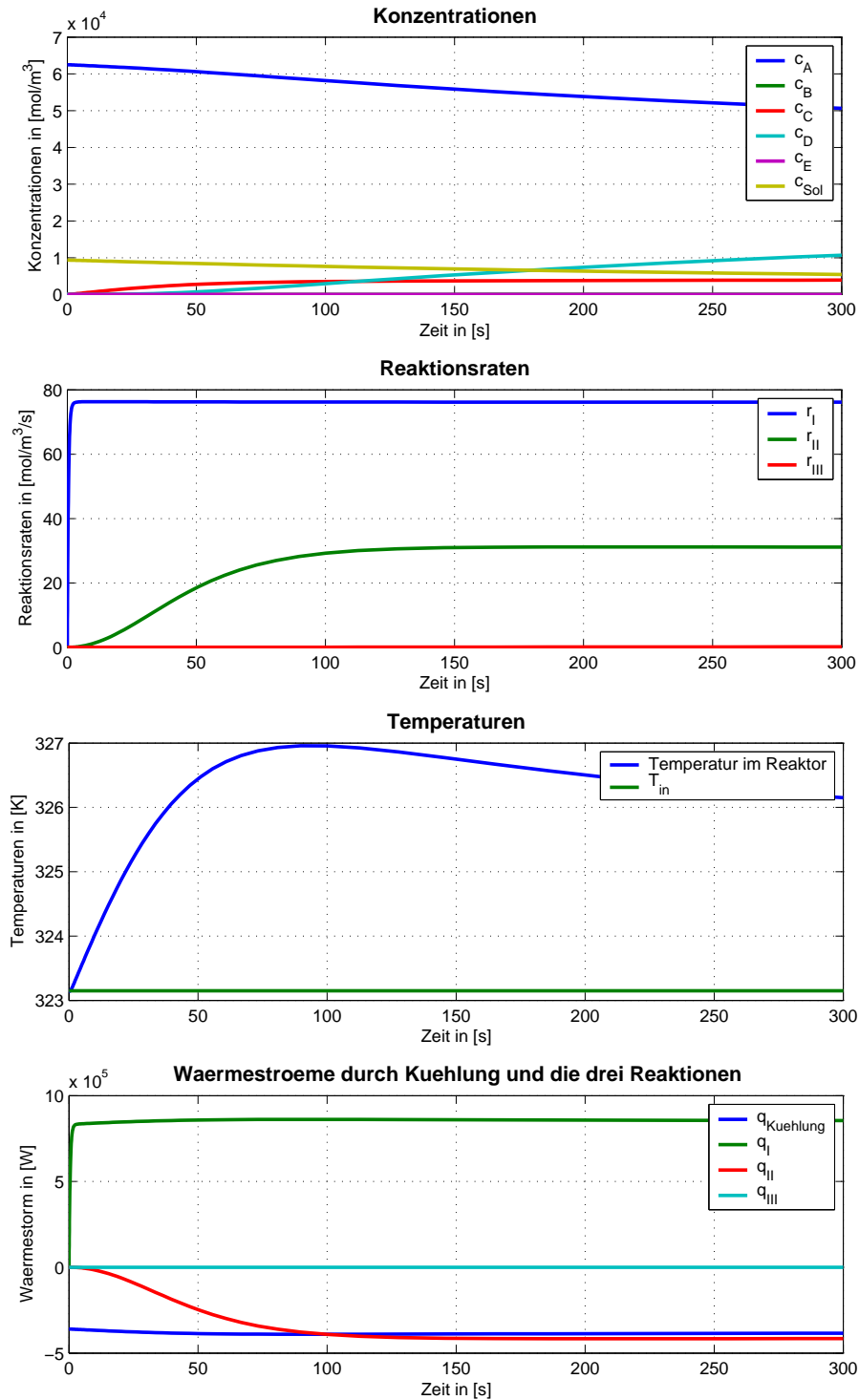


Abbildung 2: Anlaufverhalten des Systems

An den Reaktionsraten sieht man in Abb. 2, dass Reaktion *I* sofort anspringt. Das drückt sich auch im sofortigen Verbrauch von *A* aus — *A* ist hier im Überschuss vorhanden, und das Zudosieren von *B* um Zeitpunkt $t = 0$ startet das Reaktionsnetzwerk (*B* wird sofort und komplett verbraucht, da es gegenüber *A* in sehr viel geringerem Maße vorhanden

ist und keine Rückreaktion modelliert ist). Nach dem aus der Hauptreaktion etwas C hervorgegangen ist, springt die Folgereaktion an — r_{II} steigt erst verspätet an und das Zielprodukt D entsteht verzögert. Ähnliches drückt sich auch im Temperaturverlauf aus, der zunächst ansteigt (die Hauptreaktion I ist exotherm), dann aber, nach Anspringen der (endothermen) Folgereaktion II , wieder abfällt.

Anmerkung: Die Plots mit den Wärmeströmen enthalten (programmiertechnisch bedingt) nicht den Term, der die Wärmezufuhr durch den Zulauf darstellt. Deshalb sind diese Graphiken nur für die geplotteten Größen aussagekräftig, nicht aber für die den Gesamtwärmeverlauf.

- 3.3) In allen folgenden Szenarien wird die Annahme getroffen: es dauere genau 120 s, bis die vom Produktionsingenieur in die Wege geleitete Gegenmaßnahme einsetzt.¹

Abb. 4–8 zeigen die Ergebnisse von fünf Gegenmaßnahmen, die er (u.a.) unternehmen könnte. Diese sind so gewählt, dass sie alle mehr oder weniger schnell zum Erfolg führen, d.h. dass die Reaktortemperatur sich wieder unter die kritische Marke von 350 K senkt.

- Abb. 3 zeigt zunächst, was passiert, wenn nichts unternommen wird. Die Reaktortemperatur steigt bei $t = 2856,7$ s über 350 K hinaus und strebt gegen einen Wert von etwa 360 K. Das Ansteigen der Temperatur bewirkt das Anspringen der ungewollten Parallelreaktion (gut ersichtlich an den Reaktionsraten), die C und das gewünschte D verbraucht, so dass letztendlich deutlich weniger D produziert wird.
- Abb. 4: Es stellt sich heraus, dass jemand über das Stormkabel für die Umwälzpumpe der Kühlung gestolpert ist. Nachdem der Stecker wieder in der Dose steckt, sinkt die Temperatur bei $t = 3000,1$ s wieder unter die kritische Marke. Die unerwünschte Nebenreaktion klingt schnell wieder ab und das System kehrt zu seinem normalen stationären Zustand zurück.
- Abb. 5: Der Ingenieur kappt den Zulauf A . Diese Gegenmaßnahme führt zwar auch zum Ziel, bringt jedoch Nachteile mit sich. Es dauert nicht nur am längsten, bis die 350 K wieder unterschritten werden (bei $t = 3528,6$ s), sondern es passiert zunächst auch Kontraproduktives: Da die Folgereaktion aus Mangel an A bald zum Erliegen kommt und sie die einzige Reaktion ist, die Wärme “verbraucht”, wird nur noch Wärme durch I und III “produziert” — die Reaktortemperatur steigt kurzzeitig auf fast 400 K an. Erst nachdem alles noch im System vorhandene A , C und D verbraucht ist, kommen auch diese Reaktionen zum Erliegen und der Reaktor kühlt sich auf Grund Durchströmung auf T_{in} ab.
- Abb. 6: Eine der effektivsten Gegenmaßnahmen ist das Abstellen des Zulaufs an B . Dadurch wird sofort die Hauptreaktion gestoppt. Reaktionen III kommt aus Mangel an C ähnlich schnell zum Erliegen, nur Reaktion II läuft ein wenig länger und kann so einen Großteil der Wärme verbrauchen. Der kritische Temperaturbereich wird schon bei $t = 2988,4$ s verlassen.
- Abb. 7: In manchen Problemfällen kann Verdünnung eine effektive Rettung sein. Wird im hiesigen Problem z.B. $\dot{n}_{Sol,in}$ ver Hundertfacht, also das System stark verdünnt, fällt die Temperatur schon nach $t = 2978,6$ s wieder unter die kritische Marke, was hauptsächlich zwei Gründe hat. Zum Einen fallen alle Reaktionsraten stark ab (da sie u.a. von den Konzentrationen abhängen), zum Anderen hat das Lösungsmittel gegenüber den anderen Komponenten eine recht hohe Wärmekapazität — bringt also auf diese Weise “Kühlung” ins System (abgesehen davon wird das System stärker durchströmt und die “heiße” Wärme des Systems wird schneller abtransportiert).
- Abb. 8: Wird in der Panik der komplette Zulaufstrom gekappt ($\dot{V}_{in} = 0$), sinkt die Temperatur zwar bei $t = 3039,7$ s unter 350 K, aber kaum weiter. Die Komponente B ist schnell komplett aufgebraucht und bringt auf Grund ihrer Schlüsselrolle alsbald auch die anderen Reaktionen zum Erliegen. Der Flüssigkeitsspiegel sinkt ab und, sobald der Rand erreicht ist, fließt auch nichts mehr ab — alles wirkt wie “eingefroren”.

¹Aus Besprechung stürmen, quer durch das Gebäude rennen, Tür aufschließen, Stirn abtupfen, handeln

Unbeantwortet bleibt die Frage, welche der Gegenmaßnahmen nicht nur am schnellsten wirkt, sondern welche von ihnen auch am wirtschaftlichsten ist hinsichtlich des Verbrauchs an Stoffen als auch der Dauer der Rückkehr zum gewünschten Normal/Soll-Zustand des Systems.

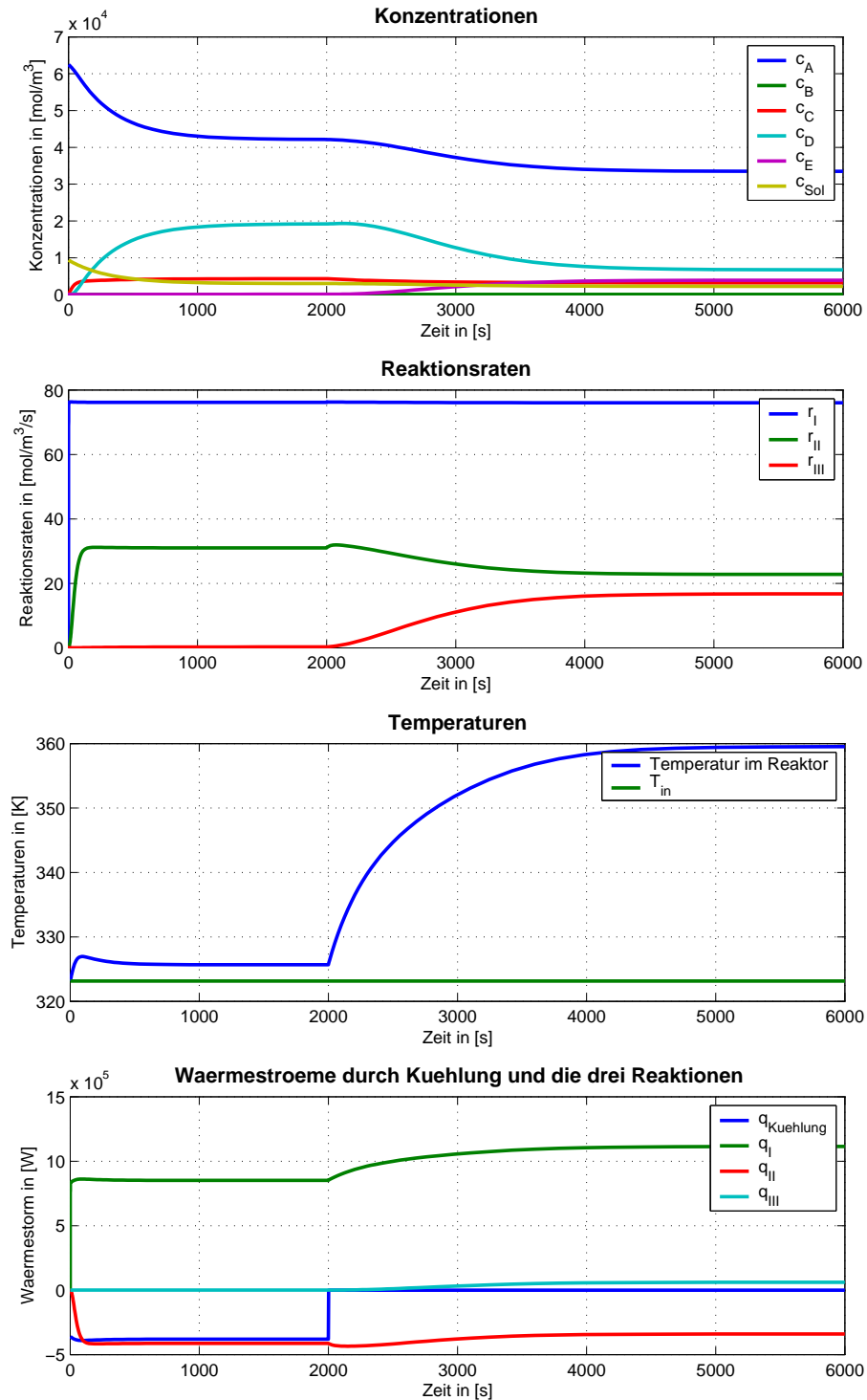


Abbildung 3: Ausfall der Kühlung

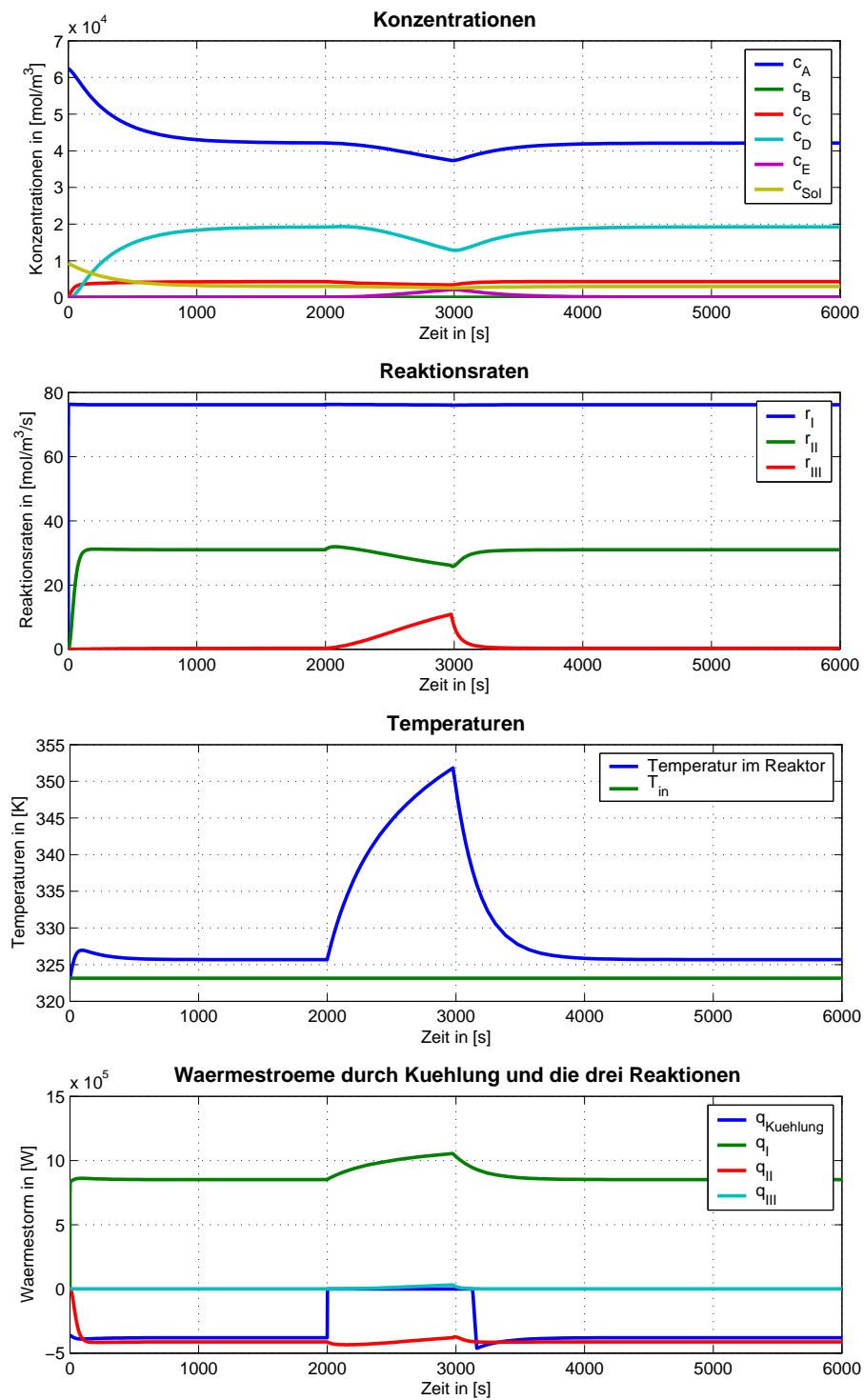


Abbildung 4: Nach Ausfall der Kuehlung Reparatur der Kuehlung

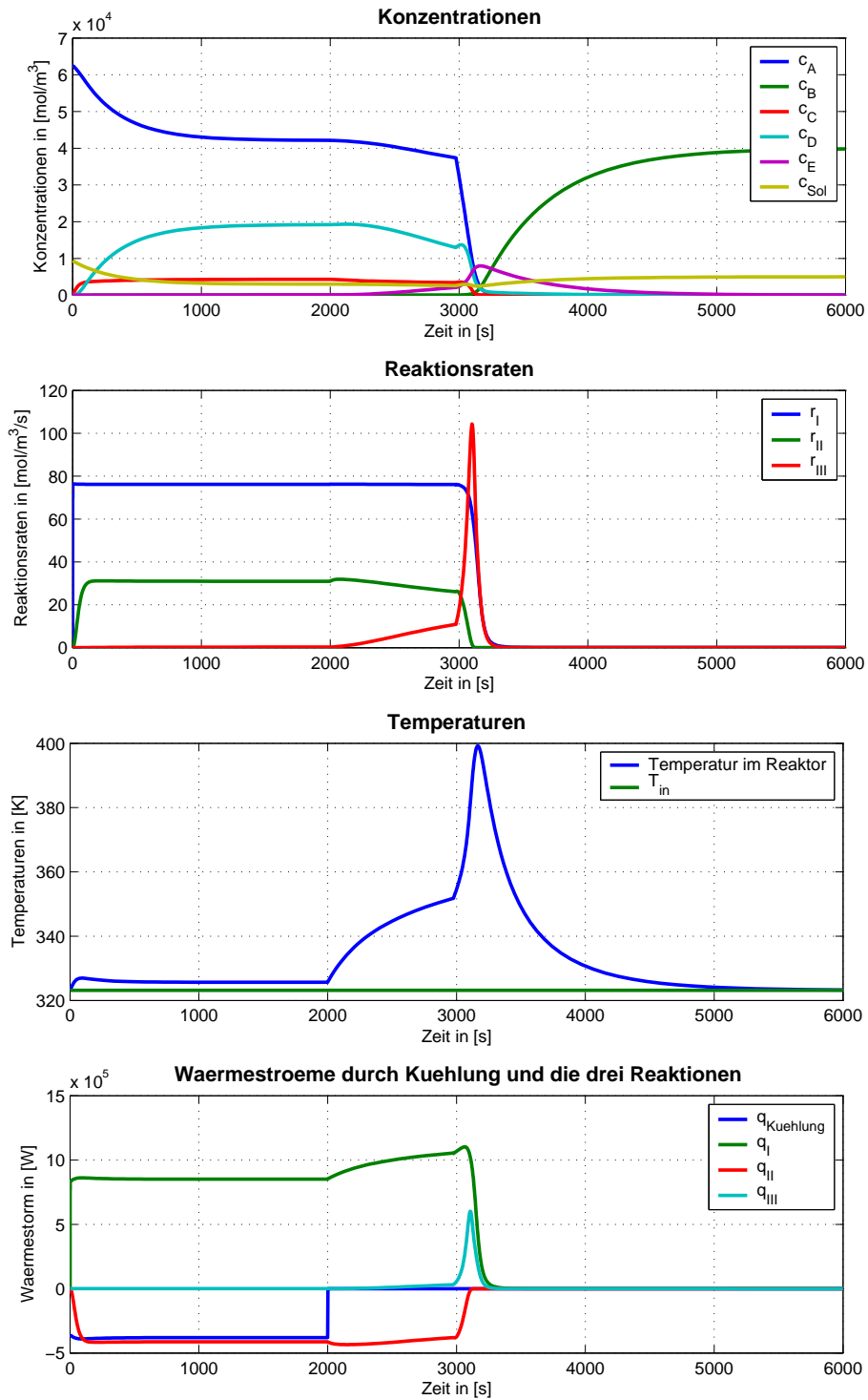


Abbildung 5: Nach Ausfall der Kühlung Unterbinden des Zuflusses an A

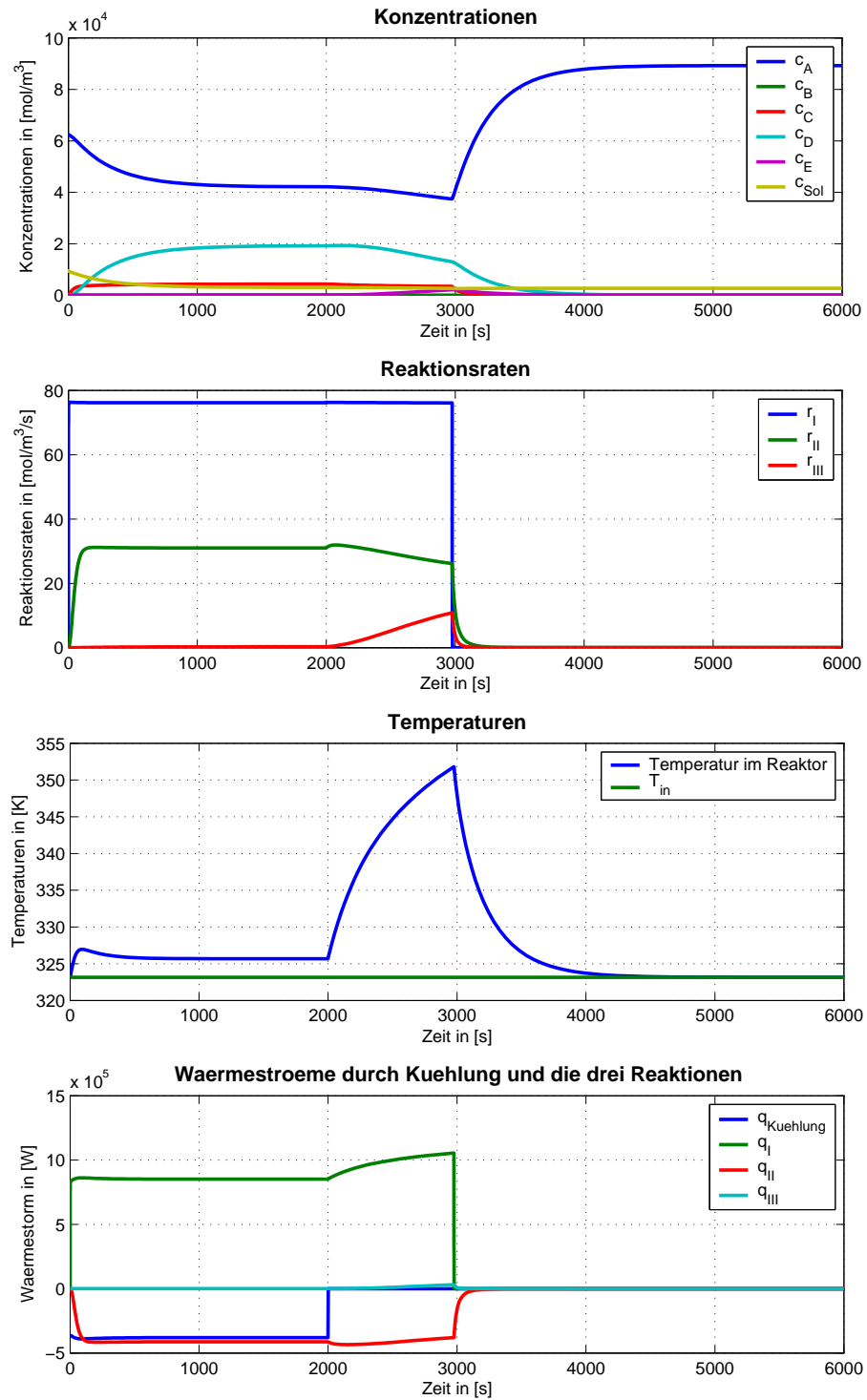


Abbildung 6: Nach Ausfall der Kuehlung Unterbinden des Zufusses an B

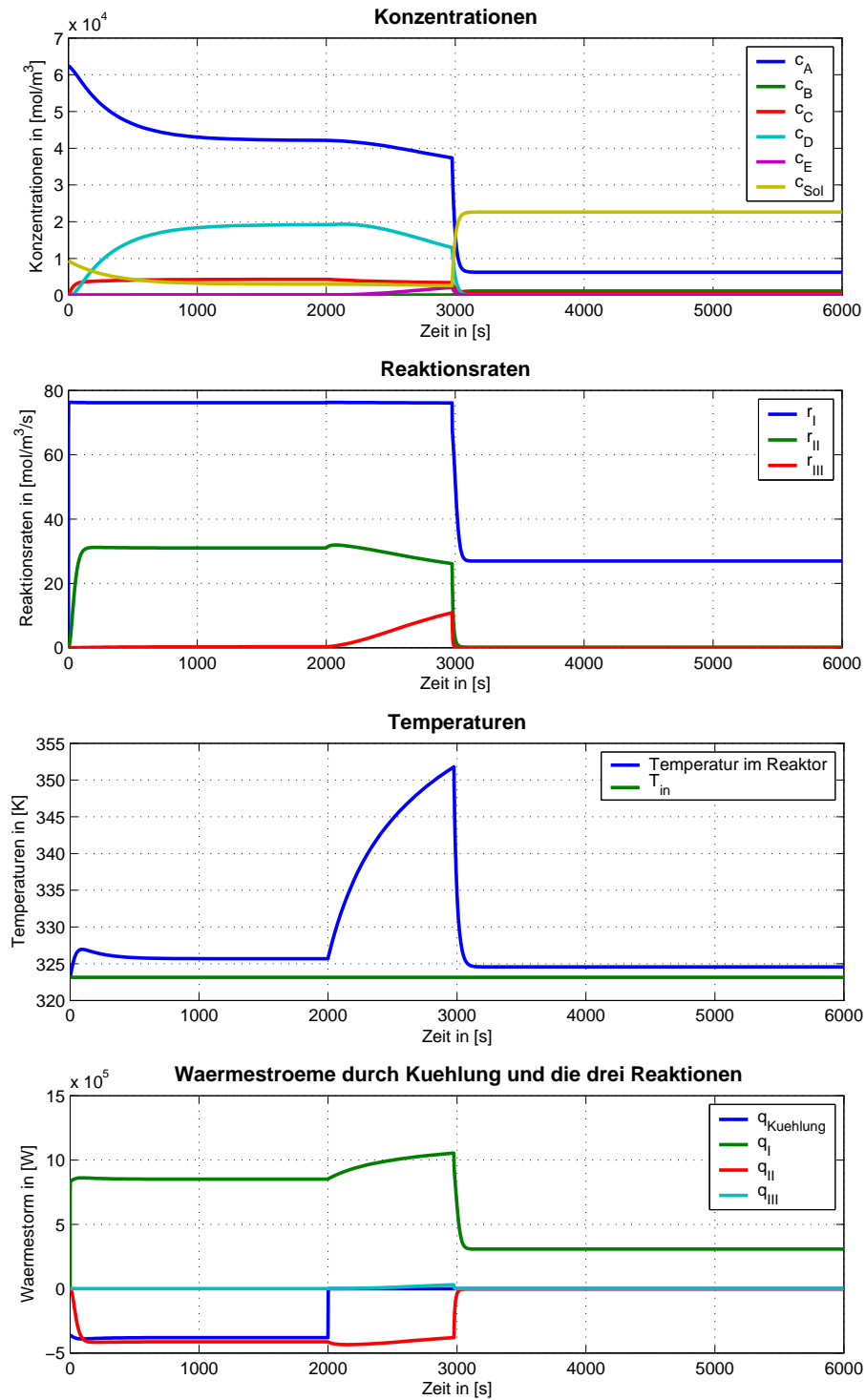


Abbildung 7: Nach Ausfall der Kuehlung starkes Verdunnen

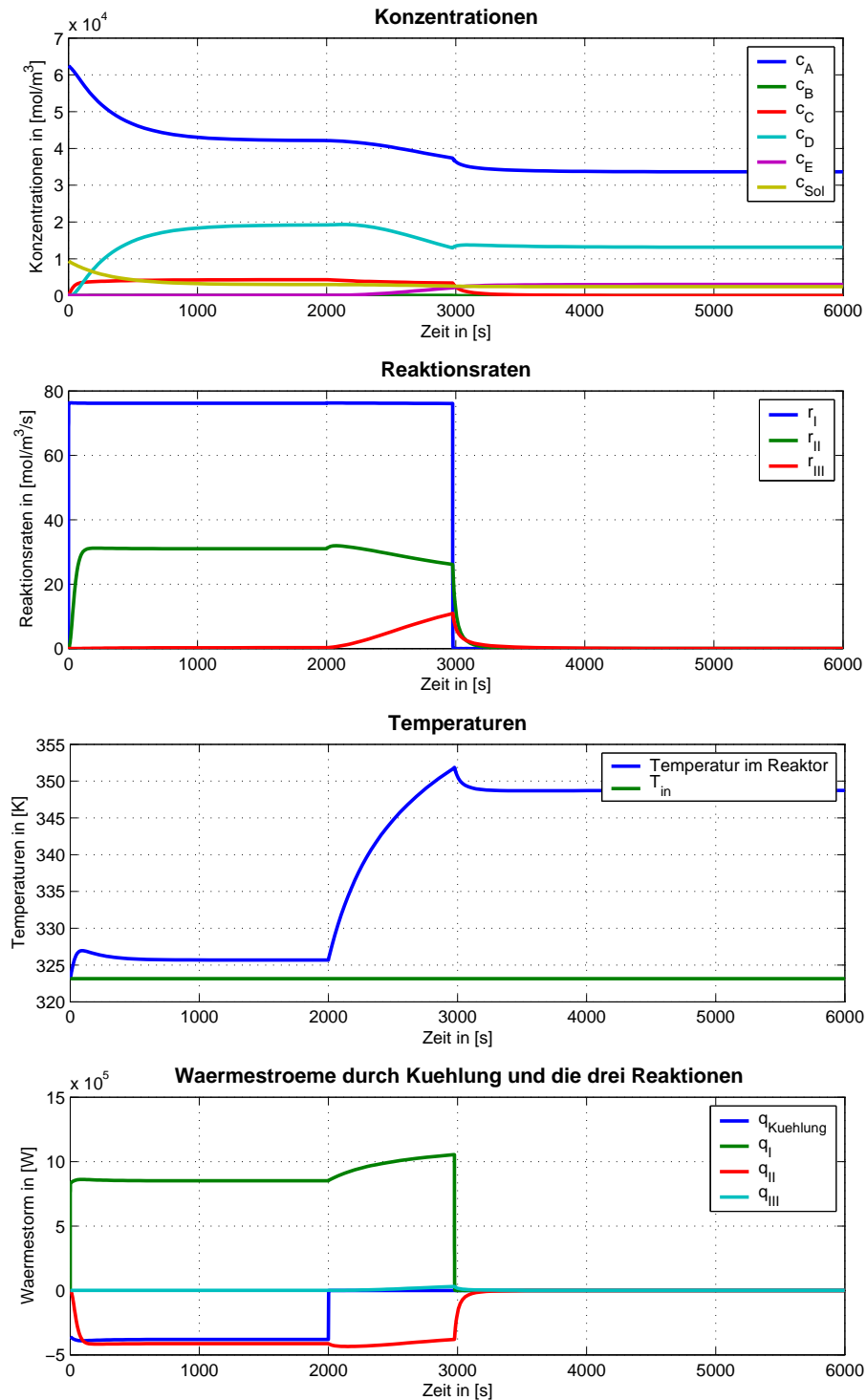


Abbildung 8: Nach Ausfall der Kühlung komplettes Abstellen des Zulaufs


```

% +-----+
% |
% |           Projektuebung 1.
% |
% |           Florian Knorn, STK 01
% |
% |           Haupt-Programm
% |
% +-----+

clear; close; clc;

global tflag t_alarm t_done;      % Fuer Berechnung von t_alarm spaeter
tflag = 0; t_alarm = 10000000; t_done = 0;

% +-----+
% | Deklarartion der Konstanten
% +-----+
cool = 0;                        % 0 = kuehlung nach 2000s aus , 1 = ok

if cool == 0                      % Unternehmung nach Ankunft des Typen
    countermeasure = 5;          % (120 s nach Alarmausloesung):
else                              % 0 = keine Gegenmassnahmen
    countermeasure = 0;          % 1 = Kuehlg. (sofort) wieder repariert
end;                             % 2 = Zulauf von A sofort ausgestellt
                                % 3 = Zulauf von B sofort ausgestellt
                                % 4 = Zul. v. Solv sofort verl00facht
                                % 5 = Alle Zulaeufe sofort aus

1 + 5
% ----- Allgemeine Konstanten
R = 8.314;                        % J/mol/K
Tb = 293.15;                     % K

% ----- Waermeuebertrager-Kennngroessen
A_w = 160;                       % m^2
k_w = 50;                        % W/m^2/K
T_w = 278.15;                   % K
p_w = [A_w k_w T_w];            % Zusammenfassung

% ----- Reaktor-Kennngroessen
A_R = 1.5;                       % m^2
h_k = 2.6;                      % m
c_u = 5;                        % m^1.5/s
p_R = [A_R h_k c_u cool countermeasure]; % Zusammenfassung

% ----- Reaktionsgeschw.konstanten
k_0I = 1E-6;                    % m^6/mol^2/s
k_0IIp = 1E-8;                 % m^6/mol^2/s
k_0IIIm = 1E-14;              % m^3/mol/s
k_0IIII = 5E16;               % m^3/mol/s
k_0 = [k_0I k_0IIp k_0IIIm k_0IIII]; % Zusammenfassung

% ----- Aktivierungsenergien
E_AI = 2E4;                     % J/mol
E_AIIp = 1.5E4;                % J/mol
E_AIIIm = 1.5E4;               % J/mol
E_AIIII = 1.57E5;              % J/mol
E_A = [E_AI E_AIIp E_AIIIm E_AIIII]; % Zusammenfassung

% ----- Matrix der stoech. Koeff
nu = [-2 -1 0;
      -1 0 0;
       1 -2 -1;
       0 2 -1;
       0 0 1;
       0 0 0];                % mol

% ----- Molare Std.reaktionsenthalpien

```

```

D_RH_OI = -2E3; % J/mol
D_RH_OII = 3E3; % J/mol
D_RH_OIII = 8E2; % J/mol
D_RH_0 = [D_RH_OI D_RH_OII D_RH_OIII]; % Zusammenfassung

% ----- Molare Waermekapazitaeten
cp_A = 12; % J/mol/K
cp_B = 20; % J/mol/K
cp_C = 18; % J/mol/K
cp_D = 30; % J/mol/K
cp_E = 22; % J/mol/K
cp_Sol = 52; % J/mol/K
cp = [cp_A cp_B cp_C cp_D cp_E cp_Sol]; % Zusammenfassung
D_cp = cp*nu; % J/mol/K

% ----- Molare Volumina
vm_A = 1E-5; % m³/mol
vm_B = 2E-5; % m³/mol
vm_C = 1.5E-5; % m³/mol
vm_D = 2E-5; % m³/mol
vm_E = 1E-4; % m³/mol
vm_Sol = 4E-5; % m³/mol
vm = [vm_A vm_B vm_C vm_D vm_E vm_Sol]; % Zusammenfassung

% +-----+
% | Anfangsbedingungen |
% +-----+
n_A0 = 2.5E5; % mol
n_B0 = 0; % mol
n_C0 = 0; % mol
n_D0 = 0; % mol
n_E0 = 0; % mol
n_Sol0 = 3.75E4; % mol

T_0 = 323.15; % K

x_0 = [n_A0 n_B0 n_C0 n_D0 n_E0 n_Sol0 T_0]; % Anfangsbedingungsvektor

% +-----+
% | Solveraufruf |
% +-----+
if cool == 0 % Bei Kuehlung laengere Simulation
    tend = 6000;
else
    tend = 1600;
end

tspan=[0 tend];

[t,x]=ode23s(@p1_aux,tspan,x_0,odeset,R,Tb,p_w,p_R,k_0,E_A,D_RH_0,cp,...
    D_cp,vm,nu);

% +-----+
% | Rueckrechnung |
% +-----+
for i=1:length(t)
    T(i) = x(i,7); % Temperaturverlaufs-Vektor

    if (t(i) >= t_alarm & T(i) <= 350 & tflag==1) % Ausgabe, wann T <= 330
        t_done = t(i)
        tflag=2;
    end

    V(i) = vm * x(i,1:6)'; % Volumenverlaufs-Vektor

    h_u(i) = (V(i) / A_R - h_k); % Ueberlaufhoehe

    c(i,1:6) = x(i,1:6) / V(i); % Konzentrationsverlaufs-Matrix

```

```

r(i,1) = k_0I*exp(-E_AI/T(i)/R)*c(i,1)^2*c(i,2); % Reaktionsraten
r(i,2) = k_0IIp*exp(-E_AIIp/T(i)/R)*c(i,1)*c(i,3)^2-...
    k_0IIIm*exp(-E_AIIIm/T(i)/R)*c(i,4)^2;
r(i,3) = k_0III*exp(-E_AIII/T(i)/R)*c(i,3)*c(i,4);

if cool == 0 % Kuehlung faellt nach 2000s aus
    if countermeasure == 1 % Typ repariert Kuehlung sofort
        if (t(i)<2000 | t(i) > (t_alarm + 120 + 180))
            q_k(i) = k_w * A_w * (T_w - T(i));
        else
            q_k(i) = 0;
        end
    else % Typ repariert nicht
        if (t(i)<2000)
            q_k(i) = k_w * A_w * (T_w - T(i));
        else
            q_k(i) = 0;
        end
    end
else % Kuehlung funktioniert immer
    q_k(i) = k_w * A_w * (T_w - T(i));
end

% Waermen durch die Reaktionen
r(i,1) = k_0I*exp(-E_AI/T(i)/R)*c(i,1)^2*c(i,2);
r(i,2) = k_0IIp*exp(-E_AIIp/T(i)/R)*c(i,1)*c(i,3)^2-k_0IIIm*exp...
    (-E_AIIIm/T(i)/R)*c(i,4)^2;
r(i,3) = k_0III*exp(-E_AIII/T(i)/R)*c(i,3)*c(i,4);
q_r(i,:) = -V(i)*(r(i,:).*(D_RH_0+D_cp*(T(i)-Tb)));

q_kr(i,:) = [q_k(i) q_r(i,:)]; % Vektor [Kuehlung Reaktionen]
end

% +-----+
% | Ausgabe der Ergebnisse |
% +-----+
figure(1); % ----- Konzentration + Reak.raten
subplot(2,1,1);
plot(t,c,'linewidth',2);
title('Konzentrationen','fontsize',12,'fontweight','bold');
legend('c_A', 'c_B', 'c_C', 'c_D', 'c_E', 'c_{Sol}'); grid on;
xlabel('Zeit in [s]'); ylabel('Konzentrationen in [mol/m^3]');
subplot(2,1,2);
plot(t,r,'linewidth',2); legend('r_I','r_{II}','r_{III}'); grid on;
title('Reaktionsraten','fontsize',12,'fontweight','bold');
xlabel('Zeit in [s]'); ylabel('Reaktionsraten in [mol/m^3/s]');
figure(2); % ----- Temperaturen + Waermestroeme
subplot(2,1,1);
plot(t,T,[0 tend]','[323.15 323.15]','linewidth',2);
title('Temperaturen','fontsize',12,'fontweight','bold');
legend('Temperatur im Reaktor','T_{in}'); grid on;
xlabel('Zeit in [s]'); ylabel('Temperaturen in [K]');
subplot(2,1,2);
plot(t,q_kr,'linewidth',2); grid on;
legend('q_{Kuehlung}','q_{I}','q_{II}','q_{III}');
title('Waermestroeme durch Kuehlung und die drei Reaktionen','fontsize',...
    12,'fontweight','bold');
xlabel('Zeit in [s]'); ylabel('Waermestrom in [W]');
figure(3); % ----- Volumen + Ueberlaufhoehe
subplot(2,1,1);
plot(t,V,'linewidth',2); legend('Reaktorinhalt'); grid on;
title('Volumen','fontsize',12,'fontweight','bold'); xlabel('Zeit in [s]');
ylabel('Volumen in [m^3]');
subplot(2,1,2);
plot(t,h_u,'linewidth',2); legend('Hoehe ueber Kante'); grid on;
title('Ueberlaufhoehe','fontsize',12,'fontweight','bold');
xlabel('Zeit in [s]'); ylabel('Hoehe in [m]');

```

```
% +-----+
% |
% |           Projektuebung 1.
% |
% |           Florian Knorn, STK 01
% |
% |           System-Programm
% |
% +-----+
```

```
function dx=p1_aux(t,x,R,Tb,p_w,p_R,k_0,E_A,D_RH_0,cp,D_cp,vm,nu);
```

```
global tflag t_alarm t_done;
```

```
% +-----+
% |   Auseinanderklammern der Zusammenfassungen   |
% +-----+
```

```
A_w = p_w(1); k_w = p_w(2); T_w = p_w(3);
A_R=p_R(1);h_k=p_R(2);c_u=p_R(3);cool=p_R(4);countermeasure=p_R(5);
k_0I = k_0(1); k_0IIp = k_0(2); k_0IIIm = k_0(3); k_0IIII = k_0(4);
E_AI = E_A(1); E_AIIp = E_A(2); E_AIIIm = E_A(3); E_AIIII = E_A(4);
```

```
% +-----+
% |   Erste Nebenrechnungen   |
% +-----+
```

```
T = x(7); % Reaktortemperatur (Skalar)
if (T >= 350 & tflag==0) % Berechnung von t_alarm
    t_alarm = t % Soll nur einmalig stattfinden
    tflag=1; % t_alarm ist eine globale Konstante.
end
```

```
% +-----+
% |   Zulaufbedingungen   |
% +-----+
```

```
if ((countermeasure == 2 | countermeasure == 5) & t >= t_alarm + 120)
    n_dotinA = 0; % mol/s
else
    n_dotinA = 1.25E3; % mol/s
end;
```

```
if ((countermeasure == 3 | countermeasure == 5) & t >= t_alarm + 120)
    n_dotinB = 0; % mol/s
else
    n_dotinB = 3E2; % mol/s
end;
```

```
n_dotinC = 0; % mol/s
n_dotinD = 0; % mol/s
n_dotinE = 0; % mol/s
```

```
if (countermeasure == 4 & t >= t_alarm + 120)
    n_dotinSol = 3.75E3; % mol/s
else
    if (countermeasure == 5 & t >= t_alarm + 120)
        n_dotinSol = 0; % mol/s
    else
        n_dotinSol = 3.75E1; % mol/s
    end
end;
```

```
n_dotin = [n_dotinA n_dotinB n_dotinC n_dotinD n_dotinE n_dotinSol]';
```

```
T_in = 323.15; % K
```

```

% +-----+
% | Weitere Nebenrechnungen |
% +-----+
n = x(1:6); % Stoffmengen (Spaltenvektor)
V = vm * n; % Reaktorvolumen (Skalar)
V_dotin = vm * n_dotin; % Volumenstrom_in (Skalar)

if (V / A_R - h_k) >= 0 % Volumenstrom_out (Skalar)
    V_dotout = c_u * (V / A_R - h_k)^1.5;% Poleni-Formel
else
    V_dotout = 0; % Fluss.spiegel unterhalb Reaktorrand
end

c = n / V; % Konzentrationen (Spaltenvektor)

if V_dotin ~= 0 % falls V_dotin nicht null
    c_in = n_dotin / V_dotin; % Konzentrationen_in (Spaltenvektor)
else
    c_in = [0 0 0 0 0 0]'; % falls V_dotin=0, setze z.b. c_in=0
end

if cool == 0 % Kuehlung faellt nach 2000s aus
    if countermeasure == 1 % Ing repariert Kuehlung sofort !
        if (t<2000 | t > (t_alarm + 120))
            q = k_w * A_w * (T_w - T);
        else
            q = 0;
        end
    else % Ing repariert nicht
        if (t<2000)
            q = k_w * A_w * (T_w - T);
        else
            q = 0;
        end
    end
else % Kuehlung funktioniert immer
    q = k_w * A_w * (T_w - T);
end

r(1) = k_0I*exp(-E_AI/T/R)*c(1)^2*c(2);% Reaktionsraten
r(2) = k_0IIp*exp(-E_AIIp/T/R)*c(1)*c(3)^2-k_0IIIm*exp(-E_AIIIm/T/R)*c(4)^2;
r(3) = k_0III*exp(-E_AIII/T/R)*c(3)*c(4);

% +-----+
% | Differentialgleichungen |
% +-----+
dn=V_dotin*c_in-V_dotout*c+V*nu*r';
dT=(V_dotin*(T_in-T)*cp*c_in+q)/(V*cp*c)-(r*(D_RH_0+D_cp*(T-Tb)))/(cp*c);

dx = [dn ; dT];

```