



WS 2005/2006

Übung Systemverfahrenstechnik

3. Projektübung – Musterlösung – Nichtisothermer Membranreaktor

Ausgabetermin: 11. Januar 2006  
 Abgabetermin: 25. Januar 2006

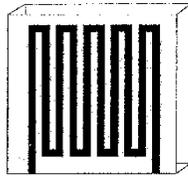


Bild 1: Platte mit Mäanderförmigen Kanälen

Systembeschreibung

In die Oberfläche einer Platte aus festem Werkstoff sind Rillen der oben dargestellten Form hineingefräst. Auf die Platte wird eine Membran aufgepresst, sodass ein flüssiges Reaktionsgemisch durch die Kanäle gepumpt werden kann. In diesen Kanälen kann eine exotherme Reaktion  $A \rightarrow B$  ablaufen. Auf der anderen Seite der Membran befindet sich ein gut durchmischtes, großes Reservoir an Komponente A.

Folgenden Annahmen können für dieses System gerechtfertigt werden:

- Da die Länge der Kanäle sehr viel größer als ihre Tiefe  $d$  bzw. Breite  $b$  ist, kann das Kanalsystem wie ein langgestreckter eindimensionaler Rohrreaktor der Länge  $L$  behandelt werden.
- Die Reaktion verläuft 1. Ordnung (bzgl. A). Die Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit  $r$  soll durch einen Arrhenius-Ansatz beschrieben werden.
- Das Reaktionsgemisch ist eine verdünnte Lösung in flüssiger Phase. Dichte, spezifische Wärmekapazität, Diffusionskoeffizienten und Wärmeleitfähigkeit des Reaktionsgemisches sind konstant.
- Da die Reaktion keine merkliche Dichteänderung bewirkt, der Volumenstrom im Zulauf konstant und die Reibung vernachlässigbar klein ist, kann der Druck  $p$  als konstant angenommen werden.
- Über die Membran kann ausschließlich Komponente A diffundieren. Die über die Membran ausgetauschte Menge an A fällt bei der Betrachtungen der gesamten Stoffmenge des Reaktionsgemisches nicht ins Gewicht.
- Im Reservoir werden die Konzentration  $c_A$  der Komponente A und die Temperatur  $T_R$  zeitlich konstant gehalten. Wegen der guten Durchmischung treten im Reservoir weder Konzentrations- noch Temperaturgradienten auf.

- Kinetiken für Stoff- und Wärmeaustausch über die Membran:

$$g_M = \beta \cdot (c_R - c) \quad ([g_M] = \text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}) \quad q_M = \alpha \cdot (T_R - T) \quad ([q_M] = \text{J} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1})$$

- Komponente A erwärmt sich bei Diffusion durch die Membran auf Temperatur  $T$  im Kanal.
- Diffusion des Edukts A in axialer Richtung soll durch einen Fickschen Ansatz mit Diffusionskoeffizient  $D_A$  beschrieben werden, Wärmeleitung durch einen Fourierschen Ansatz mit Wärmeleitkoeffizient  $\lambda$ .
- Volumenkräfte (Gravitation, ...) leisten keine Arbeit.
- Die Kanalwände sind als thermisch isolierend anzusehen.
- Über den Reaktoraustritt (bei  $z=L$ ) hinweg findet weder Diffusion noch Wärmeleitung statt.

1. Aufgabe – Allgemeines (11 P)

1.1 Welche Bilanzgleichungen stehen prinzipiell für die Modellierung eines örtlich verteilten Systems zur Verfügung? Welche abhängigen Variablen lassen sich üblicherweise aus den einzelnen Bilanzen gewinnen? Welches sind die unabhängigen Variablen? (2 P)

(1,5 P für Bilanzen & zugehörige abhängige Variable; 0,5 P für unabhängige Variablen.)

- partielle Massenbilanz: Bestimmung des Konzentrationsfeldes
- Gesamtmassenbilanz: Bestimmung des Dichte-/ Druckfeldes
- Energiebilanz: Bestimmung des Temperaturfeldes
- Impulsbilanz: Bestimmung des Geschwindigkeitsfeldes

unabhängige Variablen:  $t, z, z_1, z_2$

1.2 Welcher Ordnung sind die höchsten in den verfahrenstechnischen Bilanzen auftretenden Zeitableitungen? In welchem Bereich der Physik treten Modellgleichungen mit höheren Zeitableitungen auf? (1 P)

(0,5 P für höchste Zeitableitung in VT-Bilanzen; 0,5 P für Bsp. höherer Zeitableitungen.)

In den oben aufgeführten Bilanzen treten nur erste Zeitableitungen auf. Zweite Zeitableitungen treten zum Beispiel in der Newtonschen Mechanik

$$m \ddot{\vec{r}} = \vec{F}(t, \vec{r}, \dot{\vec{r}})$$

oder der Elektrodynamik (Wellengleichung für  $\mathbf{E}$ - und  $\mathbf{B}$ -Feld) auf. Koppelt man die Newtonsche Mechanik und die Elektrodynamik über die Lorentzkraft, treten Zeitableitungen bis zur vierten Ordnung auf.

1.3 Gegeben sind folgende vier "Prototypen" partieller Differentialgleichungen 2. Ordnung:

$$\begin{aligned} \text{a) } -\Delta u &= f(z) , & \text{c) } \frac{\partial u}{\partial t} - D \Delta u &= f(z, t) , \\ \text{b) } \frac{\partial^2 u}{\partial t^2} - c^2 \Delta u &= f(z, t) , & \text{d) } \frac{\partial u}{\partial t} - D \Delta u &= f(u, z, t) . \end{aligned}$$

Dabei ist  $z$  die Orts-,  $t$  die Zeitkoordinate,  $u$  die gesuchte Funktion,  $f$  eine (nichtlineare) gegebene Funktion der angegebenen Variablen und  $\Delta$  der Laplace-Operator für die  $z$ -Koordinaten. Schreibe die Gleichungen in Tensornotation. Klassifiziere die Gleichungen unter dem Gesichtspunkt hyperbolisch / elliptisch / parabolisch. Wie viele Anfangs- und Randbedingungen sind zur eindeutigen Lösung dieser Gleichungen im örtlich eindimensionalen Fall nötig? Welche der gegebenen Gleichungen ist linear, welche nicht? Nenne für jede Gleichung ein praktisches Beispiel und einen passenden Namen. (6 P)

1 Diese Aufgabe (inkl. Musterlösung) ist fast wörtlich aus PÜ2 von WS04/05 übernommen.

(Je Differentialgleichung 1,5 P.)

a) „Poisson-Gleichung“:

$$-\Delta u = f(z) \Leftrightarrow -\frac{\partial}{\partial z_k} \frac{\partial}{\partial z_k} u = f(z_1, \dots, z_n)$$

Eigenschaften: Elliptisch, linear, 2 Randbedingungen nötig.

Bsp.:  $u(z, \eta)$ : Temperaturfeld bei stationärer Wärmeleitung, Konzentrationsfeld bei stationärer Diffusion, elektrostatisches Potential  $\Phi$  einer Ladungsverteilung.

b) „Wellen-Gleichung“:

$$\frac{\partial^2 u}{\partial t^2} - c^2 \Delta u = f(z, t) \Leftrightarrow \frac{\partial^2 u}{\partial t^2} = c^2 \frac{\partial}{\partial z_k} \frac{\partial}{\partial z_k} u + f(z_1, \dots, z_n, t)$$

Eigenschaften: Hyperbolisch, linear, 2 Rand- und 2 Anfangsbedingungen nötig.

Bsp.:  $u(z, t)$ : Auslenkung einer schwingenden Saite oder bei Transversal-/Longitudinalwellen in Festkörpern, **E**- oder **B**-Feld bzw. Elektrodynamischer Vierer-Potential  $A^\mu$ .

c) „Diffusions-“ bzw. „Wärmeleitungs-Gleichung“:

$$\frac{\partial u}{\partial t} - D \Delta u = f(z, t) \Leftrightarrow \frac{\partial u}{\partial t} = D \frac{\partial}{\partial z_k} \frac{\partial}{\partial z_k} u + f(z_1, \dots, z_n, t)$$

Eigenschaften: Parabolisch, linear, 2 Rand- und 1 Anfangsbedingung nötig.

Bsp.:  $u(z, \eta)$ : Konzentrationsfeld bei Diffusions- bzw. Temperaturfeld bei Wärmeleitungsprozessen.

d) „Reaktions-Diffusions-Gleichung“:

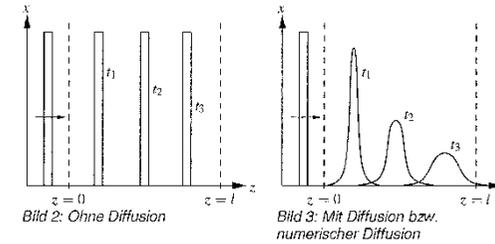
$$\frac{\partial u}{\partial t} - D \Delta u = f(u, z, t) \Leftrightarrow \frac{\partial u}{\partial t} = D \frac{\partial}{\partial z_k} \frac{\partial}{\partial z_k} u + f(u, z_1, \dots, z_n, t)$$

Eigenschaften: Parabolisch, nichtlinear, 2 Rand- und 1 Anfangsbedingung nötig.

Bsp.:  $u(z, \eta)$ : Konzentrationsfeld bei gekoppelten Diffusions- und Reaktionsprozessen.

1.4 Angenommen, es wird ein Konzentrationspuls als Eingangssignal auf ein Rohr mit Kolbenströmung gegeben. Wie wird die Systemantwort prinzipiell aussehen, wenn (a) Diffusion ausgeschlossen ist und (b) Diffusion im Rohr eine Rolle spielt. Worin unterscheiden sich die Pulsantworten dieser zwei Systeme? Wie sehen die Ergebnisse in einem diskretisierten, also numerisch approximierten, System aus? Erläutere die Zusammenhänge anhand von Skizzen. (2 P)<sup>2</sup>

- Im Fall (a) tritt das Eingangssignal nach der Verweilzeit des Systems unverändert in seiner Form am Rohrausgang aus.
- Im Fall (b) wird das Eingangssignal verändert austreten. Der Puls wird in die Breite gezogen, wobei der Erwartungswert der sich ergebenden Verteilung wiederum nach der Verweilzeit am Rohrausgang austritt. Die Varianz der Verteilung wird vom Diffusionskoeffizienten abhängen.
- In einem diskretisierten System tritt in Abhängigkeit von der Dichte des Diskretisierungsgitters sog. numerische Diffusion auf. Im Fall (b) würde das Signal noch weiter in die Breite gezogen werden. Die numerische Diffusion und der „echte“ Diffusionsterm überlagern sich und bilden einen effektiven Diffusionskoeffizienten. Im Fall (a) würde das Eingangssignal nun auch in die Breite gezogen werden.



## 2. Aufgabe – Modellierung (28 P)

2.1 Schreibe Reaktionsgeschwindigkeit  $r$  als Funktion der Konzentration  $c$  des Edukts A und der Temperatur  $T$ . Wie lautet der lokale Quellen-/Senkenterm  $\sigma_A$  für die Stoffmenge der Komponente A ( $[\sigma_A] = \text{mol} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$ ) auf Grund der Reaktion? (1 P)

(0,5 P für  $r$ , 0,5 P für  $\sigma_A$ )

Die Reaktionskinetik lautet mit eingesetztem Arrheniusansatz (Ann. 2):

$$r(c, T) = k(T) \cdot c = k_0 \exp\left(\frac{-E_A}{RT}\right) \cdot c.$$

Den Quellen-/Senkenterm für die Stoffmenge von A erhält man durch Multiplikation mit dem stöchiometrischen Koeffizient  $\nu_A = -1$  von A:

$$\sigma_A = \nu_A \cdot r(c, T) = -k_0 \exp\left(\frac{-E_A}{RT}\right) \cdot c.$$

2.2 Leite eine „Differentialgleichung“ zur Bestimmung der Konvektionsgeschwindigkeit  $v$  in den Kanälen her. Gehe dazu von der lokalen Gesamtmassebilanz (Gleichung (1.15) im Skript) des Reaktionsgemisches aus. Wie groß ist die Konvektionsgeschwindigkeit  $v(z, t)$ , wenn der Volumenstrom  $F_m$  im Zulauf konstant gehalten wird? KOMMENTIERE die Umformungsschritte und Annahmen. (1,5 P)

(0,5 P für Ansatz & Rechenweg; 0,5 P für DGL; 0,5 P für Lösung  $v(z, t) = ?$ .)

Die lokale Gesamtmassebilanz (Kontinuitätsgleichung) in einer Dimension (Ann. 5) lautet:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial z} (\nu \rho).$$

Mit  $\rho = \text{const.}$  (Ann. 3) erhält man

$$0 = \rho \frac{\partial v}{\partial z} \Leftrightarrow \frac{\partial v}{\partial z} = 0.$$

Zwischen Volumenstrom  $F(z, \eta)$  und Strömungsgeschwindigkeit  $v(z, \eta) = v(\eta)$  besteht der Zusammenhang (ideale Kolbenströmung, Ann. 1)

$$F(t) = F(z, t) = b \cdot d \cdot v(t).$$

Wenn der Zustrom  $F_m$  zeitlich konstant ist (Ann. 4), ist die Strömungsgeschwindigkeit  $v(z, \eta)$  konstant:

$$v = \frac{F_m}{b \cdot d}.$$

<sup>2</sup> Diese Aufgabe (inkl. Musterlösung) ist fast wörtlich aus PÜ2 vom WS04/05 übernommen.

2.3 Stelle eine dynamische Gleichung zur Bestimmung der Eduktkonzentration  $c$  in den Kanälen auf. Gehe dazu von der lokalen Komponentenmassenbilanz (Gleichung (1.11) im Skript) aus. Starte mit der dreidimensionalen Form, integriere über Kanalbreite  $b$  (in  $z_3$ -Richtung) und -tiefe  $d$  (in  $z_2$ -Richtung). Berücksichtige die Stoffstromdichte  $g_M$  von A über die Membran. KOMMENTIERE die Umformungsschritte und Annahmen. (3,5 P)  
(3 P für Ansatz & Rechenweg; 0,5 P für das Ergebnis (PDE).)

Die lokale Komponentenmassenbilanz für die Komponente A in drei Dimensionen lautet

$$\frac{\partial \rho_A}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial z_k} (v_k \rho_A + j_{A,k}) + \sigma_A^{Masse} \quad \text{mit } k=1,2,3$$

$$\frac{\partial \rho_A}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial z_1} (v_1 \rho_A + j_{A,1}) - \frac{\partial}{\partial z_2} (v_2 \rho_A + j_{A,2}) - \frac{\partial}{\partial z_3} (v_3 \rho_A + j_{A,3}) + \sigma_A^{Masse}$$

Integration in  $z_3$ -Richtung (Breite  $b$  der Kanäle):

$$\int_0^b \frac{\partial \rho_A}{\partial t} dz_3 = -\int_0^b \frac{\partial}{\partial z_1} (v_1 \rho_A + j_{A,1}) dz_3 - \int_0^b \frac{\partial}{\partial z_2} (v_2 \rho_A + j_{A,2}) dz_3 - \int_0^b \frac{\partial}{\partial z_3} (v_3 \rho_A + j_{A,3}) dz_3 + \int_0^b \sigma_A^{Masse} dz_3$$

Übergang zu über die Kanalbreite gemittelten Größen und Auswerten der Integrale:

$$b \frac{\partial \rho_A}{\partial t} = -b \frac{\partial}{\partial z_1} (v_1 \rho_A + j_{A,1}) - b \frac{\partial}{\partial z_2} (v_2 \rho_A + j_{A,2}) - [v_3 \rho_A + j_{A,3}]_0^b + b \sigma_A^{Masse}$$

Mit  $v_3(0)=v_3(b)=0$  mit  $j_{A,3}(0)=j_{A,3}(b)=0$  (keine Konvektion, keine Diffusion durch Seitenwände der Kanäle):

$$b \frac{\partial \rho_A}{\partial t} = -b \frac{\partial}{\partial z_1} (v_1 \rho_A + j_{A,1}) - b \frac{\partial}{\partial z_2} (v_2 \rho_A + j_{A,2}) + b \sigma_A^{Masse}$$

Teilen durch  $b$ :

$$\frac{\partial \rho_A}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial z_1} (v_1 \rho_A + j_{A,1}) - \frac{\partial}{\partial z_2} (v_2 \rho_A + j_{A,2}) + \sigma_A^{Masse}$$

Integration in  $z_2$ -Richtung (Tiefe  $d$  der Kanäle):

$$\int_0^d \frac{\partial \rho_A}{\partial t} dz_2 = -\int_0^d \frac{\partial}{\partial z_1} (v_1 \rho_A + j_{A,1}) dz_2 - \int_0^d \frac{\partial}{\partial z_2} (v_2 \rho_A + j_{A,2}) dz_2 + \int_0^d \sigma_A^{Masse} dz_2$$

Übergang zu über die Kanaltiefe gemittelten Größen und Auswerten der Integrale:

$$d \frac{\partial \rho_A}{\partial t} = -d \frac{\partial}{\partial z_1} (v_1 \rho_A + j_{A,1}) - [v_2 \rho_A + j_{A,2}]_0^d + d \sigma_A^{Masse}$$

Mit  $v_2(0)\rho_A(0) + j_{A,2}(0) = M_A \cdot g_M$  (Ann. 7) und  $v_2(d)\rho_A(d) + j_{A,2}(d) = 0$ :

$$d \frac{\partial \rho_A}{\partial t} = -d \frac{\partial}{\partial z_1} (v_1 \rho_A + j_{A,1}) - (0 - M_A \cdot g_M) + d \sigma_A^{Masse}$$

Teilen durch  $d$  und Einsetzen der Transportkinetik (Ann. 7):

$$\frac{\partial \rho_A}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial z_1} (v_1 \rho_A + j_{A,1}) + \frac{M_A \cdot \beta}{d} (c_R - c) + \sigma_A^{Masse}$$

Einsetzen von  $\partial v_1 / \partial z_1 = 0$  (aus 2.2) und der Fickschen Diffusionskinetik (Ann. 9):

$$\frac{\partial \rho_A}{\partial t} = -v_1 \frac{\partial \rho_A}{\partial z_1} - \frac{\partial}{\partial z_1} \left( -D_A \frac{\partial \rho_A}{\partial z_1} \right) + \frac{M_A \cdot \beta}{d} (c_R - c) + \sigma_A^{Masse}$$

Mit  $D_A = \text{const.}$  (Ann. 3):

$$\frac{\partial \rho_A}{\partial t} = -v_1 \frac{\partial \rho_A}{\partial z_1} + D_A \frac{\partial^2 \rho_A}{\partial z_1^2} - \frac{M_A \cdot \beta}{d} (c_R - c) + \sigma_A^{Masse}$$

Übergang von Dichten zu Konzentrationen  $c$  und vom Massen- zum Stoffmengenquellterm  $\sigma_A$ :

$$\frac{\partial (M_A \cdot c)}{\partial t} = -v_1 \frac{\partial (M_A \cdot c)}{\partial z_1} + D_A \frac{\partial^2 (M_A \cdot c)}{\partial z_1^2} + \frac{M_A \cdot \beta}{d} (c_R - c) + M_A \cdot \sigma_A$$

Da  $M_A = \text{const.}$  kann gekürzt werden:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = -v_1 \frac{\partial c}{\partial z_1} + D_A \frac{\partial^2 c}{\partial z_1^2} + \frac{\beta}{d} (c_R - c) + \sigma_A$$

Einsetzen der Reaktionskinetik aus 2.1 liefert:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = -v_1 \frac{\partial c}{\partial z_1} + D_A \frac{\partial^2 c}{\partial z_1^2} + \frac{\beta}{d} (c_R - c) - k_0 \exp\left(\frac{-E_A}{RT}\right) \cdot c$$

Abschließend wird auf den Index 1 verzichtet, da nur noch eine Ortskoordinate verbleiben ist:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \underbrace{-v_1 \frac{\partial c}{\partial z}}_{\text{Konvektion}} + \underbrace{D_A \frac{\partial^2 c}{\partial z^2}}_{\text{Diffusion}} - \underbrace{k_0 \exp\left(\frac{-E_A}{RT}\right) \cdot c}_{\text{Reaktion}} + \underbrace{\frac{\beta}{d} (c_R - c)}_{\text{seEL Ein-/Ausstrom}}$$

2.4 Leite eine Gleichung zur Bestimmung des Temperaturfeldes in den Kanälen her. Gehe dazu von der lokalen Form der Enthalpiebilanz (Gleichung (1.41) im Skript) aus.

Gehe wie folgt vor:

- Starte mit der dreidimensionalen Form.<sup>3</sup>
- Diskutiere, welche Terme sofort vernachlässigt werden können.
- Reduziere das Modell durch Integration über die Kanalbreite  $b$  (in  $z_3$ -Richtung) auf ein Modell mit zwei Ortskoordinaten. Integriere dann über die Tiefe  $d$  (in  $z_2$ -Richtung) der Kanäle. Berücksichtige den Wärmestrom  $q_M$  über die Membran.
- Setze die Fouriersche-Wärmeleitungs kinetik ein.
- Bringe die totale Zeitableitung der Enthalpie<sup>4</sup>

$$\frac{dh}{dt} = c_p \frac{dT}{dt} + \left( \frac{\partial h}{\partial p} \right) \frac{dp}{dt} + \sum_{\alpha} h_{\alpha} \frac{dw_{\alpha}}{dt}$$

in eine lokale Form. Drücke dazu alle totalen Zeitableitungen  $d/dt$  durch partielle Ableitungen aus:

$$\frac{d}{dt} = \frac{\partial}{\partial t} + v_k \frac{\partial}{\partial z_k}$$

Ersetze damit die linke Seite der Enthalpiebilanz.

- Ersetze die entstandenen Ausdrücke mit den Dichten  $\rho_{\alpha}$  mit Hilfe allgemeiner eindimensionaler Komponentenmassenbilanzen. (Wie in 2.3.; unter Berücksichtigung von  $g_M$  für Komponente A.)
- Fasse zusammen.

<sup>3</sup> Beachte, dass darin eingehende Gesamtwärmestromdichte sich wie folgt zusammensetzt:

$$q_e = q_k + \sum_{\alpha} j_{\alpha} h_{\alpha}(T)$$

<sup>4</sup> Im Skript hat sich in Gleichung (1.42) und (1.43) ein Fehler eingeschlichen: Statt der Dichten  $\rho_{\alpha}$  müssen dort der Massenbrüche  $w_{\alpha} = \rho_{\alpha} / \rho$  stehen.

- Führe die molare Reaktionsenthalpie  $\Delta_r h$  ein und setze die Reaktionskinetik ein.

KOMMENTIERE die Umformungsschritte und Annahmen. (10 P)

(9,5 P für Ansatz & Rechenweg; 0,5 P für das Ergebnis (PDE).)

Um eine partielle Differentialgleichung für das Temperaturfeld aufzustellen, wird von der lokalen Form der Enthalpiebilanz ausgegangen (Gleichung (1.41) im Skript):

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho \dot{h}) - \frac{\partial p}{\partial t} = - \frac{\partial}{\partial z_k}(\rho h v_k + q_k) + v_k \frac{\partial p}{\partial z_k} + \sum_{\alpha} f_{k,\alpha} j_{k,\alpha} - \pi_j \frac{\partial v_j}{\partial z_k} \quad \text{mit } k=1,2,3.$$

Mit  $p = \text{const.}$  (Ann. 4), keine Arbeit durch Volumenkraft (Ann. 10) und Reibung vernachlässigbar (Ann. 4) erhält man:

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho \dot{h}) - \frac{\partial p}{\partial t} = - \frac{\partial}{\partial z_k}(\rho h v_k + q_k) + v_k \frac{\partial p}{\partial z_k} + \sum_{\alpha} f_{k,\alpha} j_{k,\alpha} - \pi_j \frac{\partial v_j}{\partial z_k} \quad \text{mit } k=1,2,3$$

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho \dot{h}) = - \frac{\partial}{\partial z_k}(\rho h v_k + q_k) \quad \text{mit } k=1,2,3.$$

Ausschreiben der Summationen:

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho \dot{h}) = - \frac{\partial}{\partial z_1}(\rho h v_1 + q_1) - \frac{\partial}{\partial z_2}(\rho h v_2 + q_2) - \frac{\partial}{\partial z_3}(\rho h v_3 + q_3).$$

Integration in  $z_3$ -Richtung (Breite  $b$  der Kanäle):

$$\int_0^b \frac{\partial}{\partial t}(\rho \dot{h}) dz_3 = - \int_0^b \frac{\partial}{\partial z_1}(\rho h v_1 + q_1) dz_3 - \int_0^b \frac{\partial}{\partial z_2}(\rho h v_2 + q_2) dz_3 - \int_0^b \frac{\partial}{\partial z_3}(\rho h v_3 + q_3) dz_3.$$

Übergang zu über die Kanalbreite gemittelten Größen und Auswerten der Integrale:

$$b \frac{\partial}{\partial t}(\rho \dot{h}) = - b \frac{\partial}{\partial z_1}(\rho h v_1 + q_1) - b \frac{\partial}{\partial z_2}(\rho h v_2 + q_2) - [\rho h v_3 + q_3]_{z_3=0}^{z_3=b}.$$

Mit  $v_3(0) = v_3(b) = q_3(0) = q_3(b) = 0$  (Ann. 11: kein Wärmestrom, kein Stoffstrom durch Seitenwände der Kanäle):

$$b \frac{\partial}{\partial t}(\rho \dot{h}) = - b \frac{\partial}{\partial z_1}(\rho h v_1 + q_1) - b \frac{\partial}{\partial z_2}(\rho h v_2 + q_2) - (0 - 0).$$

Division durch  $b$ :

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho \dot{h}) = - \frac{\partial}{\partial z_1}(\rho h v_1 + q_1) - \frac{\partial}{\partial z_2}(\rho h v_2 + q_2).$$

Integration in  $z_2$ -Richtung (Tiefe  $d$  der Kanäle):

$$\int_0^d \frac{\partial}{\partial t}(\rho \dot{h}) dz_2 = - \int_0^d \frac{\partial}{\partial z_1}(\rho h v_1 + q_1) dz_2 - \int_0^d \frac{\partial}{\partial z_2}(\rho h v_2 + q_2) dz_2.$$

Übergang zu über die Kanaltiefe gemittelten Größen und Auswerten der Integrale:

$$d \frac{\partial}{\partial t}(\rho \dot{h}) = - d \frac{\partial}{\partial z_1}(\rho h v_1 + q_1) - [\rho h v_2 + q_2]_{z_2=0}^{z_2=d}.$$

Mit der Diffusions- und Wärmeleitungskinetik an der Membran (Ann. 7) und der Isolation der Wand (Ann. 11)

$$[\rho h v_2 + q_2]_{z_2=0} = q_M + M_{\alpha} g_M h_{\alpha}(T), \quad [\rho h v_2 + q_2]_{z_2=d} = 0.$$

folgt:

$$d \frac{\partial}{\partial t}(\rho \dot{h}) = - d \frac{\partial}{\partial z_1}(\rho h v_1) - d \frac{\partial q_1}{\partial z_1} - (0 - q_M - M_{\alpha} g_M h_{\alpha}(T)).$$

Division durch  $d$  und Einsetzen der Transportkinetik (Ann. 7):

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho \dot{h}) = - \frac{\partial}{\partial z_1}(\rho h v_1) - \frac{\partial q_1}{\partial z_1} + \alpha (T_R - T) + M_{\alpha} \frac{\beta}{d} (c_R - c) h_{\alpha}(T).$$

Ausdrücken der Gesamtwärmestromdichte  $q_1'$  durch Wärmestromdichte  $q_1$  und Diffusionsstromdichten  $j_{i,\alpha}$ :

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho \dot{h}) = - \frac{\partial}{\partial z_1}(\rho h v_1) - \frac{\partial q_1}{\partial z_1} - \sum_{\alpha} \frac{\partial}{\partial z_1}(j_{i,\alpha} h_{\alpha}) + \alpha (T_R - T) + M_{\alpha} \frac{\beta}{d} (c_R - c) h_{\alpha}(T).$$

Einsetzen von  $\partial v_i / \partial z_i = 0$  (nach 2.2) und der Fourierscher Wärmeleitungskinetik (Ann. 9):

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho \dot{h}) = - v_1 \frac{\partial}{\partial z_1}(\rho \dot{h}) - \frac{\partial}{\partial z_1} \left( - \lambda \frac{\partial T}{\partial z_1} \right) - \sum_{\alpha} \frac{\partial}{\partial z_1}(j_{i,\alpha} h_{\alpha}) + \alpha (T_R - T) + M_{\alpha} \frac{\beta}{d} (c_R - c) h_{\alpha}(T).$$

Mit  $\lambda = \text{const.}$  (Ann. 3):

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho \dot{h}) = - v_1 \frac{\partial}{\partial z_1}(\rho \dot{h}) + \lambda \frac{\partial^2 T}{\partial z_1^2} - \sum_{\alpha} \frac{\partial}{\partial z_1}(j_{i,\alpha} h_{\alpha}) + \alpha (T_R - T) + M_{\alpha} \frac{\beta}{d} (c_R - c) h_{\alpha}(T).$$

Mit  $\rho = \text{const.}$  (Ann. 3):

$$\rho \frac{\partial \dot{h}}{\partial t} = - v_1 \rho \frac{\partial \dot{h}}{\partial z_1} + \lambda \frac{\partial^2 T}{\partial z_1^2} - \sum_{\alpha} \frac{\partial}{\partial z_1}(j_{i,\alpha} h_{\alpha}) + \alpha (T_R - T) + M_{\alpha} \frac{\beta}{d} (c_R - c) h_{\alpha}(T),$$

$$\rho \frac{\partial \dot{h}}{\partial t} - v_1 \rho \frac{\partial \dot{h}}{\partial z_1} = \lambda \frac{\partial^2 T}{\partial z_1^2} - \sum_{\alpha} \frac{\partial}{\partial z_1}(j_{i,\alpha} h_{\alpha}) + \alpha (T_R - T) + M_{\alpha} \frac{\beta}{d} (c_R - c) h_{\alpha}(T) \quad (*).$$

Die lokale Form des totalen Differentials der Enthalpie lautet:

$$\frac{\partial h}{\partial t} + v_j \frac{\partial h}{\partial z_j} = c_p \frac{\partial T}{\partial t} + v_j c_p \frac{\partial T}{\partial z_j} + \frac{\partial h}{\partial p} \frac{\partial p}{\partial t} - v_j \frac{\partial h}{\partial p} \frac{\partial p}{\partial z_j} + \sum_{\alpha} h_{\alpha} \left( \frac{\partial w_{\alpha}}{\partial t} + v_j \frac{\partial w_{\alpha}}{\partial z_j} \right).$$

Mit  $p = \text{const.}$  (Ann. 4):

$$\frac{\partial h}{\partial t} + v_j \frac{\partial h}{\partial z_j} = c_p \frac{\partial T}{\partial t} + v_j c_p \frac{\partial T}{\partial z_j} + \sum_{\alpha} h_{\alpha} \left( \frac{\partial w_{\alpha}}{\partial t} + v_j \frac{\partial w_{\alpha}}{\partial z_j} \right).$$

Bei örtlich eindimensionaler Betrachtung:

$$\frac{\partial h}{\partial t} + v_1 \frac{\partial h}{\partial z_1} = c_p \frac{\partial T}{\partial t} + v_1 c_p \frac{\partial T}{\partial z_1} + \sum_{\alpha} h_{\alpha} \left( \frac{\partial w_{\alpha}}{\partial t} + v_1 \frac{\partial w_{\alpha}}{\partial z_1} \right).$$

Mit  $w_{\alpha} = \rho_{\alpha} / \rho$  und  $\rho = \text{const.}$  (Ann. 3):

$$\frac{\partial h}{\partial t} + v_1 \frac{\partial h}{\partial z_1} = c_p \frac{\partial T}{\partial t} + v_1 c_p \frac{\partial T}{\partial z_1} + \sum_{\alpha} \frac{h_{\alpha}}{\rho} \left( \frac{\partial \rho_{\alpha}}{\partial t} + v_1 \frac{\partial \rho_{\alpha}}{\partial z_1} \right).$$

In (\*):

$$\rho c_p \frac{\partial T}{\partial t} + v_1 \rho c_p \frac{\partial T}{\partial z_1} + \rho \sum_{\alpha} \frac{h_{\alpha}}{\rho} \left( \frac{\partial \rho_{\alpha}}{\partial t} + v_1 \frac{\partial \rho_{\alpha}}{\partial z_1} \right) = \lambda \frac{\partial^2 T}{\partial z_1^2} - \sum_{\alpha} \frac{\partial}{\partial z_1}(j_{i,\alpha} h_{\alpha}) + \alpha (T_R - T) + M_{\alpha} \frac{\beta}{d} (c_R - c) h_{\alpha}(T).$$

$$\rho c_p \frac{\partial T}{\partial t} = - v_1 \rho c_p \frac{\partial T}{\partial z_1} - \sum_{\alpha} h_{\alpha}(T) \left( \frac{\partial \rho_{\alpha}}{\partial t} - v_1 \frac{\partial \rho_{\alpha}}{\partial z_1} \right) + \lambda \frac{\partial^2 T}{\partial z_1^2} - \sum_{\alpha} \frac{\partial}{\partial z_1}(j_{i,\alpha} h_{\alpha}) - \alpha (T_R - T) + M_{\alpha} \frac{\beta}{d} (c_R - c) h_{\alpha}(T).$$

Mit  $v_1 = \text{const.}$  (nach 2.2):

$$\rho c_p \frac{\partial T}{\partial t} = -v_1 \rho c_p \frac{\partial T}{\partial z_1} - \sum_{\alpha} h_{\alpha} (T) \left( \frac{\partial \rho_{\alpha}}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial z_1} (v_1 \rho_{\alpha}) \right) + \lambda \frac{\partial^2 T}{\partial z_1^2} - \sum_{\alpha} \frac{\partial}{\partial z_1} (j_{\alpha} h_{\alpha}) + \frac{\alpha}{d} (T_R - T) + M_A \frac{\beta}{d} (c_R - c) h_A(T).$$

Einsetzen allgemeiner eindimensionaler Komponentenmengenbilanzen für  $\rho_{\alpha}$  (Gleichung (1.11) im Skript):

$$\rho c_p \frac{\partial T}{\partial t} = -v_1 \rho c_p \frac{\partial T}{\partial z_1} - \left( \sum_{\alpha} h_{\alpha} \left( -\frac{\partial j_{\alpha}}{\partial z_1} + \sigma_{\alpha}^{Mass} \right) \right) + M_A \frac{\beta}{d} (c_R - c) h_A(T) + \lambda \frac{\partial^2 T}{\partial z_1^2} - \sum_{\alpha} \frac{\partial}{\partial z_1} (j_{\alpha} h_{\alpha}) + \frac{\alpha}{d} (T_R - T) + M_A \frac{\beta}{d} (c_R - c) h_A(T).$$

Der axiale Diffusionsterm wird mit der Produktregel ausdifferenziert.

$$\rho c_p \frac{\partial T}{\partial t} = -v_1 \rho c_p \frac{\partial T}{\partial z_1} - \left( \sum_{\alpha} h_{\alpha} \left( -\frac{\partial j_{\alpha}}{\partial z_1} + \sigma_{\alpha}^{Mass} \right) \right) + M_A \frac{\beta}{d} (c_R - c) h_A(T) + \lambda \frac{\partial^2 T}{\partial z_1^2} - \sum_{\alpha} \frac{\partial j_{\alpha}}{\partial z_1} h_{\alpha} - \sum_{\alpha} j_{\alpha} \frac{\partial h_{\alpha}}{\partial z_1} + \frac{\alpha}{d} (T_R - T) + M_A \frac{\beta}{d} (c_R - c) h_A(T).$$

Es heben sich die Terme mit den Gradienten der Diffusionsströme und mit dem seitlichen Stoffeintrag heraus:

$$\rho c_p \frac{\partial T}{\partial t} = -v_1 \rho c_p \frac{\partial T}{\partial z_1} - \sum_{\alpha} h_{\alpha} \sigma_{\alpha}^{Mass} + \lambda \frac{\partial^2 T}{\partial z_1^2} - \sum_{\alpha} j_{\alpha} \frac{\partial h_{\alpha}}{\partial z_1} + \frac{\alpha}{d} (T_R - T).$$

Der Term mit den Diffusionsströmen wird nun separat diskutiert. Da das System isobar ist, hängt die Bildungsenthalpie jeder Komponente nur von der Temperatur ab:

$$\sum_{\alpha} j_{\alpha} \frac{\partial h_{\alpha}}{\partial z_1} = \sum_{\alpha} j_{\alpha} c_{p,\alpha} \frac{\partial T}{\partial z_1} = \frac{\partial T}{\partial z_1} \sum_{\alpha} j_{\alpha} c_{p,\alpha}.$$

Nun betrachte man die Komponentenmassenbilanz für eine beliebige Spezies:

$$\frac{\partial \rho_{\alpha}}{\partial t} = -v_1 \frac{\partial \rho_{\alpha}}{\partial z_1} - \frac{\partial j_{1,\alpha}}{\partial z_1} + v_{1,\alpha} r + \frac{M_{\alpha} \sigma_{M,\alpha}}{d}.$$

Multiplikation mit  $c_{p,\alpha}$  (const):

$$\frac{\partial c_{p,\alpha} \rho_{\alpha}}{\partial t} = -v_1 \frac{\partial c_{p,\alpha} \rho_{\alpha}}{\partial z_1} - \frac{\partial c_{p,\alpha} j_{1,\alpha}}{\partial z_1} + c_{p,\alpha} v_{1,\alpha} r + \frac{c_{p,\alpha} M_{\alpha} \sigma_{M,\alpha}}{d}.$$

Summation über alle Komponenten  $\alpha$ :

$$\sum_{\alpha} \frac{\partial c_{p,\alpha} \rho_{\alpha}}{\partial t} = -v_1 \sum_{\alpha} \frac{\partial c_{p,\alpha} \rho_{\alpha}}{\partial z_1} - \sum_{\alpha} \frac{\partial c_{p,\alpha} j_{1,\alpha}}{\partial z_1} + \sum_{\alpha} c_{p,\alpha} v_{1,\alpha} r + \sum_{\alpha} \frac{c_{p,\alpha} M_{\alpha} \sigma_{M,\alpha}}{d}.$$

Seitlich tritt nur Komponente A ein bzw. aus:

$$\underbrace{\frac{\partial \sum_{\alpha} c_{p,\alpha} \rho_{\alpha}}{\partial t}}_{\text{Ann. 3}} = -v_1 \underbrace{\frac{\partial \sum_{\alpha} c_{p,\alpha} \rho_{\alpha}}{\partial z_1}}_{\text{Ann. 3}} - \sum_{\alpha} \frac{\partial c_{p,\alpha} j_{1,\alpha}}{\partial z_1} + \sum_{\alpha} c_{p,\alpha} v_{1,\alpha} r + \underbrace{\frac{c_{p,A} M_A \sigma_{M,A}}{d}}_{\text{Ann. 5}},$$

$$\sum_{\alpha} \frac{\partial c_{p,\alpha} j_{1,\alpha}}{\partial z_1} \approx \sum_{\alpha} c_{p,\alpha} v_{1,\alpha} r = (c_{p,A} v_{1,A} + c_{p,B} v_{1,B}) r = (c_{p,B} - c_{p,A}) r.$$

Nimmt man an, dass  $c_{p,A} \approx c_{p,B}$ , so folgt

$$\frac{\partial}{\partial z_1} \sum_{\alpha} c_{p,\alpha} j_{1,\alpha} \approx 0.$$

Da am Reaktoraustritt (bei  $z=L$ ) keine Diffusion stattfindet (Ann. 12), folgt:

$$\left( \sum_{\alpha} j_{1,\alpha} c_{p,\alpha} \right)_{z=L} = 0.$$

Also gilt im ganzen Reaktor

$$\sum_{\alpha} j_{1,\alpha} c_{p,\alpha} \approx 0,$$

$$\sum_{\alpha} j_{1,\alpha} \frac{\partial h_{\alpha}}{\partial z_1} = \frac{\partial T}{\partial z_1} \sum_{\alpha} j_{1,\alpha} c_{p,\alpha} \approx 0.$$

Damit kann auch dieser Summand vernachlässigt werden:

$$\rho c_p \frac{\partial T}{\partial t} = -v_1 \rho c_p \frac{\partial T}{\partial z_1} - \sum_{\alpha} h_{\alpha} \sigma_{\alpha}^{Mass} + \lambda \frac{\partial^2 T}{\partial z_1^2} + \frac{\alpha}{d} (T_R - T).$$

Übergang zu einem Stoffmengenquellterm  $\sigma_{\alpha}^{Mass} = M_{\alpha} \sigma_{\alpha}$ :

$$\rho c_p \frac{\partial T}{\partial t} = -v_1 \rho c_p \frac{\partial T}{\partial z_1} - \sum_{\alpha} M_{\alpha} h_{\alpha} \sigma_{\alpha} + \lambda \frac{\partial^2 T}{\partial z_1^2} + \frac{\alpha}{d} (T_R - T).$$

Ausdrücken des Stoffmengenquellterm durch Reaktionsgeschwindigkeiten:

$$\rho c_p \frac{\partial T}{\partial t} = -v_1 \rho c_p \frac{\partial T}{\partial z_1} - \sum_{\alpha} M_{\alpha} h_{\alpha} \sum_j v_{\alpha,j} r_j + \lambda \frac{\partial^2 T}{\partial z_1^2} + \frac{\alpha}{d} (T_R - T).$$

Umordnung der Summen und Einführen der molaren Reaktionsenthalpie:

$$\rho c_p \frac{\partial T}{\partial t} = -v_1 \rho c_p \frac{\partial T}{\partial z_1} - \sum_j r_j \underbrace{\sum_{\alpha} M_{\alpha} h_{\alpha} v_{\alpha,j}}_{=\Delta_r h} + \lambda \frac{\partial^2 T}{\partial z_1^2} + \frac{\alpha}{d} (T_R - T).$$

$$\rho c_p \frac{\partial T}{\partial t} = -v_1 \rho c_p \frac{\partial T}{\partial z_1} - \sum_j r_j \Delta_r h + \lambda \frac{\partial^2 T}{\partial z_1^2} + \frac{\alpha}{d} (T_R - T).$$

Nur eine Reaktion:

$$\rho c_p \frac{\partial T}{\partial t} = -v_1 \rho c_p \frac{\partial T}{\partial z_1} - r \Delta_r h + \lambda \frac{\partial^2 T}{\partial z_1^2} + \frac{\alpha}{d} (T_R - T).$$

Einsetzen der Reaktionskinetik aus 2.1:

$$\rho c_p \frac{\partial T}{\partial t} = -v_1 \rho c_p \frac{\partial T}{\partial z_1} - \Delta_r h \cdot k_c \exp\left(\frac{-E_A}{RT}\right) c + \lambda \frac{\partial^2 T}{\partial z_1^2} + \frac{\alpha}{d} (T_R - T).$$

Teilen durch  $\rho c_p$ :

$$\frac{\partial T}{\partial t} = -v_1 \frac{\partial T}{\partial z_1} - \frac{\Delta_r h \cdot k_c}{\rho c_p} \exp\left(\frac{-E_A}{RT}\right) c + \frac{\lambda}{\rho c_p} \frac{\partial^2 T}{\partial z_1^2} + \frac{\alpha}{\rho c_p d} (T_R - T).$$

Umordnen der Terme und Verzicht auf den überflüssigen Index 1:

$$\underbrace{\frac{\partial T}{\partial t}}_{\text{Konvektion}} = -v_1 \underbrace{\frac{\partial T}{\partial z_1}}_{\text{Wärmeleitung}} + \frac{\lambda}{\rho c_p} \frac{\partial^2 T}{\partial z_1^2} + \underbrace{\frac{-\Delta_r h \cdot k_c}{\rho c_p} \exp\left(\frac{-E_A}{RT}\right) c}_{\text{Reaktionswärme}} + \underbrace{\frac{\alpha}{\rho c_p d} (T_R - T)}_{\text{seitl. Wärmeleit.-eintrag}}.$$

5 Einfacher kommt man zum Ziel, wenn man annimmt, dass alle Komponenten ähnliche spezifische Wärmekapazitäten  $c_{p,\alpha} \approx c_p$  besitzen.

2.5 Welcher Ordnung sind die in 2.3 und 2.4 hergeleiteten Differentialgleichungen? Gib an, wie viele Rand- und Anfangsbedingungen zur Lösung dieses Gleichungssystems benötigt werden und formuliere diese für jede der Gleichungen. Was ändert sich daran, wenn Diffusion bzw. Wärmeleitung ausgeschlossen werden? (2 P)

(0,5 P für Ordnung; 0,5 P für Anzahl RB & AB; 0,5 P für Angabe der RB & AB; 0,5 P für „was ändert sich, wenn ...“.)

Die in 2.3 und 2.4 Gleichungen bilden ein System von zwei gekoppelten partiellen Differentialgleichungen 2. Ordnung mit zwei unabhängigen Variablen  $t$  und  $z$ . Beide Gleichungen sind erster Ordnung in  $t$  und zweiter Ordnung in  $z$  (also parabolisch) und benötigen daher je eine Anfangs- und zwei Randbedingungen.

Anfangsbedingungen:

$$c(z,0) = c_0(z) = 0 \frac{\text{mol}}{\text{m}^3}, \quad T(z,0) = T_0(z) = 300 \text{ K}.$$

Randbedingungen:

$$c(0,t) = c_{in}(t) = 20 \frac{\text{mol}}{\text{m}^3}, \quad j(L,t) = D_A \frac{\partial c}{\partial z} \Big|_{z=L} = 0,$$

$$T(0,t) = T'_{in}(t) = 300 \text{ K}, \quad q(L,t) = \lambda \frac{\partial T}{\partial z} \Big|_{z=L} = 0.$$

Wenn der Diffusionskoeffizient  $D_A$  bzw. die Wärmeleitfähigkeit  $\lambda$  zu Null wird, entartet die jeweilige Gleichung zu einer PDE 1. Ordnung (bzgl. beider unabhängiger Variablen). Damit wären zur eindeutigen Lösbarkeit nur noch eine Randbedingung (und eine Anfangsbedingung) je entarteter Gleichung nötig. Zusätzliche Randbedingungen führen in der Regel zu Widersprüchen, so dass gar keine Lösung existiert. Die hier gestellten Neumann-Randbedingungen am Reaktorausstritt sind jedoch im Fall  $D_A=0$  bzw.  $\lambda=0$  trivialerweise erfüllt (kein Diffusions- bzw. kein Wärmestrom) und damit überflüssig.<sup>6</sup> Die verbleibenden Anfangs- und Randbedingungen lassen dann eine eindeutige Lösung zu.

2.6 Ist das aufgestellte Gleichungssystem linear oder nicht? Begründe die Entscheidung durch Aufzählung aller nichtlinearer Summanden (falls vorhanden). (1 P)

(0,5 P für linear/nichtlinear; 0,5 P für Aufzählung aller nichtlinearer Summanden.)

Das System ist aufgrund des nicht linearen Kopplungsterms in der Reaktionskinetik nicht linear:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \underbrace{-v \frac{\partial c}{\partial z}}_{\text{linear}} + \underbrace{D_A \frac{\partial^2 c}{\partial z^2}}_{\text{linear}} - \underbrace{k_0 \exp\left(\frac{-E_A}{RT}\right)}_{\text{nicht linear}} \cdot \underbrace{c + \frac{\beta}{d}(c_R - c)}_{\text{affin}},$$

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \underbrace{-v \frac{\partial T}{\partial z}}_{\text{linear}} + \underbrace{\frac{\lambda}{\rho c_p} \frac{\partial^2 T}{\partial z^2}}_{\text{linear}} + \underbrace{\frac{-\Delta_r h k_0}{\rho c_p} \exp\left(\frac{-E_A}{RT}\right)}_{\text{nicht linear}} \cdot \underbrace{c + \frac{\alpha}{\rho c_p d}(T_R - T)}_{\text{affin}}.$$

2.7 Stelle die Bestimmungsgleichungen für den stationären Zustand auf. Welcher Typ von Gleichungssystem liegt vor? Welche zusätzlichen Bedingungen sind zur eindeutigen Lösung<sup>6</sup> nötig? Was ändert sich wenn Diffusion oder Wärmeleitung in axialer Richtung ausgeschlossen ( $D_A=0$  bzw.  $\lambda=0$ ) wird? (2 P)

<sup>6</sup> Vorsicht: In der Formulierung der RBn darf dabei nicht durch  $D_A$  bzw.  $\lambda$  dividiert werden.  
<sup>7</sup> Der Term des seitlichen Wärme- bzw. Stoffein-/austrags ist affin, d.h. im strengen Sinn nicht linear. Er wird jedoch als linearer Term + Inhomogenität aufgefasst. Gleichungen die nur lineare und affine Terme enthalten werden als linear bezeichnet.  
<sup>8</sup> Fehler in der Aufgabenstellung: Randwertprobleme für nichtlineare ODEs haben u.U. (auch bei „richtiger“ Anzahl an RBn) endlich viele Lösungen. Daneben können in ungünstigen Konstellationen auch bei linearen Systemen gar keine oder unendlich viele Lösungen auftreten. Die Aufgabenstellung hätte besser heißen sollen: „Wie viele RBn sind notwendig um eine bzw. endlich viele Lösungen erhoffen zu können“.

(1 P für Bestimmungsgleichungen; 0,5 P für Typ; 0,5 P für „was ändert sich, wenn ...“.)

Ein stationärer Zustand ist ein Zustand, in dem alle Größen im System zeitlich konstant sind. In den Differentialgleichungen sind also alle Zeitableitungen zu Null zu setzen:

$$0 = -v \frac{\partial c_{SS}}{\partial z} + D_A \frac{\partial^2 c_{SS}}{\partial z^2} - k_0 \exp\left(\frac{-E_A}{RT_{SS}}\right) c_{SS} + \frac{\beta}{d} (c_R - c_{SS}),$$

$$0 = -v \frac{\partial T_{SS}}{\partial z} + \frac{\lambda}{\rho c_p} \frac{\partial^2 T_{SS}}{\partial z^2} + \frac{-\Delta_r h k_0}{\rho c_p} \exp\left(\frac{-E_A}{RT_{SS}}\right) c_{SS} + \frac{\alpha}{\rho c_p d} (T_R - T_{SS}).$$

Diese Gleichungen sind zusammen mit den (zeitlich konstanten!) Randbedingungen

$$c_{SS}(0,t) = c_{in}(t) = 20 \frac{\text{mol}}{\text{m}^3}, \quad j_{SS}(L,t) = D_A \frac{\partial c_{SS}}{\partial z} \Big|_{z=L} = 0,$$

$$T'_{SS}(0,t) = T'_{in}(t) = 300 \text{ K} \quad \text{und} \quad q_{SS}(L,t) = \lambda \frac{\partial T_{SS}}{\partial z} \Big|_{z=L} = 0$$

zu betrachten. Wären die Randbedingungen nicht zeitlich konstant, könnte man nicht von stationären Zuständen sprechen. Es liegt ein Randwertproblem für zwei gekoppelte nicht lineare gewöhnliche Differentialgleichungen 2. Ordnung im Ort vor.

Falls Diffusion bzw. Wärmeleitung ausgeschlossen werden, entartet die entsprechende Gleichung zu einer gewöhnlichen Differentialgleichung 1. Ordnung. Für die Randbedingungen gilt entsprechend das in 2.5 gesagete.

2.8 Approximiere das aufgestellte dynamische System mit Hilfe der Finiten Volumen Methode durch ein System von gewöhnlichen Differentialgleichungen 1. Ordnung in der Zeit. Verwende eine äquidistante Diskretisierung. In der in 2.3 aufgestellten Gleichung für die Konzentration  $c$  soll jeder Summand einzeln diskutiert werden. Begründe die dabei getroffenen Entscheidungen. Betrachte die Randelemente separat. Für die in 2.4 aufgestellte Gleichung für die Temperatur  $T$  genügt die Angabe der Ergebnisse (wegen Analogie zur ersten Gleichung kein Rechenweg nötig). (6 P)

(3 P für innere Elemente c-Gleichung (mit Rechenweg); 1,5 P für Randelemente c-Gleichung (mit Rechenweg); 1,5 P für innere & Randelemente T-Gleichung (nur Ergebnis).)

Es wird eine äquidistante Diskretisierung verwendet.

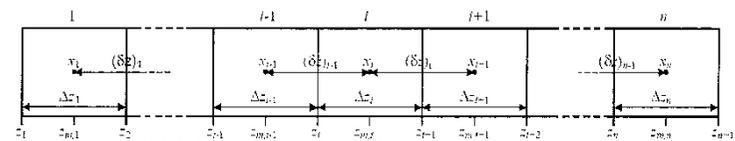


Bild 4: Einführung diskreter Kontrollvolumina (Quelle: Skript zur Vorlesung)

Formale Integration der in 2.3 und 2.4 hergeleiteten Differentialgleichungen über das  $i$ -te Volumenelement:

$$\int_{z_{i-1}}^{z_i} \frac{\partial c}{\partial t} dz = \int_{z_{i-1}}^{z_i} -v \frac{\partial c}{\partial z} dz + \int_{z_{i-1}}^{z_i} D_A \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} dz + \int_{z_{i-1}}^{z_i} -k_0 \exp\left(\frac{-E_A}{RT}\right) c dz + \int_{z_{i-1}}^{z_i} \frac{\beta}{d} (c_R - c) dz,$$

$$\int_{z_{i-1}}^{z_i} \frac{\partial T}{\partial t} dz = \int_{z_{i-1}}^{z_i} -v \frac{\partial T}{\partial z} dz + \int_{z_{i-1}}^{z_i} \frac{\lambda}{\rho c_p} \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} dz + \int_{z_{i-1}}^{z_i} \frac{-\Delta_r h k_0}{\rho c_p} \exp\left(\frac{-E_A}{RT}\right) c dz + \int_{z_{i-1}}^{z_i} \frac{\alpha}{\rho c_p d} (T_R - T) dz.$$

Da beide Gleichungen identische Struktur besitzen, werden nur die Terme  $h_i$  bis  $h_n$  der Gleichung für die Konzentration einzeln diskutiert. Die Auswertung von  $h_n$  bis  $h_0$  verläuft analog.

Innere Elemente ( $2 \leq i \leq n-1$ ):

$$I_{1,i} = \int_{z_i}^{z_{i+1}} \frac{\partial c}{\partial t} dz = \frac{d}{dt} \int_{z_i}^{z_{i+1}} c dz \stackrel{\text{stkw. konst.}}{=} \frac{dc_i}{dt} \Delta z$$

$$I_{2,i} = \int_{z_i}^{z_{i+1}} -v \frac{\partial c}{\partial z} dz = -v \int_{z_i}^{z_{i+1}} \frac{\partial c}{\partial z} dz = -v [c]_{z_i}^{z_{i+1}} \stackrel{\text{stkw. konst. + upwind scheme}}{=} -v(c_i - c_{i-1}) = v(c_{i-1} - c_i)$$

$$I_{3,i} = \int_{z_i}^{z_{i+1}} D_A \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} dz = D_A \int_{z_i}^{z_{i+1}} \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} dz = D_A \left[ \frac{\partial c}{\partial z} \right]_{z_i}^{z_{i+1}} \stackrel{\text{stkw. lin.}}{=} D_A \left( \frac{c_{i+1} - c_i}{\Delta z} - \frac{c_i - c_{i-1}}{\Delta z} \right) = D_A \frac{c_{i+1} - 2c_i + c_{i-1}}{\Delta z}$$

$$I_{4,i} = \int_{z_i}^{z_{i+1}} -k_i \exp\left(\frac{-E_A}{RT}\right) c dz = \int_{z_i}^{z_{i+1}} -r(c, T) dz \stackrel{\text{stkw. konst.}}{=} -r(c_i, T_i) \Delta z = -k_i \exp\left(\frac{-E_A}{RT_i}\right) c_i \Delta z$$

$$I_{5,i} = \int_{z_i}^{z_{i+1}} \frac{K}{d} (c_R - c) dz = \frac{K}{d} \left( \int_{z_i}^{z_{i+1}} c_R dz + \int_{z_i}^{z_{i+1}} c dz \right) = \frac{K}{d} \left( c_R \Delta z + \int_{z_i}^{z_{i+1}} c dz \right) \stackrel{\text{stkw. konst.}}{=} \frac{K}{d} (c_R + c_i) \Delta z$$

Randelemente bei  $i=1$ :

Keine Änderungen für  $h_n$ ,  $h_0$  und  $h_n$ , da hier keine Werte aus benachbarten Elementen eingehen. In  $h_1$  und  $h_0$  muss die Randbedingung  $c(0, t) = c_n$  eingearbeitet werden:

$$I_{2,1} = \int_{z_1}^{z_2} -v \frac{\partial c}{\partial z} dz = -v \int_{z_1}^{z_2} \frac{\partial c}{\partial z} dz = -v [c]_{z_1}^{z_2} \stackrel{\text{stkw. konst. + upwind scheme + RB 1}}{=} -v(c_1 - c_n) = v(c_n - c_1)$$

$$I_{3,1} = \int_{z_1}^{z_2} D_A \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} dz = D_A \int_{z_1}^{z_2} \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} dz = D_A \left[ \frac{\partial c}{\partial z} \right]_{z_1}^{z_2} \stackrel{\text{stkw. lin. + RB 1}}{=} D_A \left( \frac{c_2 - c_1}{\Delta z} - \frac{c_1 - c_n}{\Delta z/2} \right) = D_A \frac{c_2 - 3c_1 + 2c_n}{\Delta z}$$

Randelemente bei  $i=n$ :

Keine Änderungen für  $h_n$ ,  $h_{n-1}$ ,  $h_n$  und  $h_{n+1}$ , da hier keine Werte aus rechts benachbarten Elementen eingehen. In  $h_n$  muss die Randbedingung  $\partial c / \partial z(L, t) = 0$  eingearbeitet werden:

$$I_{3,n} = \int_{z_n}^{z_{n+1}} D_A \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} dz = D_A \int_{z_n}^{z_{n+1}} \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} dz = D_A \left[ \frac{\partial c}{\partial z} \right]_{z_n}^{z_{n+1}} \stackrel{\text{stkw. lin. + RB 2}}{=} D_A \left( 0 - \frac{c_n - c_{n-1}}{\Delta z/2} \right) = D_A \frac{c_n - c_{n-1}}{\Delta z}$$

Die diskretisierte Form der Differentialgleichung der Konzentration lautet:

$$\frac{dc_1}{dt} = v \frac{c_n - c_1}{\Delta z} + D \frac{2c_{1n} - 3c_1 + c_2}{\Delta z^2} + \frac{\beta}{d} (c_R - c_1) - k_0 \exp\left(\frac{-E_A}{RT_1}\right) c_1$$

$$\frac{dc_i}{dt} = v \frac{c_{i-1} - c_i}{\Delta z} + D \frac{c_{i-1} - 2c_i + c_{i+1}}{\Delta z^2} + \frac{\beta}{d} (c_R - c_i) - k_0 \exp\left(\frac{-E_A}{RT_i}\right) c_i \quad \text{für } 2 \leq i \leq n-1$$

$$\frac{dc_n}{dt} = v \frac{c_{n-1} - c_n}{\Delta z} + D \frac{c_{n-1} - c_n}{\Delta z^2} + \frac{\beta}{d} (c_R - c_n) - k_0 \exp\left(\frac{-E_A}{RT_n}\right) c_n$$

Rechenweg und Ergebnisse für  $h_n, \dots, h_0$  sind völlig analog, da Gleichungen und Randbedingungen die gleiche Struktur besitzen. Die diskretisierte Form der Differentialgleichung der Temperatur lautet entsprechend:

$$\frac{dT_1}{dt} = v \frac{T_{1n} - T_1}{\Delta z} + \frac{\lambda}{\rho c_p} \frac{2T_{1n} - 3T_1 + T_2}{\Delta z^2} + \frac{\alpha}{d \rho c_p} (T_R - T_1) - \frac{\Delta_r h k_0}{\rho c_p} \exp\left(\frac{-E_A}{RT_1}\right) c_1$$

$$\frac{dT_i}{dt} = v \frac{T_{i-1} - T_i}{\Delta z} + \frac{\lambda}{\rho c_p} \frac{T_{i-1} - 2T_i + T_{i+1}}{\Delta z^2} + \frac{\alpha}{d \rho c_p} (T_R - T_i) - \frac{\Delta_r h k_0}{\rho c_p} \exp\left(\frac{-E_A}{RT_i}\right) c_i \quad \text{für } 2 \leq i \leq n-1$$

$$\frac{dT_n}{dt} = v \frac{T_{n-1} - T_n}{\Delta z} + \frac{\lambda}{\rho c_p} \frac{T_{n-1} - T_n}{\Delta z^2} + \frac{\alpha}{d \rho c_p} (T_R - T_n) - \frac{\Delta_r h k_0}{\rho c_p} \exp\left(\frac{-E_A}{RT_n}\right) c_n$$

2.9 Muss für den Spezialfall, dass Diffusion oder Wärmeleitung in axialer Richtung nicht möglich ist ( $D_A=0$  bzw.  $\lambda=0$ ) die Diskretisierung erneut vorgenommen werden? Was geschieht im diskretisierten System mit den nun zusätzlichen Randbedingungen (erstes und letztes Kontrollvolumen, vgl. 2.7)? (1 P)

(0,5 P für Neu diskretisieren? Ja/Nein (mit Begründung); 0,5 P für „Was geschieht mit den RBN?“)

Für den Fall  $D_A=0$  bzw.  $\lambda=0$  fallen genau die Terme  $h_2$  bzw.  $h_3$  weg, bei denen die Randbedingungen im letzten Element  $h_n$  bzw.  $h_0$  eingeflossen sind. Daher können diese Spezialfälle mit den gleichen diskretisierten Gleichungen simuliert werden. Die Gültigkeit der Randbedingungen bleibt dabei unangetastet (siehe Aufgabe 2.5).

### 3. Aufgabe – Implementierung und Simulationsergebnisse (26 P)

3.1 Implementiere auf Grundlage der obigen Diskretisierung eine Simulation in MATLAB. Verwende dazu die unten gegebenen Größen. Stelle die Ergebnisse in geeigneter Form grafisch dar. Hinweis: Sinnvolle Zeitspanne: 0 ... 1500 s. Anzahl der Kontrollvolumina: 100. Die Rechenzeit beträgt dann < 2 min. (12 P)

(Erwartet wird: Lauffähiges, sinnvoll strukturiertes und ausführlich kommentiertes MATLAB-Programm mit aussagekräftigen graphischen Darstellungen mit Achsenbeschriftungen und ggf. Überschriften. Unnötige Leer-Schleifen sollen vermieden werden.)  
MATLAB-Quellcode siehe unten.

3.2 Die Temperatur des Reservoirs betrage  $T_R=254$  K. Betrachte im Folgenden zunächst den Spezialfall, dass weder Diffusion noch Wärmeleitung in axialer Richtung möglich ist ( $D_A=0$ ,  $\lambda=0$ ). Stelle das Anlaufverhalten grafisch (z.B. mit surf) dar. (2 P)

(2 P für grafisch dargestelltes Ergebnis.)

Grafiken siehe unten (Fall 1). Das System strebt rasch einem stationären Zustand zu. Dieser ist abgesehen von einem kurzen Bereich hinter dem Reaktoreintritt praktisch konstant über dem Ort.

3.3 Simuliere nun den Fall etwas höherer Temperatur im Reservoir ( $T_R=255$  K). Stelle das Anlaufverhalten grafisch dar. Welcher qualitative Unterschied ist zu erkennen? (3 P)

(1,5 P für grafisch dargestelltes Ergebnis; 1,5 P für verbale Beschreibung des Unterschiedes.)

Grafiken siehe unten (Fall 2). Das System strebt immer noch einem stationären Zustand zu. Dieser weist jedoch ein periodisches Muster über der Ortskoordinate auf. Auch im Anlaufverhalten sind Schwingungen sichtbar. Bis der stationäre Zustand erreicht wird verstreichen exakt 1000 s. Das entspricht der Verweilzeit  $t_v = L/v = L \cdot b \cdot d / F_m = 1000$  s im Reaktor. Diese ist „scharf“, da keine Rückvermischung angenommen wurde. Alle Abweichungen davon sind auf numerische Fehler zurückzuführen.<sup>9</sup>

3.4 Berechne numerisch den angestrebten stationären Zustand  $c_{st}(z)$ ,  $T_{st}(z)$  für  $T_R=255$  K und stelle diesen graphisch dar. Verwende dazu den letzten Wert der dynamischen Simulation als Startwert für `lsolve`. Beschreibe die Besonderheiten verbal. Anmerkung: Bei einem System von  $2 \cdot n=200$  Gleichungen ist die Nullstellensuche mit `lsolve` ohne gute Startwerte nicht sinnvoll / erfolgversprechend. (3 P)

(2 P für richtige Programmierung; 1 P für graphische Darstellung.)

Grafiken siehe unten (Fall 2).

3.5 Die in 2.7 aufgestellten Bestimmungsgleichungen für den stationären Zustand ermöglichen (für  $D_A=0$ ,  $\lambda=0$ ,  $T_R=255$  K) die direkte Berechnung mit Hilfe der üblichen ode-solver von MATLAB. Stelle die Ergebnisse zusammen mit denen aus 3.4 in einem Diagramm dar. Diskutiere die Unterschiede. Welches Verfahren zur Berechnung des stationären Profils ist besser? Warum? Beurteile die FVM im Hinblick auf stationäre Genauigkeit. (4 P)

(2,5 P für richtige Programmierung; 0,5 P für graphische Darstellung; 1 P für Diskussion.)

Grafiken siehe unten (Fall 2).

Die auf den beiden unterschiedlichen Wegen berechneten stationären Profile weichen stark voneinander ab. Zwar zeigen beide Methoden annähernd periodische stationäre Lösungen, jedoch deutlich unterschiedlicher Form, Wellenlänge und Amplitude. Grund dafür sind die häufigen starken Krümmungswechsel bzw. die steilen Flanken, die mit 100 (in der Musterlösung 150) Stützstellen der FVM nur unzureichend wiedergegeben werden können. Das Profil wird dadurch abgeflacht (siehe Aufgabe 1.4). Eine weitere Erhöhung der Zahl der Stützstellen würde den Rechenaufwand drastisch vergrößern.

Die direkte Berechnung der stationären Lösung mit einem ode-solver wie `ode15s` kann wegen der dort implementierten Schrittweitensteuerung die Krümmungswechsel besser wiedergeben. Natürlich werden hier auch insgesamt mehr Stützstellen verwendet. Der Rechenaufwand ist dabei deutlich geringer.<sup>10</sup>

3.6 Stelle einen Zusammenhang zwischen dem stationären Verhalten des hier betrachteten Systems und der Dynamik des Rührkessels in der Projektübung 1 her. Wie würde das stationäre Profil für einen unendlich langen Rohrreaktor (für  $T_R=254$  K und für  $T_R=255$  K) aussehen? (2 P)

(1 P für Zusammenhang; je 0,5 P für stationäre Profile.)

Die in Aufgabe 2.7 hergeleiteten Bestimmungsgleichungen besitzen die gleiche Struktur wie die dynamischen Gleichungen des CSTR aus PÜ1. Dort war unterhalb einer kritischen Mantel-Temperatur ein Einschwingen in eine asymptotisch stabile Ruhelage, oberhalb dieser Temperatur ein Einschwingen auf einen asymptotisch stabilen Grenzzyklus zu beobachten (Hopf-Bifurkation). Hier zeigt sich analog, dass sich für  $T_R=254$  K ein im Wesentlichen (abgesehen vom Verhalten kurz hinter dem Reaktoreintritt) über dem Ort konstanter stationärer

<sup>9</sup> Das sieht man mit der Charakteristikenmethode, wie sie in der Vorlesung eingeführt wurde.

<sup>10</sup> Fazit: Die FVM ist schlecht! Einzig positiv: Einfach zu verstehen & zu implementieren. Es existieren wesentlich bessere Verfahren. Für den Fall ohne Diffusion und Wärmeleitung eignet sich z.B. die Charakteristikenmethode, wie sie in der Vorlesung eingeführt wurde. Hinweis: Über Stabilität der Ruhelagen kann zunächst keine analytische Aussage getroffen werden. Die dynamische Simulation zeigt jedoch, dass Lösungen gegen die stationäre Lösung konvergieren.

Zustand einstellt. Für  $T_R=255$  K bildet sich ein im Wesentlichen (abgesehen vom Verhalten kurz hinter dem Reaktoreintritt) über dem Ort periodisches Muster heraus.

Denkt man sich den Reaktor unendlich in positive Richtung ausgedehnt, so stellt sich im ersten Fall ein konstanter Wert, im zweiten Fall ein periodisches Muster (fester Amplitude und Wellenlänge) ein.

## Z. Zusatzaufgaben (8 ZP)

Z.1 Wie wirken sich Diffusion ( $D_A=0 \dots 0,1$  m<sup>2</sup>/s) und Wärmeleitung ( $\lambda=0 \dots 4 \cdot 10^5$  W/m/K) auf die Dynamik aus? Wird ein stationärer Zustand angestrebt? (2 ZP)

Für  $D_A=0,1$  m<sup>2</sup>/s,  $\lambda=4 \cdot 10^5$  W/m/K und  $T_R=254$  K (Grafiken siehe unten, Fall 3) strebt das System nach wie vor einem asymptotisch stabilen stationären Zustand zu. Allerdings stellt sich dieser nicht ganz so rasch wie ohne Diffusion und Wärmeleitung ein. Auch die „Störungen“ hinter dem Reaktoreintritt ziehen sich weiter ins Reaktorinnere hinein.

Wird die Temperatur des Reservoirs auf  $T_R=255$  K erhöht (Grafiken siehe unten, Fall 4), beginnt der Reaktor zu oszillieren, es entstehen wandernde Wellen. Der stationäre Zustand wird instabil und spaltet einen asymptotisch stabilen Grenzzyklus ab.<sup>11</sup>

Z.2 Mache Dich mit dem pde-solver `pdepe` von MATLAB vertraut und löse das System (für  $D_A=0,1$  m<sup>2</sup>/s,  $\lambda=4 \cdot 10^5$  W/m/K) damit. (2 ZP)

Quellcode siehe Internetseite.

Der solver `pdepe` von MATLAB liefert nur bei ausgeprägt parabolischem Charakter der Gleichungen (d.h. bei hinreichend großem Diffusions- und Wärmeleitkoeffizient) brauchbare Resultate. Im konvektionsdominierten Fall sind die berechneten Konzentrations- und Temperaturfelder offensichtlich falsch. Die benötigte Rechenzeit ist in jedem Fall größer als bei der FVM mit `ode15s`.

Z.3 Mache Dich mit dem solver `bvp4c` für Randwertprobleme vertraut und löse<sup>12</sup> das stationäre Problem mit Wärmeleitung und Diffusion damit. Wie sind die Ergebnisse zu interpretieren (Stabilität)? Vergleiche mit den durch die FVM + `lsolve` berechneten stationären Lösungen. (2 ZP)

Grafiken siehe unten (Fall 3 und 4), Quellcode siehe Internetseite.

Z.4 Simuliere den Fall ohne Konvektion, Diffusion und Wärmeleitung ( $v=0$ ,  $D_A=0$ ,  $\lambda=0$ ). Vergleiche die Gleichungen mit denen aus der ersten Projektübung. Welche Rolle spielt jetzt die Ortskoordinate. Interpretiere das Anlaufverhalten aus 3.3 neu. (2 ZP)

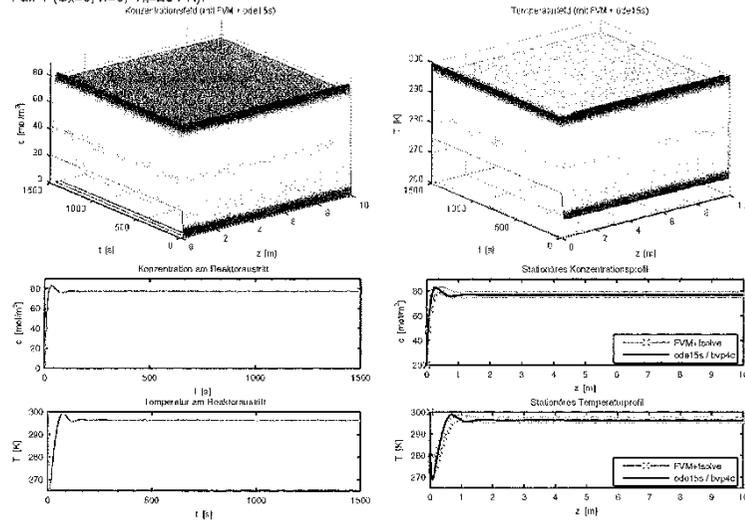
Im Fall  $v=0$ ,  $D_A=0$ ,  $\lambda=0$  treten in den Differentialgleichungen keine Ortsableitungen mehr auf. Das Verhalten an zwei Orten  $z \neq z_0$  ist völlig unabhängig. Für ein fixiertes  $z$  wird die Dynamik vollständig durch gewöhnliche Differentialgleichungen in der Zeit  $t$  beschrieben. Die Struktur der Gleichungen entspricht den Modellgleichungen aus der ersten Projektübung.

<sup>11</sup> Die im Diagramm „Temperaturfeld“ bei Fall 4 zu sehenden „Höcker“ sind reine Darstellungsfehler. Eigentlich sollten massenscharfe Kanten zu sehen sein.

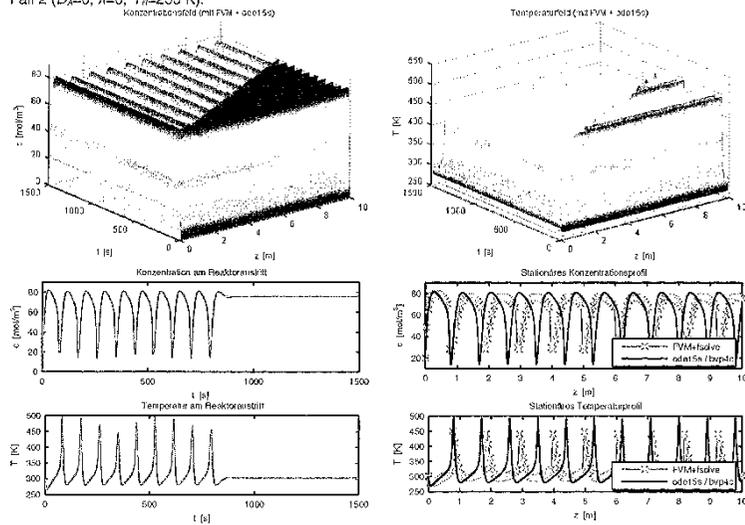
<sup>12</sup> Siehe Fußnote zu Aufgabe 2.7. Stationäre Lösungen sind möglicherweise nicht eindeutig. Wenn das numerische Verfahren überhaupt einen Erfolg zeigt, so hat man bestenfalls eins der möglichen Lösungen gefunden und keine Aussage über weitere Lösungen.



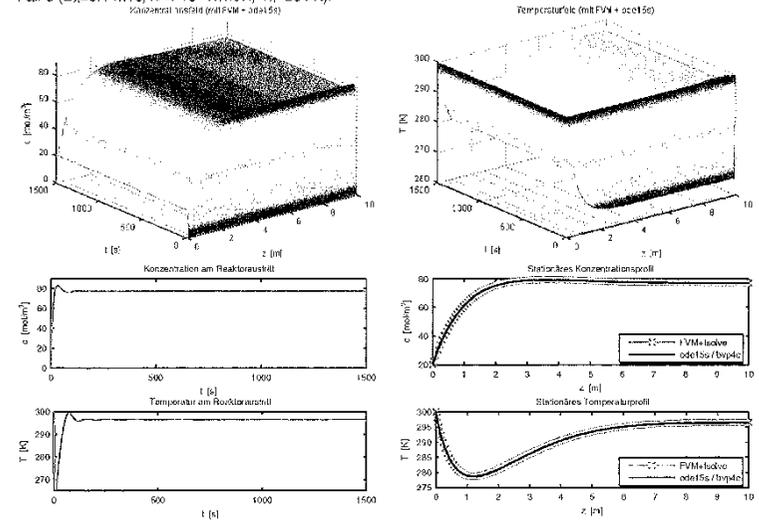
Fall 1 ( $D_A=0, A=0, T_H=254 \text{ K}$ ):



Fall 2 ( $D_A=0, A=0, T_H=255 \text{ K}$ ):



Fall 3 ( $D_A=0.1 \text{ m}^2/\text{s}, A=4 \cdot 10^6 \text{ W/m}^2\text{K}, T_H=254 \text{ K}$ ):



Fall 4 ( $D_A=0.1 \text{ m}^2/\text{s}, A=4 \cdot 10^6 \text{ W/m}^2\text{K}, T_H=255 \text{ K}$ ):

