

**Zur Problematik der Schätzung von Modellparametern
aus Versuchsdaten des Integralreaktors am Beispiel der
partiellen o-Xylol-Oxidation**



Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor-Ingenieur (Dr.-Ing.)

genehmigt durch die

Mathematisch-Naturwissenschaftlich-Technische Fakultät
(*Ingenieurwissenschaftlicher Bereich*)
der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg

von **Herrn Dipl.-Ing. Thomas Hennig**

geb. am: **18.11.1966**

in: **Leipzig**

Dekan der Fakultät: *Prof. Dr. rer. nat. habil. L. Staiger*

Gutachter:

1. **Prof. Dr.-Ing. R. Adler** (*MLU Halle-Wittenberg*)
2. **Prof. Dr. Dr. h. c. F. Keil** (*TU Hamburg-Harburg*)
3. **Prof. Dr.-Ing. habil. B. Platzer** (*TU Chemnitz*)

Halle/S., den 11. Februar 2004

urn:nbn:de:gbv:3-000006360

[<http://nbn-resolving.de/urn/resolver.pl?urn=nbn%3Ade%3A3Agbv%3A3-000006360>]

Vorwort

Die vorliegende Dissertation entstand während meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter an der Professur Reaktionstechnik des Instituts für Verfahrenstechnik der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg.

Zu besonderem Dank bin ich Herrn *Prof. Dr.-Ing. R. Adler* für die Idee zu dieser Arbeit und die umfassende fachliche Betreuung verpflichtet.

Mein Dank gilt weiterhin Herrn *Dipl.-Ing. Aleksander Grah* für die hervorragende Zusammenarbeit bei der Anwendung und Weiterentwicklung des Programmsystems PARAZI und die stets fruchtbaren Diskussionen über mathematische Probleme und numerische Algorithmen. In diesem Zusammenhang bedanke ich mich auch bei den Mitarbeitern des ZIB, stellvertretend Herrn *Dr. Ulrich Nowak* und Herrn *Prof. Dr. Jens Lang*.

Für die Unterstützung bei der Einarbeitung und der Verwendung des Programmsystems PARAZI, vor allem bei Fragen spezieller FORTRAN-Probleme und -algorithmen möchte ich mich ganz herzlich bei meinem Kollegen, Herrn *Dr.-Ing. Manfred Schreier*, bedanken.

An dieser Stelle möchte ich mich auch für die Hilfestellung beim Aufbau und Betrieb der Versuchsanlage, vor allem die Bereitschaft des Überwachens der Anlage in den Nachtstunden, bei meinem Kollegen, Herrn *Dipl.-Phys. Sven Schlenker*, bedanken.

Auch meiner Kollegin, Frau *Dr.-Ing. Barbara Hesselbarth*, möchte ich auf diesem Wege für die ständige Hilfsbereitschaft bei theoretischen und praktischen Problemen, die im Zusammenhang mit der Analyse der Gasproben und der zugehörigen Analysetechnik stehen, herzlich danken.

Ebenfalls bedanken möchte ich mich bei Herrn *Dipl.-Ing. Sven Hamann* für die sehr hilfreiche Unterstützung bei der Installation und Wartung der PLS-Soft- und Hardware. Vor allem die Hardware in Form der Anbindung verschiedenartiger peripherer Geräte der Versuchsanlage an das PLS bereitete uns beiden oft Kopfzerbrechen.

Schließlich und endlich gebührt mein innigster Dank meiner lieben Frau *Mandy* und meiner Tochter *Marie Iris-Rose* für die unendliche Geduld und das Verständnis, dass diese Arbeit, vor allem in ihrer Endphase, viel Zeit gekostet hat und deshalb der Ehemann und Vater nicht immer Zeit für die Familie übrig hatte.

Meiner Tochter Marie Iris-Rose Hennig.

Es irrt der Mensch, solange er strebt.

Zwar weiß ich viel, doch möcht' ich alles wissen.

Faust I

J. W. v. Goethe (1749-1832)

Inhaltsverzeichnis

	Seite
Symbolverzeichnis.....	1
1 Einleitung und Motivation.....	6
2 Stand des Wissens, Defizite, Modelle.....	7
2.1 Experiment.....	7
2.1.1 Versuchsreaktoren.....	7
2.1.2 Reaktionsführung.....	9
2.2 Modell und Numerik.....	11
2.2.1 Mathematisches Modell.....	11
2.2.2 Reaktionskinetisches Modell.....	15
2.2.3 Numerische Lösungsmethoden und Parameterschätzung.....	20
3 Versuchsanlage.....	24
3.1 Aufbau der Versuchsanlage.....	24
3.1.1 Reaktorsegmente.....	26
3.1.2 Zusätzliche Anlagenteile.....	28
3.1.3 Wärmeträgerkreisläufe.....	28
3.1.4 Temperaturmessung und Gasanalyse.....	30
3.1.5 Strukturierung mittels a-priori-Modell.....	31
3.2 Sicherheit der Anlage.....	35
4 Versuchsplanung und –durchführung.....	37
4.1 Theoretische Überlegungen.....	37
4.2 Messfahrten.....	37
4.2.1 Messfahrt 1 – Niedriger Durchsatz.....	38
4.2.2 Messfahrt 2 – Mittlerer Durchsatz.....	42
4.2.3 Messfahrt 3 – Hoher Durchsatz.....	45

4.2.4	Aktivitätsversuche.....	48
4.2.5	Wärmeübertragungsversuch 1.....	49
4.2.6	Wärmeübertragungsversuch 2.....	51
4.2.7	Auswertung der Wärmeübertragungsversuche.....	52
4.3	Probleme beim Versuchsbetrieb.....	53
5	Charakterisierung und Aufbereitung der Messdaten.....	55
5.1	Erfassen der Messwerte.....	55
5.1.1	Aufzeichnung der Temperaturmesswerte.....	56
5.1.2	Ermittlung der Konzentrationsmesswerte.....	58
5.2	Aufbereitung und Verdichtung der Messwertsätze.....	60
6	Schätzung von wärmetechnischen und reaktionskinetischen Parametern.....	62
6.1	Kurzbeschreibung der Anwendung des Software-Pakets zur Simulation und Parameterschätzung.....	62
6.2	Approximationsgüte der Literaturmodelle ohne Parameteranpassung.....	69
6.3	Parameterschätzung.....	80
6.4	Vorausberechnung über die Katalysatoraktivität.....	87
6.5	Ergebnisanalyse und Ausblick.....	88
7	Zusammenfassung.....	94
8	Summary.....	95
	Literaturverzeichnis.....	96
Anhang 1	Messstellenverteilung der Messzellen.....	A- 1
Anhang 2	Stoffwerte der Komponenten und Ermittlung der Transportparameter.....	A-10
Anhang 3	Ausgewählte Schaltungen des Prozessleitsystems.....	A-26
Anhang 4	Beschreibung der Analyse-Auswertung.....	A-32

Eidesstattliche Erklärung

Lebenslauf

Symbolverzeichnis

		Dimension
<u>Große Symbole</u>		
A, B, C, D, E	Koeffizienten zur Stoffwertberechnung	[-]
A_{Peak}	Peakfläche im Chromatogramm	[-]
D	Dispersionskoeffizient	$[\text{m}^2/\text{s}]$
D^{M}	molekularer Diffusionskoeffizient	$[\text{m}^2/\text{s}]$
$E_{\text{A},j}$	Aktivierungsenergie der Reaktion j	[kJ/kmol], [kcal/kmol]
$E_{\text{A},j}^*$	modifizierte Aktivierungsenergie d. Reaktion j	[K]
G	Massenstromdichte	$[\text{kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})]$
G32	Massenstromdichte bei Nenndurchmesser 32 mm	$[\text{kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})]$
G51	Massenstromdichte bei Nenndurchmesser 51 mm	$[\text{kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})]$
G80	Massenstromdichte bei Nenndurchmesser 80 mm	$[\text{kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})]$
ΔH_i	Bildungsenthalpie der Komponente i	[kJ/kmol]
$K_{\alpha,A}$	Koeffizient zur Ermittlung des strömungsunabhängigen Anteils der Wand-NUSSELT-Zahl	
$K_{\lambda,r,A}$	Koeffizient zur Ermittlung des strömungsunabhängigen Anteils der effektiven radialen Wärmeleitfähigkeit	
$K_{\lambda,r,B}$	Koeffizient zur Ermittlung des strömungsabhängigen Anteils der effektiven radialen Wärmeleitfähigkeit	
$K_{\lambda,z,A}$	Koeffizient zur Ermittlung des strömungsunabhängigen Anteils der effektiven axialen Wärmeleitfähigkeit	
$K_{\lambda,z,B}$	Koeffizient zur Ermittlung des strömungsabhängigen Anteils der effektiven axialen Wärmeleitfähigkeit	
K_r	Reziprokwert von $K_{\lambda,r,B}$	
$K_{r,\infty}$	Koeffizient zur Berechnung von $K_{\lambda,r,B}$, partikelformabhängig	
L	Gesamtzahl der aktiven Zentren	
L_0	Gesamtzahl der aktiven Zentren im frischen Katalysatorzustand	
L_S	Gesamtzahl der desaktivierten aktiven Zentren im gealterten Zustand	
M	Molare Masse	[kg/kmol]
N	Hilfsgröße zur Berechnung der effektiven Wärmeleitfähigkeit	
R	Rohrradius	[m]
R	allg. Gaskonstante ($R = 8.314 \text{ kJ}/(\text{kmol} \cdot \text{K})$)	
R_i, R_k	Stoffänderungsgeschwindigkeit der Komponente i bzw. der bezogenen Komponente k	[kmol/(kg _{Kat} * h)]

T	Temperatur	[K]
U^A	Ausbeute eines Produktes	[-] bzw. [%]
U^U	Umsatz eines Eduktes	[-] bzw. [%]
\dot{V}	Volumenstrom	[Liter/h] oder [ml/h]

Kleine Symbole

a	Koeffizient zur Berechnung der kinematischen Viskosität	
a	Aktivität des Katalysators	[-]
c_p	spezifische Wärmekapazität	[kJ/(kg*K)]; [J/(kmol*K)]
D	Rohrdurchmesser	[m]
d	Partikeldurchmesser	[m]
da	Außendurchmesser	[m]
di	Innendurchmesser	[m]
f	Hilfsfaktor zur Ermittlung der Molanteile im Chromatogramm	
g	Massenanteil	[-] bzw. [Massen-%]
h	Länge des Katalysatorpartikels	[m]
k_j	Reaktionsgeschwindigkeitskonstante der Reaktion j	[kmol/(kg _{Kat} *h*at ²)]
$k_{\infty,j}$	Stoßfaktor der Reaktion j	[kmol/(kg _{Kat} *h*at ²)]
m	Masse	[kg]
n	Stoffmenge	[kmol]
\dot{n}	Molenstrom	[kmol/h]
p	Systemdruck	[kPa]
p_i	Partialdruck der Komponente i	[at]
r	Funktionaldeterminante bei der Transformation von kartesischen in Zylinderkoordinaten	
r_i	charakteristische Radiuskoordinate	
r_j	Reaktionsgeschwindigkeit der Reaktion j	[kmol/(kg _{Kat} *h)]
r, z, ϕ	räumliche Zylinderkoordinaten	
v	Diffusionsvolumina einfacher Moleküle und struktureller Inkremente	
w	Strömungsgeschwindigkeit	[m/s]
w^0	Strömungsgeschwindigkeit, auf Leerrohr bezogen	[m/s]
x	Molanteil	[-] bzw. [Mol.-%]
x, y, z	räumliche kartesische Koordinaten	

Griechische Symbole

α	Wärmeübergangskoeffizient	[W/(m ² *K)]
γ	Akkommodationskoeffizient	[-]
$\Delta\psi_1$	Hilfsgröße zur Berechnung von $K_{r,\infty}$	
ε	Porosität der Schüttung	[-]
ξ	modifizierte freie Weglänge der Moleküle	[m]
η	Dynamische Viskosität	[Pa*s]
λ	Wärmeleitfähigkeitskoeffizient	[W/(m*K)]
ν	kinematische Viskosität	[m ² /s]
ρ	Dichte	[kg/m ³]
ρ_s^p	Schüttdichte der Partikel im Festbett	[kg _{Kat} /m ³]
σ	Strahlungskoeffizient des schwarzen Körpers ($\sigma = 5,67E-08 \text{ W}/(\text{m}^2\text{K}^4)$)	
ϕ	Volumenanteil	[-] bzw. [Vol.-%]
ϕ	Abflachungskoeffizient bei der Berechnung der effektiven radialen bzw. axialen Wärmeleitfähigkeit	[-]
ϕ_{ik}	Hilfsfaktor zur Berechnung der dyn. Viskosität	[-]
ψ_1	Hilfsgröße zur Berechnung von $K_{r,\infty}$	

Indices oben

0	Größe am Reaktoreintritt
Eich	auf das Eichgemisch bezogen
G	Gasgemisch
GC	Gaschromatograph
N	Normgrößen, z.B. Normdichte, Normvolumenstrom
P	auf das Katalysatorpartikel bezogen
T	transponiert (bei Matrizen)

Indizes unten

a	außen (bei Partikeldurchmesser)
Akt	Aktivität
CO	Komponente Kohlenmonoxid
CO ₂	Komponente Kohlendioxid
Eintritt	Größe am Reaktoreintritt (z.B. Temperatur)
ges	gesamt
H ₂ O	Komponente Wasser
i	auf Komponente i bezogen
i	innen (bei Partikeldurchmesser)
j	auf Komponente j bezogen
k	auf Bezugskomponente k bezogen
K	Temperiermittel, Wärmeträger
Kat	Katalysator
Luft	Komponente Luft
MF1	Messfahrt Nr. 1
O ₂	Komponente Sauerstoff
oTA	Komponente o-Toluylaldehyd
oTS	Komponente o-Toluylsäure
oX	Komponente o-Xylol
ox	Oxidationsschicht
Öl	auf den Wärmeträger bezogen
Pht	Komponente Phtalid
PSA	Komponente PSA
r	radiale Koordinate
S	Strahlung
W	Wand
z	axiale Koordinate

Überstrichene Größen

- nach der Zusammensetzung des Gasgemisches gemittelte Werte

Dimensionslose Kenngrößen

Nu	NUSSELT-Zahl; Verhältnis von Wärmeübergang zu Wärmeleitung
Pe	PECLET-Zahl ($Pe = Re * Pr$)
Pr	PRANDTL-Zahl; Verhältnis von innerer Reibung zum Wärmeleitstrom

Re	REYNOLDS-Zahl; Verhältnis von Trägheitskraft zu Reibung
Sc	SCHMIDT-Zahl; Verhältnis von innerer Reibung zum Diffusionsstrom

Sonstiges

ADD	Element des PLS, Addition zweier Werte
AND	Element des PLS, BOOLE'scher Operator, UND-Verknüpfung
AO	Element des PLS, Analog-Output-Baustein
CMPR	Element des PLS, Vergleich zweier Zahlenwerte (<i>compare</i>)
DDE	Dynamischer Datenaustausch (d ynamic d ata e xchange)
DIV	Element des PLS, Division zweier Werte
DKR	Differential-Kreislauf-Reaktor
FID	Flammen-Ionisations-Detektor
MFC1 ... MFC5	Massenstromregler Nr. 1 bis 5 (m ass f low c ontroller; interne Bezeichnung)
MMA	Element des PLS, Min-Max-Average-Element, Multioptionselement
MUL	Element des PLS, Multiplikation zweier Werte
MZ	Messzelle
NE	Nennerterm
NOT	Element des PLS, BOOLE'scher Operator, Negator
NTRS	Nicht temperiertes Reaktorsegment
OR	Element des PLS, BOOLE'scher Operator, ODER-Verknüpfung
o-TA	o-Toluylaldehyd
PID	Element des PLS, PID-Regelkreis-Element
PLS	Prozessleitsystem
PSA	Phthalsäureanhydrid
PV	Istwert der Messstelle am PLS (p oint v iew)
RDIG	Element des PLS, digitales binäres Leseregister
RREG	Element des PLS, Leseregister für analoge Werte
SP	Sollwert der Messstelle am PLS (s et p oint)
SW	Element des PLS, Schalter (switch)
TH1 ... TH5	Thermostat Nr. 1 bis 5 (interne Bezeichnung)
TRS	Temperiertes Reaktorsegment
VRSZ	Vermischungsreaktorsegment mit Zwischeneinspeisung
WDIG	Element des PLS, digitales binäres Schreibregister
ZE1	Zwischeneinspeisung Nr. 1
ZE2	Zwischeneinspeisung Nr. 2

1 Einleitung und Motivation

Gegenstand der vorliegenden Arbeit ist die Identifikation unsicherer Parameter in quasihomogenen Modellen des festbettkatalytischen Rohrreaktors. Dazu ist der Integralversuchsreaktor mit *nicht-isothermer* Betriebsweise im kleintechnischen Maßstab zur Messdatengewinnung besonders geeignet, weil er den Zugriff auf die in der Regel am meisten unsicheren reaktionskinetischen und wärmetechnischen Parameter der realen Katalysatorschicht unter industrieähnlichen Bedingungen gestattet.

Bekannt und vielfach angewendet ist der durchmesserkonstante Integralreaktor, dessen Messdaten aber nur einen beschränkten Informationsgehalt aufweisen. Zur Informationsmaximierung wurde deshalb von ADLER et. al. /1 - 4/ ein sog. Kombinationsreaktor vorgeschlagen, bei dem durch einen modularen Aufbau die Hintereinanderschaltung von funktions- und geometrieunterschiedlichen Segmenten mit ebenfalls unterschiedlich bestückten Messsonden in *einer Aufbauvariante* realisierbar ist. Dieses Konzept wird hier erstmalig experimentell umgesetzt. Dazu war es erforderlich, durch Vorstudien mit einem a-priori-Reaktormodell eine günstige Strukturierung der Reaktorsegmente und Messsonden vorzunehmen.

Als Modellreaktion wurde die bereits mehrfach untersuchte heterogen-gaskatalytische partielle Oxidation von o-Xylol gewählt. Sie verläuft komplex, stark exotherm, polytrop, bei höheren Temperaturen und stellt demzufolge – insbesondere auch wegen der schwierig zu lösenden Online-Analytik – sehr hohe Anforderungen an das Experiment und die Reaktormodellierung.

Zur Auswertung der gewonnenen Messdaten (numerische Lösung der Reaktormodelle, Lösung der komplexen Parameterschätzprobleme) kommt eine in Zusammenarbeit zwischen dem Konrad-Zuse-Zentrum für Informationstechnik Berlin (ZIB) und der Professur Reaktionstechnik der Universität Halle *neu entwickeltes*, modulares Programmsystem auch erstmalig zum Einsatz. Da die Qualität der Lösung von Parameterschätzproblemen nicht nur von einer effektiv arbeitenden numerischen Software abhängt, werden neben der Informationsmaximierung durch den strukturierten Integralversuchsreaktor auch *neue experimentelle Versuchsstrategien* konzipiert und erprobt, die die Entkopplung von Wärmetransport und chemischer Reaktion mit und ohne Berücksichtigung der Katalysatordeaktivierung ermöglichen. Dazu ist es nicht erforderlich, Veränderungen an der Versuchsanlage vorzunehmen.

Auf der Grundlage der hier erfolgten Untersuchungen sollen letztlich Defizite der Parameteridentifikation aufgezeigt und Lösungsmöglichkeiten für weiterführende Arbeiten vorgeschlagen werden.

2 Stand des Wissens, Defizite, Modelle

Die Fachliteratur zum Problemkreis der Messdatengewinnung und Auswertung von Integralreaktordaten ist außerordentlich umfangreich, weil es sich um ein grundlegendes und seit langem beforschtes Wissensgebiet der chemischen Reaktionstechnik handelt. Demzufolge und wegen des beschränkten Umfangs dieser Arbeit werden nachfolgend nur die Arbeiten zitiert, die zum Verständnis und zur Einordnung der eigenen Vorgehensweise notwendig sind.

2.1 Experiment

2.1.1 Versuchsreaktoren

Zur Messwerterfassung in Versuchsreaktoren für die Reaktormodellierung bzw. Reaktionskinetik werden gradientenfreie oder Differential-Kreislauf-Reaktoren und gradientenbehaftete oder Integralreaktoren verwendet. Diese Arbeit beschränkt sich auf die Integralreaktoren.

Die ersten wissenschaftlichen Untersuchungen auf dem Gebiet der heterogenen Gaskatalyse in Integralreaktoren erfolgten am „isothermen“ Einzelrohrreaktor. Dieser hatte über die gesamte Reaktorlänge einen einheitlichen Durchmesser, der beispielsweise entsprechend der gebräuchlichsten Rohrdurchmesser von Rohrbündelreaktoren im Produktionsmaßstab gewählt wurde. Die Messwerte für Temperatur und/oder Gaszusammensetzungen wurden zumeist nur am Anfang und am Ende, nach Austritt des Gases aus der Schüttung, erfasst. Damit fehlten die Informationen über den radialen und axialen Verlauf innerhalb der Schüttung. Außerdem erhält man für einen gewählten Gasdurchsatz im stationären Zustand auch nur einen auswertbaren Messzustand, in der Regel unter Beschränkung auf relativ hohe Umsätze. Weiterhin sind der Wärmetransport und die chemische Reaktion nicht separat modellierbar.

Eine Verbesserung stellten Versuchsreaktoren dar, bei denen man axiale Temperaturprofile vermessen konnte. Dazu wurden Thermoelemente in einem Schutzrohr, das sich in der Zentralzone der Schüttung befand, axial beweglich angeordnet, so dass an unterschiedlichen axialen Positionen die Temperaturen erfasst werden können. Diese Vorgehensweise führt zu Messwertverfälschungen, weil durch das Schutzrohr die Anordnung der Katalysatorpartikel am Ort der höchsten Intensität der Reaktion gestört wird und durch die Wärmeleitung bzw. freie Konvektion im Schutzrohr keine ortsgenaue Temperaturmessung möglich ist. Außerdem hat man keine Informationen über die radialen Profile bzw. örtlichen Konzentrationsmesswerte. Dieser Nachteil konnte bezüglich axialer Konzentrationsprofile durch den sog. *Zapfstellenreaktor* teilweise behoben werden, der in vielfältigen Varianten in

den letzten Jahren und auch noch heute eingesetzt wird. Eine ortsgenaue Zuordnung der Konzentrationsmesswerte ist bei dieser konstruktiven Lösung allerdings auch nicht möglich.

Im Jahre 1978 stellte FIAND /5/ erstmalig einen modularen Versuchsreaktor vor, der aus Einzelsegmenten mit konstantem Innendurchmesser und dazwischen montierten Messzellen zur Temperatur- oder Konzentrationserfassung besteht. Damit konnte sowohl die Ermittlung der radialen als auch der axialen Profile innerhalb einer Messzelle über die Gesamtlänge des Reaktors hinweg realisiert werden. Allerdings sind bei dieser Anordnung keine Messungen direkt in der Katalysatorschüttung möglich, weil unter Beschränkung auf die Position der Messzelle in einer Wabenstruktur aus Asbestmaterial lediglich der Reaktionszustand *nach* dem Schüttungsabschnitt mit den daraus resultierenden Verfälschungen (z.B. Wärmeleitung, Flanscheinflüsse, Dispersion) „eingefangen“ wird.

In den 80er Jahren des vergangenen Jahrhunderts wurde ein Baukastensystem gradientenbehafteter Versuchsreaktoren /1 - 4/ vorgestellt. Damit konnten erstmalig mehrere Rohrdurchmesser in einem Versuchsreaktor integriert werden, so dass mehrere Strömungsgeschwindigkeiten bzw. Reynolds-Zahlen innerhalb einer Versuchsfahrt auftreten. Außerdem kann man in jedem Einzelsegment die thermische Betriebsweise unterschiedlich in den Grenzfällen isotherm, adiabat und polytrop (bei unterschiedlichen Temperaturen des Wärmeträgers) wählen. Durch die Führung des Wärmeträgers in einer spiralförmigen Nut um den Katalysatorraum herum und durch die Flansche des jeweiligen Rohrsegments können verfälschende Einflüsse der Temperierung weitestgehend ausgeschaltet werden. Über sog. Vermischungssegmente ist eine Zwischeneinspeisung von Gaskomponenten mit unterschiedlicher Temperatur gegenüber dem Hauptgasstrom möglich. Mit Messzellen, die zwischen einzelnen Segmenten ähnlich wie bei FIAND angebracht sind, können Temperaturen und Konzentrationen direkt in der Schüttung des zugehörigen Segments gemessen werden. Dabei sind die Anordnung sowie die Anzahl der verschiedenen Messstellen einer Messzelle variabel.

Die Vorteile des Baukastensystems sind:

- Der Informationsgehalt der Messdaten wird für die Parameterschätzung maximiert.
- Es können auch bisher angewendete durchmesserkonstante Integralversuchsreaktoren strukturiert werden.
- Es ist möglich, sog. Kombinationsreaktoren zu strukturieren, die aus Segmenten verschiedener Rohrdurchmesser und thermischer Betriebsweisen bestehen.
- Axiale und radiale Temperatur- und Konzentrationsgradienten können sehr variabel, direkt innerhalb der Schüttung erfasst werden.
- Der Entwicklungs- und Erprobungsaufwand wird im Vergleich zu unikatigen Eigenentwicklungen reduziert.
- Durch die modulare Gestaltung besteht große Flexibilität hinsichtlich eventueller Umrüstungen auf andere Strukturen und Reaktionsabläufe.

Nachteilig ist, dass die Thermoelemente bzw. die Kapillarröhrchen zur Probenahme selbst zu einer Störung der Partikelanordnung in der Schüttung führen. Diese Störung wirkt um so größer, je kleiner der Rohrdurchmesser und je größer die Partikelabmessungen sind. Des Weiteren sind die Stellen der Zuführung der einzelnen Messsonden in die Messzelle kritisch, weil Dichtheitsprobleme auftreten. Die hohe Anzahl der Messsonden verschärft dieses Problem.

Thermisch verfälschend wirken die massiv ausgeführten Flansche auf den Reaktionsablauf in den Reaktorsegmenten. Diese Flansche haben gegenüber dem Rohr eine viel größere Masse. Während der Aufheizphase bzw. im instationären Betrieb des Reaktors kommt es daher zu einer nicht unwesentlichen zeitlichen Verzögerung der Erwärmung der Flansche. Dieser Effekt kann nur durch eine wirksame Isolierung vermindert werden.

Da das Baukastensystem eine unterschiedliche Temperierung zweier benachbarter Segmente ermöglicht, kommt es zum örtlichen Temperatenausgleich zwischen dem wärmeren und dem kälteren Segment. Der Wärmetransport wird dadurch begünstigt, dass einerseits, wie oben beschrieben, die Flansche einen Großteil der Wärmeenergie des Segmentes speichern und andererseits die Reaktorsegmente mittels Schraubenbolzen kraftschlüssig verbunden sind. Dieser Temperatenausgleich in Form eines zusätzlichen Wärmestromes kann zu signifikanten Messwertverfälschungen am Segmenteintritt führen.

Im experimentellen Teil dieser Arbeit wurde das Baukastensystem im Interesse der Verminderung von Messwertverfälschungen modifiziert. Der modulare Integralreaktor, mit dem die hier beschriebenen Messfahrten durchgeführt wurden, besteht aus den originalen Segmenten des Baukastensystems und neu entwickelten Messzellen, in denen die Messsonden nicht mehr einzeln abgedichtet werden mussten. Die Zwischeneinspeisungen werden zur Erzeugung von Unstetigkeiten im Interesse der Informationsmaximierung vor einzelnen Segmenten genutzt. Um den die Messwerte verfälschenden Flanscheinflüssen entgegenwirken zu können, wurden die Messebenen eines Segments aus dem Flanschbereich in den Katalysatorraum verlegt, wobei in der Katalysatorschüttung selbst keine Messsonden platziert und dadurch die originale Anordnung der Partikel nicht gestört wird. Zur Realisierung einer ungestörten Fluidodynamik erfolgt das Ausfüllen der Zwischenräume (vor und nach der Katalysatorschüttung sowie innerhalb der Messzellen) mit inerten Partikeln. Diese Anordnung vermindert die bekannten Einlaufstörungen.

2.1.2 Reaktionsführung

Analog zum überwiegend stationären Betrieb der Industriereaktoren betreibt man auch die herkömmlichen Integralversuchsreaktoren in der Regel stationär. Dadurch können stationäre und damit einfachere mathematische Modelle zur Auswertung verwendet werden. Dem gegenüber steht

die instationäre Betriebsweise. Diese kann einerseits sehr schnell, d.h. dynamisch, und andererseits langsam instationär erfolgen. Die dynamischen Methoden kommen vielfach in Analogie zur Zielsetzung bei Differential-Kreislauf-Reaktoren zur Messung von Adsorptions- und Dispersionskoeffizienten zum Einsatz. Zur Parameteridentifikation in quasihomogenen Modellen sind sie nicht geeignet, weil sich die Wärmekapazitäten und damit das Speichervermögen bei schnellen Zustandsänderungen in der Gas- und Katalysatorphase wesentlich unterscheiden und die daraus resultierenden Interphasengradienten nur durch die wesentlich komplizierteren heterogenen Reaktormodelle simuliert werden können. Instationäre, langsame Methoden erlangen in letzter Zeit zunehmend an Bedeutung, z.B. /6,7/. Sie beschränken sich bisher auf einfache Reaktionen in quasi adiabaten Integralreaktoren. Durch die spezielle instationäre Versuchsführung ist ein zusätzlicher Informationsgewinn gegeben. Ebenfalls als instationären, allerdings sehr langsamen Vorgang kann man die Desaktivierung des Katalysators im Festbett ansehen, der als unvermeidbarer Prozess mehr oder weniger stark simultan abläuft und dessen Einfluss auf die Messergebnisse bisher in der Regel vernachlässigt wird.

Bezüglich der thermischen Betriebsweise kann die isotherme, polytrope und adiabate Reaktionsführung gewählt werden. Die isotherme Betriebsweise im stationären Zustand kann man dann gewährleisten, wenn die Gasströme und das Temperiermittel so eingestellt werden, dass die Wärmemenge, die durch die Reaktion erzeugt (benötigt) wird, komplett durch das Temperiermittel aufgenommen (abgegeben) wird und innerhalb der Schüttung keine Temperaturgradienten existieren. Praktisch kann dieser Zustand bestenfalls näherungsweise bei ausgewählten Betriebsparametern realisiert werden, weil sich durch den unterschiedlich intensiven Reaktionsablauf in der Katalysatorschüttung unterschiedliche örtliche Temperaturgradienten ausbilden müssen. Diese sind in Abhängigkeit von den gewählten Betriebsparametern auch bei jeder Messfahrt unterschiedlich groß, was aber bei der Auswertung keine Berücksichtigung findet. Verschiedene Techniken, wie beispielsweise eine Katalysatorverdünnung, können Temperaturgradienten zwar verkleinern, führen aber zu anderen Verfälschungen (z.B. verstärkter Ablauf von Blindreaktionen).

Versuchsreaktoren in adiabater Betriebsweise müssen so betrieben werden, dass kein Verlust von Wärme aus dem Reaktor auftritt. Das bedeutet, dass der Einsatz von Temperiermitteln entfällt und der Reaktor in den meisten Fällen sehr gut isoliert sein muss. Je nach Charakteristik der Reaktion und Zusammensetzung der Reaktionspartner steigt die Temperatur auf die adiabate Höchsttemperatur an (bzw. fällt bei endothermen Reaktionen) und verbleibt hier im stationären Zustand. Bei adiabater betriebenen Versuchsreaktoren beschränkt man sich meist auf einfache Reaktionen, weil dann ein günstig auswertbarer Zusammenhang zwischen gemessenen axialen Temperaturprofilen und berechneten, zugeordneten Konzentrationsprofilen unter Berücksichtigung stöchiometrischer Zusammenhänge besteht. Nachteilig ist neben der Einschränkung auf einfache Reaktionsabläufe die Tatsache, dass sich streng adiabatische Verhältnisse bei Integralversuchsreaktoren, insbesondere im Labormaßstab, praktisch kaum realisieren lassen, d.h. dass radiale Temperaturgradienten auftreten. Diese werden bei der Auswertung in der Regel nicht berücksichtigt. Bei der Nutzung des Baukastensystems ist in den sog.

adiabaten Reaktorsegmenten die örtliche Temperatur- und Konzentrationsmessung deshalb vorgesehen.

Die realistische Betriebsweise festbettkatalytischer Integralreaktoren ist die polytrope Betriebsweise. Dabei sind im Versuchsreaktor axiale und radiale Temperaturprofile erwünscht oder werden sogar absichtlich verstärkt, um den Informationsgehalt der Messdaten zu erhöhen. Außerdem kann die überschüssige Wärme durch eine geeignete Temperierung aus dem Reaktorraum wahlweise abgeführt werden (bei endothermen Reaktionen wird zusätzliche Wärme zugeführt). Aus diesen Gründen wird diese Reaktionsführung hier favorisiert. Wegen des sehr hohen Auswertungsaufwandes solcher Versuche und der Unsicherheiten bei der Bestimmung der Modellparameter für den Stoff- und Wärmetransport wurden in der Vergangenheit Integralversuchsreaktoren kaum polytrop betrachtet.

Hinsichtlich der Vermeidung von Messwertverfälschungen besteht ein weiterer Mangel herkömmlicher Untersuchungen darin, dass Einlaufstörungen in die Katalysatorschüttung nicht berücksichtigt bzw. minimiert werden. Das kann sich insbesondere bei kurzen Integralversuchsreaktoren negativ auswirken. In der vorliegenden Arbeit wird dieser Mangel dadurch behoben, dass jeder Katalysatorzone eine inerte Partikelschüttung gleicher Geometrie vorgelagert und dadurch eine Homogenisierung der Strömungsverhältnisse erreicht wird. Zusätzlich werden die Einlaufverhältnisse vermessen und anstelle ungeprüfter, lediglich postulierter Randbedingungen bei der Parameterschätzung eingerechnet.

2.2 Modell und Numerik

2.2.1 Mathematisches Modell

Gegenwärtig wird die quasihomogene Reaktormodellierung im Vergleich zur heterogenen noch favorisiert. Die Gründe dafür findet man in /8/. Diese Betrachtungsweise ist deshalb auch die Auswertungsgrundlage dieser Arbeit.

Da der Versuchsreaktor als verwendeter Bilanzraum eine zylindrische Gestalt aufweist, bietet es sich an, das mathematische Modell in Zylinderkoordinaten zu formulieren. Die wegen der Transformation von räumlichen kartesischen in Zylinderkoordinaten /9/ entstehende Funktionaldeterminante \mathbf{r} wird im mathematischen Modell an entsprechender Stelle berücksichtigt.

Die Temperatur- und Konzentrationsprofile im Rohrreaktor werden näherungsweise als rotations-symmetrisch angesehen, d.h. es existieren nur vernachlässigbar kleine Unterschiede in Richtung der Winkelkoordinate. Diese allgemein übliche Voraussetzung ist allerdings, wie unsere Messungen zeigen, eine sehr grobe Näherung, die eine Isotropie der Katalysatorschüttung voraussetzt. Tatsächlich ist die Katalysatorschüttung aber durch die Kanalbildung und Randgängigkeit, insbesondere bei kleinen

Rohr-Partikel-Durchmesserverhältnissen, durch starke Anisotropien charakterisiert, die modellmäßig nicht erfasst werden können. Das vorliegende Modell kann demzufolge nur örtlich gemittelte Zustände beschreiben, was bei der späteren Auswertung der Messwerte zu berücksichtigen ist.

Auf Grund der Voraussetzung der Rotationssymmetrie entfallen somit alle ersten und höheren Ableitungen in Richtung der Winkelkoordinate und man erhält ein zweidimensionales Reaktormodell.

In den 70er und 80er Jahren des vergangenen Jahrhunderts verwendete man, bedingt durch begrenzte Rechenkapazitäten und geringe Leistungsfähigkeit der Computerhardware, vorwiegend eindimensionale Modelle zur numerischen Lösung von reaktionstechnischen Problemen /8/. Dabei vernachlässigte man im Vergleich zum zweidimensionalen Modell noch zusätzlich die radialen Abhängigkeiten. Die Lösung wurde, als verbesserte Variante des klassischen eindimensionalen Modells, für eine charakteristische Radiuskoordinate ($0 < r_i < R$) erstellt. Andere interessierende Zustände konnten über die Vorgaben *parabolischer Verlauf der Temperatur über den Radius und konstante Konzentration* ermittelt werden.

Je nachdem, ob die Temperatur- und Konzentrationsverläufe nur im stationären Zustand oder in zeitlicher Abhängigkeit von Interesse sind, wird ein stationäres oder ein instationäres Modell gewählt. Das stationäre Modell geht dabei aus dem instationären Modell hervor, indem man die zeitlichen Ableitungen der Bilanzgleichung zu Null setzt.

Das hier gewählte mathematische Modell ist ein instationäres, zweidimensionales, quasihomogenes Rohrreaktormodell mit axialer *und* radialer Wärmeleitung bzw. Dispersion, das in dieser Komplexität für die Auswertung von Integralreaktordaten noch nicht angewendet wurde. Dabei sind die entsprechenden Stoffbilanzen für die Massenanteile der Komponenten g_i beschrieben. Die in der Verfahrenstechnik anschaulicheren Größen Umsatz und Ausbeute können anschließend mit den Ergebnissen der Massenanteile bestimmt werden. Ihre direkte Verwendung als abhängige Variable in den Stoffbilanzen ist bei instationären Modellen nicht möglich, weil dadurch im Anfahrzustand Definitionsprobleme auftreten (z.B. Nennerterm bei Umsatzdefinition bei $t=0$ ebenfalls Null).

Energiebilanz:

$$\left[\overline{\rho c_p} \varepsilon + \rho^p c_p^p (1-\varepsilon) \right] \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left(\lambda_z \frac{\partial T}{\partial z} \right) + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \lambda_r \frac{\partial T}{\partial r} \right) - \overline{\rho c_p} w^0 \frac{\partial T}{\partial z} + a \rho_s^p \sum_j \Delta H_i R_i \quad (2-01)$$

Stoffbilanz der Komponente i:

$$\frac{\partial g_i}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left(D_z \frac{\partial g_i}{\partial z} \right) + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r D_r \frac{\partial g_i}{\partial r} \right) - w^0 \frac{\partial g_i}{\partial z} + a \rho_s^p \frac{M_i}{\rho} R_i \quad (2-02)$$

Anfangsbedingungen:

$$t = 0: \quad T(r, z, 0) = T^0(r, z) \quad g_i(r, z, 0) = g_i^0(r, z) \quad (2-03)$$

Randbedingungen:

$$r = 0: \quad \frac{\partial T(0, z, t)}{\partial r} = 0 \quad \frac{\partial g_i(0, z, t)}{\partial r} = 0 \quad (2-04)$$

$$r = R: \quad \lambda_r \frac{\partial T(R, z, t)}{\partial r} = -\alpha_w [T(R, z, t) - T_K(z, t)] \quad \text{oder} \\ T(R, z, t) \text{ aus Messwerten} \quad (2-05)$$

$$\frac{\partial g_i(R, z, t)}{\partial r} = 0 \quad (\text{stoffdichter Abschluss an der Wand}) \quad (2-06)$$

$$z = 0: \quad \lambda_z \frac{\partial T(r, 0, t)}{\partial z} = \overline{\rho c_p} w^0 [T(r, 0, t) - T_0(r, t)] \quad \text{oder} \\ T(r, 0, t) \text{ aus Messwerten} \quad (2-07)$$

$$D_z \frac{\partial g_i(r, 0, t)}{\partial z} = w^0 [g_i(r, 0, t) - g_{i,0}(r, t)] \quad \text{oder} \\ g_i(r, 0, t) \text{ aus Messwerten} \quad (2-08)$$

$$z = L: \quad \frac{\partial^2 T(r, L, t)}{\partial z^2} = 0 \quad \frac{\partial^2 g_i(r, L, t)}{\partial z^2} = 0 \quad (2-09)$$

Der Koeffizient a in den Gln. 2-01 und 2-02 stellt ein Maß für die Aktivität des Katalysators dar. Ausgehend von der Annahme, dass die Katalysatoraktivität bei heterogen-gaskatalytischen Reaktionen direkt proportional der verfügbaren Anzahl der aktiven Zentren im Katalysator ist, sind verschiedene Mechanismen der Desaktivierung bekannt. Gl. 2-10 definiert die Katalysatoraktivität aus der Anzahl der aktiven Zentren (L – Gesamtzahl der aktiven Zentren; L_0 – Gesamtzahl der aktiven Zentren im frischen Katalysatorzustand; L_S – Gesamtzahl der desaktivierten aktiven Zentren im gealterten Zustand).

$$a \equiv \frac{L}{L_0} = \frac{L_0 - L_S}{L_0} \quad (2-10)$$

Es führen vielfältige Einflussgrößen zur Katalysatordeaktivierung, z.B.:

- Verflüchtigung der Aktivkomponente vom Katalysatorträger (z.B. Austrag durch Gasstrom)
- Ablagerung von Produkten bzw. Begleitstoffen der Reaktanden auf den aktiven Zentren
- Irreversible Adsorption vergiftender Komponenten an den aktiven Zentren
- Physikalische Veränderungen des Katalysators durch Rekristallisations- und Sintervorgänge
- Zupolymerisation oder Verklebung der Poren bei Abstellen (Erkaltung) des Reaktors.

Einige wichtige Mechanismen der Desaktivierung von aktiven Zentren sind z.B.:

- Desaktivierung als Parallelreaktion oder als Folgereaktion zur chemischen Oberflächenreaktion
- Desaktivierung als unabhängige Reaktion neben der chem. Oberflächenreaktion, z.B. durch Katalysatorgifte
- Verflüchtigung aktiver Zentren durch Verdampfung oder Sublimation
- Verflüchtigung aktiver Zentren mit vorgelagerter Adsorption
- Kombination mehrerer Mechanismen, z.B. Verflüchtigung und Vergiftung

Der Aktivitätsfaktor \mathbf{a} wird im Ansatz der reaktionsspezifischen Desaktivierung (s. Gl. 2-11) verwendet. Dabei wird unter Berücksichtigung der Reaktionsgeschwindigkeit für den frischen Katalysatorzustand $\mathbf{r}_j(\mathbf{0})$ die effektive Stoffänderungsgeschwindigkeit zum aktuellen Zeitpunkt $\mathbf{R}_i(\mathbf{t})$ beschrieben.

$$\mathbf{R}_i(\mathbf{t}) = \sum_j \mathbf{v}_{ij} \mathbf{a}_j \mathbf{r}_j(\mathbf{0}) \quad (2-11)$$

Eine weitere, durchaus sinnvolle Annahme ist die Unabhängigkeit der Katalysatoraktivität von der Reaktion (s. Gl. 2-12). Damit kommt es zu einer Separabilität von Desaktivierung und chemischer Kinetik am frischen Katalysator.

$$\mathbf{R}_i(\mathbf{t}) = \mathbf{a} \sum_j \mathbf{v}_{ij} \mathbf{r}_j(\mathbf{0}) = \mathbf{a} \mathbf{R}_i(\mathbf{0}) \quad (2-12)$$

Aus Gl. 2-12 lässt sich die Aktivität als Quotient der effektiven Stoffänderungsgeschwindigkeiten der Komponente \mathbf{i} des aktuellen Zeitpunkts \mathbf{t} im Vergleich zum frischen Katalysatorzustand formulieren:

$$\mathbf{a} = \frac{\mathbf{R}_i(\mathbf{t})}{\mathbf{R}_i(\mathbf{0})} \quad (2-12a)$$

Die Vereinfachungen, denen Gln. 2-12 und 2-12a zugrunde liegen, gelten nur bei gleichbleibenden Reaktionsbedingungen.

Eine weitere Vereinfachung bildet die Annahme einer komponentenunabhängigen Desaktivierung. Dabei lässt sich \mathbf{a} durch eine Bezugskomponente \mathbf{k} bestimmen und ist für die anderen Komponenten gleich groß (s. Gl. 2-13).

$$\mathbf{a} \equiv \frac{\mathbf{R}_k(\mathbf{t})}{\mathbf{R}_k(\mathbf{0})} \quad (2-13)$$

Der Vorteil der Verwendung dieser doch sehr weit gehenden Annahmen besteht darin, dass für die Parameterschätzung nur ein Parameter in den Bilanzgleichungen zu bestimmen ist, wenn die örtliche Abhängigkeit der Katalysatordeaktivierung Berücksichtigung findet.

Die Notwendigkeit, die veränderliche Aktivität zu berücksichtigen, ergibt sich weniger aus der Desaktivierung innerhalb einer Messfahrt (ca. 1-1½ Wochen), sondern mehr aus den zwischen den einzelnen Messfahrten liegenden Zeitabschnitten, die sich auf Grund notwendiger Umbauten und damit verbundener Abstellung der Versuchsanlage erforderlich machten. Die erläuterte Methodik der Einbeziehung der Katalysatordeaktivierung wird erstmalig vorgeschlagen und angewendet.

Aus dem mathematischen Modell (Gln. 2-01 bis 2-09) ist ersichtlich, dass zur rechentechnischen Umsetzung die Messwerte für die Temperatur und die Massenanteile der Komponenten als Randbedingungen verwendet werden können. Alternativ dazu wird auch mit den herkömmlichen, aber umstrittenen sog. DANCKWERTS'schen Randbedingungen /10/ die Lösung des Modells berechnet.

Die in Gl. 2-05 enthaltene Temperatur des Wärmeträgers T_K erfordert im Allgemeinen eine gesonderte Energiebilanz des Wärmeträgers. Auf diese kann man verzichten, wenn die Messwerte des Wärmeträgers vorliegen.

Der örtliche und zeitliche Verlauf des Druckes der Gasphase innerhalb des Reaktors wird, wie bereits erwähnt, nicht als Impulsbilanz mit gelöst. Daher muss eine sinnvolle Druckabhängigkeit (allein schon wegen der Verwendung von Partialdrücken im kinetischen Ansatz, s. Abschn. 2.2.2) vorgegeben werden. Die in der Chemischen Industrie und der Verfahrenstechnik in diesem Zusammenhang üblicherweise verwendete Beziehung ist die ERGUN-Gleichung, die einen linearen Druckabfall bei konstantem Rohrdurchmesser beschreibt.

2.2.2 Reaktionskinetisches Modell

Für die ausgewählte Modellreaktion, die partielle Oxidation von o-Xylol zu Phthalsäureanhydrid (PSA), existieren in der Fachliteratur unterschiedlich komplexe Kinetikmodelle, die sich in formal-kinetische Potenzproduktansätze und theoretisch begründbare HOUGEN-WATSON- bzw. REDOX-Ansätze einteilen lassen. Im einfachsten Fall werden lediglich drei /11/, in komplizierten Modellen bis zu 27 Reaktionen /12/ berücksichtigt. Aus methodischen Gründen wurden für diese Arbeit zwei typische Vertreter einer einfachen und komplexen Kinetikmodellierung ausgewählt

Formalkinetisches Modell nach FROMENT:

Im Jahre 1967 postulierten FROMENT et. al. /11/ ein stark vereinfachtes Kinetikmodell (s. Abb. 2-01), welches zur Berechnung industrieller Reaktoren in den Folgejahren breite Anwendung fand. Er reduzierte den komplexen Ablauf auf drei wesentliche Komponenten – o-Xylol als Edukt, PSA als gewünschtes Zwischenprodukt und ein Gemisch überoxidiertes Produkte an CO und CO₂.

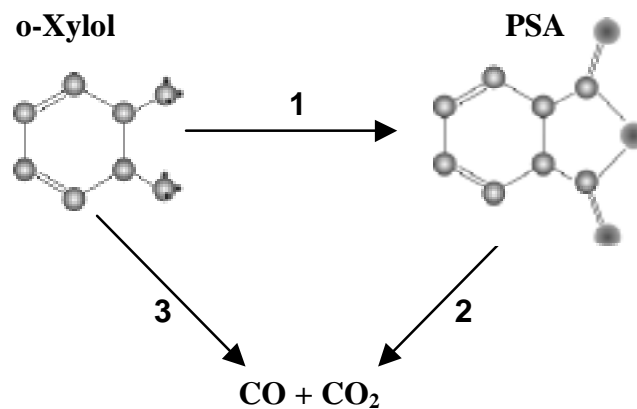


Abb. 2-01: Reaktionsschema für die o-Xylol-Oxidation von FROMENT /11/

Der zugehörige reaktionskinetische Ansatz für die Stoffänderungsgeschwindigkeiten ergibt sich aus:

$$R_{o\text{-Xylol}} = -(k_1 + k_3)p_{o\text{-Xylol}} p_{O_2} \quad (2-14)$$

$$R_{\text{PSA}} = k_1 p_{o\text{-Xylol}} p_{O_2} - k_2 p_{\text{PSA}} p_{O_2} \quad (2-15)$$

$$R_{\text{CO,CO}_2} = k_3 p_{o\text{-Xylol}} p_{O_2} + k_2 p_{\text{PSA}} p_{O_2} \quad (2-16)$$

mit p_i als Partialdruck der Komponente i und den Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten

$$k_j = k_{\infty,j} \cdot \exp\left\{-\frac{E_{A,j}}{1.98T}\right\} \quad (2-17)$$

mit $E_{A,j}$ in [kcal/kmol] und T in [K].

Die kinetischen Parameter wurden von FROMENT wie folgt angegeben (s. Tab. 2-01):

Tab. 2-01: Kinetische Parameter für die o-Xylol-Oxidation von FROMENT /11/

<i>Reaktion</i>	<i>Stoßfaktor [kmol/(kgKat*h*at²)]</i>	<i>Aktivierungsenergie [kcal/kmol]</i>
1	$k_{\infty,1} = \exp\{19.84\}$	$E_{A,1} = 27000$
2	$k_{\infty,2} = \exp\{20.86\}$	$E_{A,2} = 31400$
3	$k_{\infty,3} = \exp\{18.97\}$	$E_{A,3} = 28600$

Theoretisch begründbares Modell:

Als theoretisch begründbares Modell wurde das auf der Grundlage von Untersuchungen im Differential-Kreislauf-Reaktor von HERTWIG /13/ formulierte und von BÖTTGER /14/ auf der Grundlage von Integralreaktordaten weiterentwickelte und angepasste Modell ausgewählt. Die Auswahl erfolgte, weil diesem Modell die für Partialoxidationen bewährten REDOX-Mechanismen zugrunde liegen und die Verwendung von gradientenfreien und gradientenbehafteten Versuchsdaten zur Parameteridentifikation zu den am besten extrapolationsfähigen Kinetikmodellen führt. Außerdem sollte das theoretisch begründbare Kinetikmodell nicht zu viele anzupassende Parameter aufweisen, weil dadurch bekanntlich eine zuverlässige Schätzung der kinetischen Parameter aus Integralreaktordaten extrem erschwert wird.

Die Autoren gehen von der Annahme aus, dass o-Toluyaldehyd (o-TA) sowohl als Zwischenprodukt bei der Oxidation von o-Xylol zu PSA entsteht, als auch auf direktem Wege total oxidiert werden kann. Abb. 2-02 zeigt das resultierende Reaktionsschema.

Bei diesem REDOX-Mechanismus lagert sich der in der Prozessluft befindliche Sauerstoff an die freien aktiven Zentren des Katalysators an. Die einzelnen Reaktanden gehen dann mit den mit Sauerstoff besetzten aktiven Zentren in Reaktion, wobei zusätzlich zum Reaktionsprodukt jedes Mal ein aktives Zentrum wieder frei wird. Eine ausführliche Herleitung der Bilanzen der freien und der mit Sauerstoff dotierten aktiven Zentren findet sich in /14/. Der reaktionskinetische Ansatz der BÖTTGER-Kinetik kann unter Voraussetzung des Bodenstein-Prinzips (Bildungsgeschwindigkeit der aktiven Zentren ist gleich der Zerfallsgeschwindigkeit der aktiven Zentren) entsprechend Gln. 2-18 bis 2-20 angegeben werden.

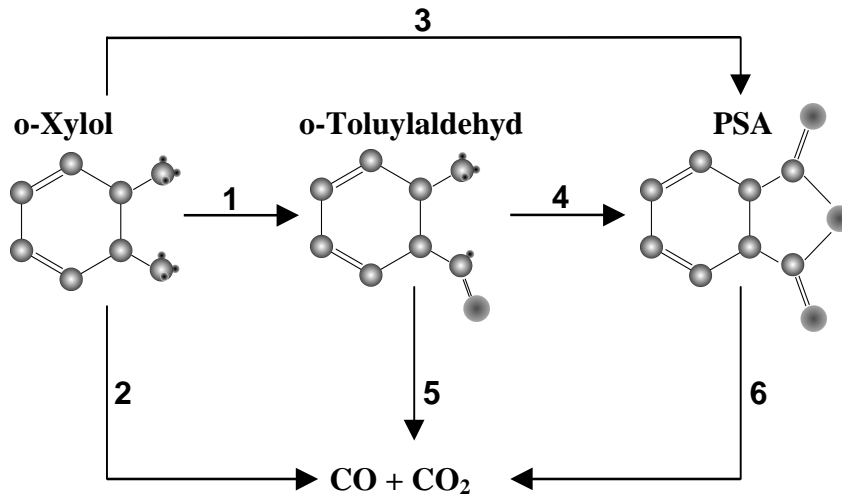


Abb. 2-02: Reaktionsschema für die o-Xylol-Oxidation von HERTWIG /13/ und BÖTTGER /14/

$$R_{o\text{-Xylol}} = \frac{-(k_1 + k_2 + k_3)p_{o\text{-Xylol}}}{NE} \quad (2-18)$$

$$R_{o\text{-TA}} = \frac{k_1 p_{o\text{-Xylol}} - (k_4 + k_5)p_{o\text{-TA}}}{NE} \quad (2-19)$$

$$R_{\text{PSA}} = \frac{k_3 p_{o\text{-Xylol}} + k_4 p_{o\text{-TA}} - k_6 p_{\text{PSA}}}{NE} \quad (2-20)$$

Unter der Voraussetzung eines gleichbleibenden Molzahlverhältnisses von CO zu CO₂ wird der von BÖTTGER ermittelte Wert

$$\frac{\dot{n}_{\text{CO}}}{\dot{n}_{\text{CO}_2}} = \frac{23}{77} \quad (2-21)$$

in das reaktionskinetische Modell übernommen. Damit und unter Berücksichtigung der Stöchiometrie ergeben sich die weiteren Stoffänderungsgeschwindigkeiten zu:

$$R_{\text{CO}} = \frac{8 \cdot 0.23 \cdot (k_2 p_{o\text{-Xylol}} + k_5 p_{o\text{-TA}} + k_6 p_{\text{PSA}})}{NE} \quad (2-22)$$

$$R_{\text{CO}_2} = \frac{8 \cdot 0.77 \cdot (k_2 p_{o\text{-Xylol}} + k_5 p_{o\text{-TA}} + k_6 p_{\text{PSA}})}{NE} \quad (2-23)$$

$$R_{\text{O}_2} = - \left\{ \frac{[k_1 + (0.23 \cdot 6.5 + 0.77 \cdot 10.5)k_2 + 3 \cdot k_3] p_{o\text{-Xylol}} + \dots}{NE} \right. \\ \left. \dots + \frac{[2 \cdot k_4 + (0.23 \cdot 5.5 + 0.77 \cdot 9.5)k_5] p_{o\text{-TA}} + [(0.23 \cdot 3.5 + 0.77 \cdot 7.5)k_6] p_{\text{PSA}}}{NE} \right\} \quad (2-24)$$

Der Nennerterm NE ergibt sich mit

$$NE = 1 + \frac{(k_1 + k_2 + k_3) \cdot x_{o\text{-Xylol}} + (k_4 + k_5) \cdot x_{o\text{-TA}} + k_6 \cdot x_{\text{PSA}}}{k_7 \cdot x_{\text{O}_2}} \quad (2-25)$$

Der Ansatz für die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten ist in diesem Modell

$$k_j = k_{\infty,j} \cdot \exp\left\{-\frac{E_{A,j}^*}{T}\right\} \quad (2-26)$$

wobei die 7. Reaktion dem Adsorptionsschritt des Sauerstoffs mit den aktiven Zentren entspricht.

Tabelle 2-02 beinhaltet die kinetischen Parameter Stoßfaktor und Aktivierungsenergie, die der Arbeit von BÖTTGER entnommen wurden. Die Aktivierungsenergie ist dabei eine modifizierte Größe, in der die Gaskonstante mit eingerechnet ist.

Tab. 2-02: Kinetische Parameter für die o-Xylol-Oxidation von BÖTTGER /14/

<i>Reaktion</i>	<i>Stoßfaktor [kmol/(kgKat*h*at)]</i>	<i>modifizierte Aktivierungsenergie [K]</i>
1	$k_{\infty,1} = \exp\{13.43\}$	$E_{A,1} = 9740$
2	$k_{\infty,2} = \exp\{20.83\}$	$E_{A,2} = 14500$
3	$k_{\infty,3} = \exp\{20.92\}$	$E_{A,3} = 13950$
4	$k_{\infty,4} = \exp\{3.89\}$	$E_{A,4} = 2602$
5	$k_{\infty,5} = \exp\{21.00\}$	$E_{A,5} = 16380$
6	$k_{\infty,6} = \exp\{10.43\}$	$E_{A,6} = 9610$
7	$k_{\infty,7} = \exp\{-0.42\}$	$E_{A,7} = 2537$

In der vorliegenden Arbeit werden diese beiden Kinetiken im mathematischen Modell wahlweise implementiert. Zur Parameteridentifikation wird versucht, die kinetischen Parameter anzupassen, wobei die hier aufgeführten Werte die Startwerte zur Parameterschätzung bilden. Die Vorgehensweise ist damit typisch für die Auswertung von Integralreaktordaten, bei der lediglich eine "Literaturkinetik" angepasst wird. Hierbei ist zu berücksichtigen, dass man ein komplettes, theoretisch begründbares kinetisches Modell zumindest für komplexe Reaktionsabläufe wegen der Vielzahl der simultan zu bestimmenden Parameter und den auftretenden Kreuzkorrelationen mit Integralreaktordaten nicht adäquat formulieren kann.

Für die Festbetschüttung wurden Füllkörper der Fa. Hoechst CeramTec verwendet. Diese Füllkörper bestehen im Grundkörper aus Magnesium-Silikat (Steatit) und haben Hohlzylindergestalt (s. Abb. 2-03). Es wurden sowohl unbeschichtete (inerte) als auch mit Vanadiumpentoxid V_2O_5 beschichtete Füllkörper (als Katalysator) für die Schüttung im Reaktorraum verwendet. Für die wärmetechnischen Untersuchungen kann man demzufolge von gleichen Wärmetransporteigenschaften

beider Schüttungen ausgehen. Die Abmessungen werden vom Hersteller mit $d_a = \text{ca. } 7 \text{ mm}$, $d_i = \text{ca. } 4 \text{ mm}$ und $h = \text{ca. } 7 \text{ mm}$ angegeben. Für weitere Eigenschaften, vor allem der Stoffwerte, wird auf den Anhang 02 verwiesen.

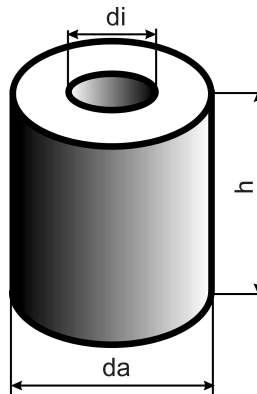


Abb. 2-03: Verwendete Partikel für Katalysator- und Inertschüttung
 d_i – Innendurchmesser
 d_a – Außendurchmesser
 h – Länge des Partikels

2.2.3 Numerische Lösungsmethoden und Parameterschätzung

Das formulierte quasihomogene Modell stellt sich mathematisch als System partieller Differentialgleichungen dar. Die Lösung bzw. die Integration dieses System ist analytisch nicht möglich, so dass mit Hilfe numerischer Algorithmen versucht werden muss, die Lösung möglichst genau anzunähern.

Die entscheidende Grundlage aller numerischen Verfahren ist, dass das zu berechnende Lösungsgebiet durch ein geeignetes räumliches Gitter beschrieben wird. Dabei ermittelt man die Lösung des Differentialgleichungssystems ausschließlich auf den Gitterpunkten. Je nach geforderter Genauigkeit und verfügbarer Rechenkapazität kann dieses Gitter mehrere räumliche Dimensionen aufweisen. Des weiteren ist es durchaus sinnvoll, die Gittergeometrie dem tatsächlich vorhandenen Lösungsgebiet (hier dem Rohrreaktor) anzupassen. Bei einem mathematischen Modell in Zylinderkoordinaten beispielsweise sollte das Gitter ebenfalls zylindrische Ausmaße aufweisen.

Die Anzahl der Gitterpunkte hat einerseits einen entscheidenden Einfluss auf die Rechengenauigkeit (je kleiner der Gitterabstand, desto genauer die Lösung), andererseits kann ein zu dichtes Gitter neben dem drastischen Anstieg von Rechenzeit auch zu numerischen Problemen führen.

In der Anfangszeit numerischer Lösungsmethoden wurden zumeist Gitter mit äquidistanten Gitterpunkten verwendet. Der Vorteil war die einfache Beschreibung des Gitters. Als entscheidender Nachteil trat allerdings neben der unzureichenden Approximationsgüte die Tatsache auf, dass auch

nach erfolgter numerischen Integration keine Informationen über den Bereich zwischen den Gitterpunkten vorlagen. In der Realität auftretende, extrem große Gradienten werden dadurch möglicherweise übersehen. Ein Ausweg war, das äquidistante Gitter zu verfeinern. Dem entgegen sprach allerdings wieder die Tatsache der begrenzten Rechenkapazität bzw. Leistungsfähigkeit der damaligen Computerhard- und -software.

Eine weitaus elegantere Variante ist die Verwendung adaptiver Gitter /15-19/. Dabei wird ein relativ grobes Startgitter vorgegeben, das im Laufe der Rechnung nach bestimmten Kriterien an bestimmten Stellen verfeinert werden kann. Den hinzuzufügenden Gitterpunkt setzt man üblicherweise genau auf die Hälfte des Abstandes der beiden bereits vorhandenen Nachbarpunkte. Sollte im weiteren Verlauf der Rechnung die Notwendigkeit der Gitterverfeinerung an dieser Stelle des Gitters nicht mehr bestehen, können die zusätzlich eingefügten Gitterpunkte auch wieder entfernt werden.

Hinsichtlich des Lösungsalgorithmus' lassen sich numerische Verfahren einerseits in Einschritt- und Mehrschrittverfahren und andererseits in explizite und implizite Verfahren unterteilen. Bei Einschrittverfahren wird zur Berechnung des Funktionswertes eines Gitterpunktes nur das Ergebnis der vergangenen Rechnung an diesem Punkt benötigt. Die Zwischenergebnisse weiter zurück liegender Berechnungen können verworfen werden. Bei Mehrschrittverfahren sind hingegen auch diese Informationen erforderlich. Das bedeutet, dass es bei Mehrschrittverfahren in der Regel mehr Rechenzeit zur Speicherung dieser zusätzlichen Werte bedarf. Erschwerend kommt außerdem hinzu, dass Mehrschrittverfahren besondere Startalgorithmen benötigen, auf die an dieser Stelle aber nicht näher eingegangen wird.

Lässt sich das mathematische Modell so umformen, dass einzelne, in einer bestimmten Reihenfolge lösbare Gleichungen entstehen, kann ein explizites Verfahren angewendet werden. Sind die Gleichungen des mathematischen Modells allerdings so miteinander verkoppelt, dass nur eine simultane Lösung des gesamten Systems möglich ist, muss ein implizites Verfahren zur Lösung gewählt werden, das gegenüber einem expliziten Verfahren zwar eine höhere Rechenzeit in Anspruch nimmt, allerdings auch die Konvergenz der Lösung entscheidend verbessert.

Das Differenzenverfahren ist die einfachste Methode, ein System von partiellen Differentialgleichungen zu approximieren. Dabei werden alle Differentialquotienten zu Differenzenquotienten diskretisiert. Je nach Diskretisierung des zeitlichen Differentialquotienten kann dieses Verfahren sowohl explizit als auch implizit angesetzt werden. Die Methodik der Diskretisierung der Differentialquotienten zu Differenzenquotienten findet sich teilweise auch in anderen numerischen Verfahren wieder.

Die Methode der orthogonalen Kollokation /15, 20-24/ kam in früherer Zeit häufig zur Anwendung, um ein zweidimensionales Problem auf ein quasia eindimensionales Problem zurückzuführen. Wurden die Bilanzgleichungen außerdem noch für den stationären Fall angesetzt, ergibt sich sogar ein System gewöhnlicher Differentialgleichungen. Die Vorgehensweise bei der orthogonalen Kollokationsmethode liegt darin, dass für die zweite räumliche Koordinate (bei Rohrreaktormodellen meist die radiale Koordinate) eine Ersatzfunktion der zu bilanzierenden Größen aufgestellt wird. Die eigentliche

Lösung des Systems erfolgt dann eindimensional auf einer bestimmten Radius-Koordinate. Mit der berechneten Lösung und den definierten Ersatzfunktionen lassen sich nun die Funktionswerte der abhängigen Variablen an jedem Punkt im zweidimensionalen Gitter bestimmen. Um qualitative Ergebnisse relativ schnell zu erhalten, hat diese Methodik durchaus ihre Berechtigung, für ein genaues Berechnen realer zwei- oder mehrdimensionaler physikalischer Vorgänge mit adaptiver Gittersteuerung ist sie jedoch unzureichend.

Um diskrete Werte (z. B. Messwerte) an eine Funktion anzupassen, kann die sog. Spline-Approximation /z.B. 20/ angewendet werden. Im Gegensatz zur Kollokationsmethode wird der Angleich nicht über den gesamten Bereich z.B. einer Koordinatenrichtung, sondern nur zwischen zwei benachbarten Gitterpunkten realisiert. Diese Vorgehensweise bewirkt, dass die Funktionswerte direkt an den Gitterpunkten keine Abweichung zur Ausgleichsfunktion aufweisen. Die Genauigkeit der Approximation zwischen den Gitterpunkten bzw. den Stützstellen der Splines ist abhängig von der Wahl der Gitterweite.

Eine weitere Lösungsmethode, die zu den expliziten Verfahren gehört, ist die Linienmethode (method of lines) /z.B. 25/. Dabei werden die räumlichen Differentialquotienten diskretisiert und das entstehende Gleichungssystem in zeitliche Richtung numerisch integriert. Einer ähnlichen Vorgehensweise unterliegt die sog. ROTHE-Methode /z.B. 17, 19/, wobei allerdings die zeitlichen Differentialquotienten diskretisiert werden und man das System in räumliche Richtung integriert.

Ebenfalls ein Lösungsverfahren früherer Zeit ist das klassische Runge-Kutta-Verfahren /20/. Dieses explizite Einschrittverfahren (in /20/ ein Verfahren 4. Ordnung) benötigt zur Berechnung des Funktionswertes am aktuellen Gitterpunkt vorher berechnete Funktionswerte von vier anderen Gitterpunkten.

Seit etwa 15 Jahren werden komplette Software-Pakete angeboten (z.B. LIMEX, LSODA, KASKADE), die in der Lage sind, Systeme gewöhnlicher Differentialgleichungen zu lösen. Die Lösungsgitter sind zumeist durch finite Elemente beschrieben. Dabei sind sowohl adaptive als auch nicht adaptive Lösungen der Differentialgleichungssysteme möglich.

An der Professur Reaktionstechnik der Universität Halle/S. werden bevorzugt die Programmpakete KARDOS (entstanden als Nachfolger von KASKADE) und PARAZI [beide Software-Pakete vom Konrad-Zuse-Zentrum für Informationstechnik Berlin (ZIB)] verwendet. Das Software-Paket KARDOS ermöglicht die Integration partieller Differentialgleichungssysteme, deren Lösung auf einem räumlichen Gitter aus finiten Elementen (hier Dreiecken) abgebildet wird. Dabei kann eine adaptive Gittersteuerung optional eingebunden werden, die mit verschiedenen Gitterverfeinerungsstrategien arbeiten kann. Das u.U. schlecht konditionierte Ausgangsproblem lässt sich mit verschiedenen Vorkonditionierern mathematisch aufbereiten, ehe mit dem eigentlichen Differentialgleichungslöser (7 Solver stehen zur Auswahl) die numerische Integration durchgeführt wird. Im Programm-Paket PARAZI stehen prinzipiell die gleichen numerischen Algorithmen zur Verfügung. Hinzu kommt jedoch noch die Möglichkeit zur Parameterschätzung. Mit dem Algorithmus NLSCON

(Nonlinear Least Squares problems with nonlinear **CON**straints) lassen sich Parameter im mathematischen Modell nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate von GAUSS-NEWTON /26, 27/ an vorhandene Messwerte anpassen. Dieser Algorithmus zur Parameterschätzung stößt den Integrator zur Berechnung des Modells mit den aktuellen Parameterwerten an. Wurde das Modell komplett durchgerechnet, werden die berechneten Funktionswerte an den Messpositionen mit den Messwerten verglichen und NLSCON versucht nun, diese Abweichungen durch Parameteränderung und Neuberechnung des Modells zu minimieren.

Auf der Grundlage der im ZIB vorliegenden Softwarebausteine wird gegenwärtig im Rahmen eines gemeinsamen DFG-Forschungsprojektes ein modulares Programmsystem zur *Simulation* von festbettkatalytischen, quasihomogen betrachteten Rohrreaktoren und zur *Parameterschätzung* mit Messdaten aus Kombinationsreaktoren erarbeitet, das in der vorliegenden Arbeit erstmalig angewendet wird. Das Erarbeiten und die Anwendung des Programmsystems erfolgte iterativ, d.h. die während der Anwendung hier gesammelten Erfahrungen flossen in die Fehlerbeseitigung und Weiterentwicklung des Programms ein. Im Jahr 2004 soll dieses Forschungsprojekt mit Erfolg abgeschlossen werden, wobei dann auch eine ausführliche Dokumentation der Software erfolgt. An dieser Stelle wird auf Grund des begrenzten Umfangs der Arbeit darauf verzichtet.

3 Versuchsanlage

Das Kernstück der Versuchsanlage bildet der modulare Integralreaktor, der aus Segmenten zusammengesetzt ist. Um die Reaktanden dem Reaktor zu- und aus ihm abzuführen, wurden entsprechende Rohrleitungen für Luft, o-Xylol und Abgas installiert. Je ein Massendurchflussregler vor Eintritt in den Reaktor gewährleistet die Regelung der kontrollierten Zufuhr der Reaktionspartner.

Des Weiteren sind Temperierkreisläufe vorhanden, in denen der Wärmeträger durch je einen Hochtemperatur-Thermostaten temperiert und mit Hilfe von Zahnradpumpen im Umlauf durch die im jeweiligen Kreislauf integrierten Segmente gefahren wird.

Zur Informationsgewinnung werden einerseits Temperaturen mittels Thermoelementen erfasst und andererseits Gasproben aus dem Reaktor gezogen, deren Zusammensetzung mit geeigneten Methoden analysiert wird.

In einem kommerziellen Prozessleitsystem /28/ laufen alle Informationen zusammen und werden darin bis zu mehreren Stunden zwischengespeichert. Ebenso können mit der zugehörigen Software Steuerungs- und Regelungsaufgaben realisiert werden. Die anfallenden Daten werden mit einem selbst entwickelten EXCEL-Makro-Programm kopiert und dauerhaft gespeichert. Durch die Nutzung des universitären Netzwerks ist sogar die Bedienung des Prozessleitsystems direkt vom Forschungsarbeitsplatz möglich.

3.1 Aufbau der Versuchsanlage

Die Versuchsanlage befindet sich in der Technikumshalle IV des Fachbereiches Ingenieurwissenschaften der Universität Halle/S. auf dem Gelände des Campus der FH Merseburg. Die Höhe des eigentlichen Versuchsreaktors beläuft sich auf ca. 6m. In der Peripherie befinden sich, auf unterschiedlichen Ebenen der Technikumshalle, zusätzliche, zum Betrieb erforderliche Anlagenteile. Unmittelbar neben dem Versuchsreaktor steht der mit dem Prozessleitsystem verbundene Schaltschrank, in dem alle relevanten Signalkabel auf entsprechenden Steckplätzen angeschlossen sind.

Abb. 3-01 zeigt das Fließbild der Versuchsanlage. Aus Übersichtlichkeitsgründen wurde hierbei auf die Darstellung der Anbindung an das Prozessleitsystem bzw. über das Netzwerk an den Forschungsarbeitsplatzrechner verzichtet. Der Reaktor wird gemäß Abb. 3-04 strukturiert (s. Abschn. 3.1.5). Die Luft, die innerhalb der Technikumshalle zentral angesaugt, gereinigt und verdichtet wird, gelangt über entsprechend ausgelegte Luftregler zunächst in den Verdampfer und in zwei Zwischeneinspeisungen sowie als Zusatzluft in die katalytische Nachverbrennung.

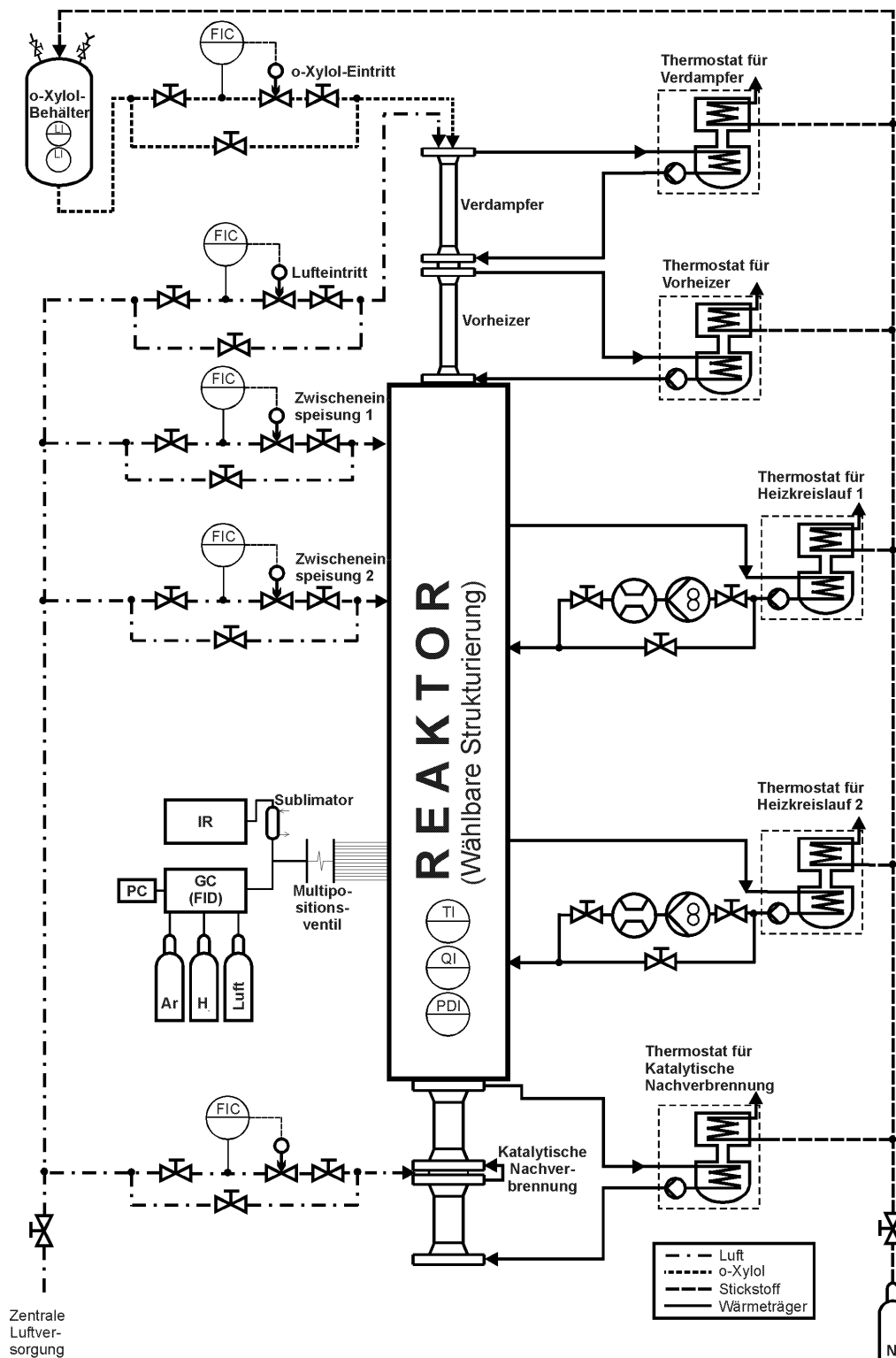


Abb. 3-01: Fließbild der Versuchsanlage

Das unter Normalbedingungen flüssige o-Xylol befindet sich in einem Vorlagebehälter unterhalb des Reaktors, der als Druckbehälter entspr. Druckbehälterverordnung ausgeführt ist. Dieser wird mit einem Stickstoffdruckpolster beaufschlagt, so dass eine Pumpe zur Förderung des o-Xylols nicht erforderlich ist. Diese Vorgehensweise ermöglicht eine stetige, nicht pulsierende Zusp eisung. Das Einleiten in den Verdampfer geschieht wie bei der Luft über einen Massendurchflussregler.

Neben den zwei Wärmeträgerkreisläufen für die Reaktorsegmente benötigen der Verdampfer, das Vorheizsegment und die katalytische Nachverbrennung ebenfalls eine Temperierung, die aus dem Fließbild ersichtlich ist. Für jeden Hochtemperatur-Thermostaten ist außer einer Wasserkühlung lt. Herstellerangaben noch eine Stickstoffbeschleierung erforderlich. Zur Überwindung der erheblichen Druckverluste in den Spiralnuten der temperierten Segmente wurden in die Heizkreisläufe 1 und 2 jeweils eine speziell für hohe Temperaturen entwickelte Zahnradpumpe integriert. Auf diese Problematik und die speziellen Entwicklungsarbeiten zur thermischen Stabilisierung handelsüblicher Wärmeträger wird später noch detaillierter eingegangen.

Mit zwischen die Reaktorsegmente eingebauten Messzellen (s. Abbn. 3-02, 3-04) ist es möglich, mehrere, örtlich verschiedene Temperaturen zu erfassen bzw. Gasproben zu entnehmen, deren Zusammensetzung durch geeignete analytische Verfahren ermittelt wird.

3.1.1 Reaktorsegmente

Die Reaktorsegmente wurden gemäß den konstruktiven Vorgaben des Baukastensystems gradientenbehafteter Versuchsreaktoren /1-4/ gefertigt. Dabei wird zwischen zylindrischen, temperierten und nicht temperierten Segmenten, Vermischungsreaktorsegmenten mit Zwischeneinspeisung und Messzellen (s. Abb. 3-02) unterschieden.

Die zylindrischen Segmente liegen in den drei verschiedenen Innendurchmessern von $\varnothing 32$, $\varnothing 51$ und $\varnothing 80$ mm vor. Dabei gibt es für jeden Nenndurchmesser 5 verschiedene, genormte Längen. Die temperierten, zylindrischen Segmente (s. Abb. 3-02 A) bestehen aus einem zylindrisch gefertigten Innenrohr und einer rechteckigen Spiralnut für den Wärmeträger, die außen herum um das Innenrohr verläuft. Am Anfang und am Ende eines zylindrischen Reaktorsegments befindet sich je ein Flansch zur Anbindung an weitere Reaktorsegmente. An diesem Flansch ist tangential ein Rohr angebracht, das die Strömung des Wärmeträgers durch den Flansch selbst und innerhalb der Spiralnuten vorgibt.

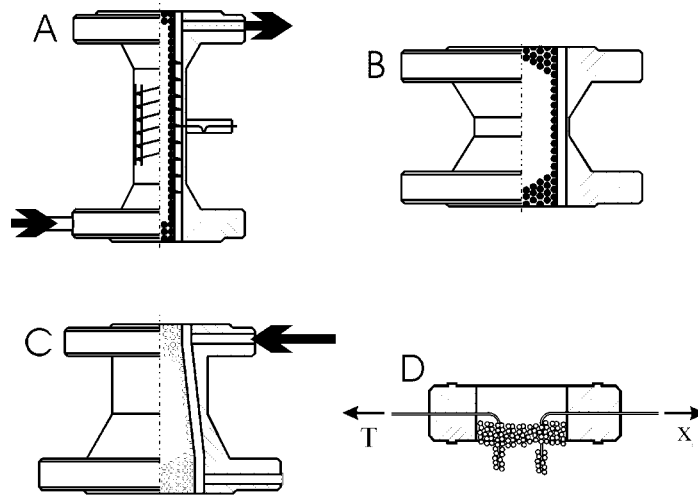


Abb. 3-02: Reaktorsegmente des Baukastensystems gradientenbehafteter Versuchsreaktoren /1-4/

- A – zylindrisches, temperiertes Reaktorsegment
- B – zylindrisches, nicht temperiertes Reaktorsegment
- C – Vermischungsreaktorsegment mit Zwischeneinspeisung
- D – Messzelle zur Erfassung von Temperaturen (T) und Konzentrationen (x)

Des Weiteren sind auch nichttemperierte zylindrische Segmente (s. Abb. 3-02 B) innerhalb des Baukastensystems vorhanden. Der Unterschied zu den temperierten Segmenten liegt darin, dass das zylindrische Innenrohr mit einer Isolationsschicht aus einer speziellen Glaskeramik versehen ist und die Spiralnut in diesen Segmenten fehlt. Diese Segmente werden hauptsächlich dazu verwendet, um einer adiabate Betriebsweise möglichst nahe zu kommen.

Die Vermischungsreaktorsegmente (s. Abb. 3-02 C) dienen dazu, jeweils zwei verschiedene Nenndurchmesser miteinander zu verbinden. Deren Innenrohr ist konisch ausgeführt und ebenfalls mit einer Isolationsschicht wie die nichttemperierten, zylindrischen Segmente versehen. An beiden Flanschen, die unterschiedliche Durchmesser aufweisen, ist eine Zwischeneinspeisung von Edukten oder Produkten möglich.

Die Messzellen (s. Abb. 3-02 D), die Bestandteil des Baukastensystems sind, wurden in mehreren Stufen weiterentwickelt. Die im Reaktor verwendeten Messzellen bestehen aus einem zylindrischen Ring, in dem – je nach Bestückung der Messzelle – mehrere, über den Umfang verteilte Kapillarröhrchen angebracht sind. Für Temperaturmessungen werden die Thermoelemente durch die Kapillarröhrchen hindurchgeführt. Diese dienen dabei als Schutz der z.T. sehr dünnen Thermoelemente (ca. 0,5 mm). Am Ende des Kapillarröhrchens, das sich bereits weit außerhalb der Isolierung des Reaktors befindet, werden mit einem Spezialkleber Thermoelement und Kapillarrohr verklebt, so dass die Dichtheit der Anlage gewährleistet bleibt. Für Konzentrationsmessungen geht die Gasprobe direkt durch das Kapillarröhrchen, welches mit dem Grundkörper der Messzelle hart verlötet ist.

Die Anordnung und die Verteilung der Messsonden wurde vor dem Reaktoraufbau für jede einzelne Messzelle sinnvoll festgelegt. Dabei musste unter Berücksichtigung der relativ geringen Anzahl der Konzentrationsmesssonden (34) trotzdem eine über die gesamte Reaktorlänge ausreichen-

de Messstellenverteilung gewährleistet werden. Parallel zu den 34 Konzentrationsmesssonden gibt es 137 Thermoelemente im Gasraum und für jedes temperierte Segment zusätzlich drei. Eine genauere Auflistung der Messsondenverteilung der einzelnen Messzellen findet man im Anhang 01.

Die Flansche der Segmente und die Messzellen sind so gefertigt, dass eine Messzelle genau in die vorhandene Ringnut am Flansch des Reaktorsegments passt. Sollen zwischen zwei Segmente mehr als eine Messzelle eingebaut werden, ist die Verwendung eines Zwischenrings erforderlich, der die gleiche Ringnut aufweist wie der Flansch.

Die vorher je nach Betriebsweise mit unterschiedlichen Füllkörpern versehenen Segmente werden übereinander gesetzt und mit Gewindebolzen an den Flanschen verschraubt. Zwischen Segment und Messzelle bzw. zwischen Messzelle und Zwischenring wird dabei je eine Graphit-Dichtung eingelegt.

3.1.2 Zusätzliche Anlagenteile

Zur Komplettierung werden noch ein Verdampfer, ein Vorwärmsegment und eine katalytische Nachverbrennung benötigt. Der Verdampfer – als erstes Bauteil in Strömungsrichtung gesehen – dient dazu, den flüssigen Eingangsstrom o-Xylol bei Verdampfungstemperatur zu absorbieren und durch die gasförmige Luft mitzureißen. Zur Realisierung einer nichtpulsierenden, stetigen Verdampfung wurden spezielle Entwicklungsarbeiten durchgeführt, auf die hier nicht näher eingegangen werden soll. Ein Vorwärmsegment, das nach dem Verdampfer und vor das erste Katalysatorsegment eingebaut wird, ermöglicht die Einstellung der Eintrittstemperatur des o-Xylol-Luft-Gemisches. Die katalytische Nachverbrennung, die ebenfalls aus zylindrischen Reaktorsegmenten aufgebaut ist, sorgt dafür, dass die partiell oxidierten Produkte weiter oxidiert werden, so dass am Ausgang des Gesamtreaktors nur Kohlendioxid und Wasser als unschädliche Abprodukte anfallen und über Dach abgeblasen werden können.

3.1.3 Wärmeträgerkreisläufe

Die beiden am Reaktor befindlichen Wärmeträgerkreisläufe sind so konzipiert, dass der Wärmeträger im Gegenstrom zum Reaktandenstrom geführt wird und die betroffenen Segmente nacheinander durchströmt. Auf Grund der Betriebsweise und der besseren Handhabbarkeit bot sich flüssiges Öl als Wärmeträger an. Das von diversen Firmen angebotene Öl ist allerdings unter inerten Bedingungen nur bis ca. 350 °C temperaturstabil. Dem entgegen steht die Notwendigkeit, den Reaktor bis zu 400 °C temperieren zu können, um einen höheren Freiheitsgrad zur Informationsmaximierung zu realisieren.

Mit unterschiedlichen Wärmeträgern wurden Langzeitversuche zur thermischen Stabilität nach mehrtägiger Betriebszeit durchgeführt. Im Ergebnis dieser Langzeitversuche konnte festgestellt werden, dass die längerfristige thermische Stabilität bei 400 °C nicht gewährleistet war. Aus diesem Grund wurde eine Destillationsanlage (Abb. 3-03) als Zusatzeinrichtung zur eigentlichen Versuchsanlage errichtet, die es ermöglicht, die niedrig flüchtigen Komponenten des Wärmeträgers zu entfernen.

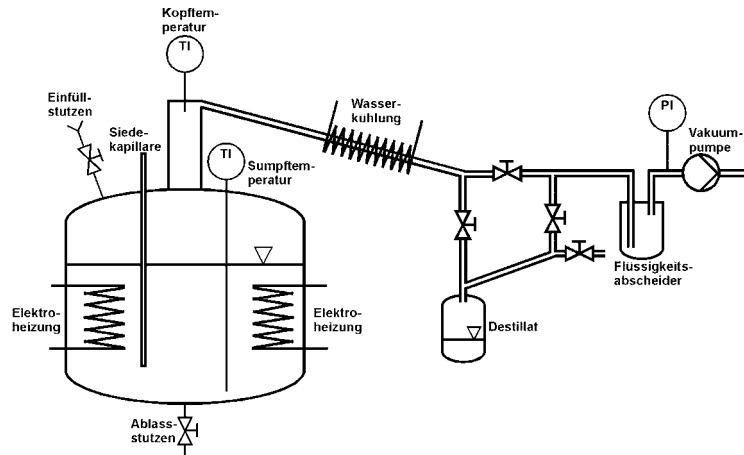


Abb. 3-03: Destillationsanlage

Letztlich wurde ein Wärmeträger der Fa. LAUDA, Ultratherm SW 300 N, für den Betrieb in der Versuchsanlage ausgewählt. Zu den Stoffwerten dieses Wärmeträgers findet man im Anhang 02 ausführlichere Informationen. Sicherlich werden durch die Destillation einige Stoffwerte, wie Dichte und Viskosität, verändert. Zur Lösung des mathematischen Modells werden jedoch ausschließlich die gemessenen Temperaturen des Wärmeträgers als Randbedingung für die Reaktorwand verwendet. Die Stoffwerte des Wärmeträgers würden nur in einer separaten Energiebilanz des Wärmeträgers Verwendung finden. In diesem Fall müssten nach erfolgter Destillation die Stoffwerte durch geeignete Verfahren in Abhängigkeit der Temperatur ermittelt werden, um die Richtigkeit des mathematischen Modells (konkret der Energiebilanz des Wärmeträgers) weiterhin zu gewährleisten.

Da die interne Umwälzpumpe der Thermostaten nicht stark genug ist, den Wärmeträger durch die beiden Kreisläufe zu fördern (verhältnismäßig lange Rohrleitungen, Druckverluste in den Spiralnuten der Segmente), machte es sich erforderlich, eine zusätzliche Pumpe in jeden der beiden Kreisläufe zu integrieren. Diese zusätzlichen Pumpen sind als Zahnradpumpen ausgeführt. Da keine handelsüblichen Zahnradpumpen mit einer Temperaturbeständigkeit bis zu 400 °C erhältlich sind, wurden in Zusammenarbeit mit zwei verschiedenen Firmen spezielle Entwicklungsarbeiten durchgeführt, auf die hier aber nicht näher eingegangen werden soll.

Zur Überprüfung des Volumenstromes ist ein Durchflusssensor in jedem Kreislauf vorhanden, der genauso wie die zugehörige Zahnradpumpe an das Prozessleitsystem angeschlossen ist. Ein Regelkreis innerhalb der PLS-Software realisiert dabei einen konstanten Durchsatz (s. Anhang A03).

3.1.4 Temperaturmessung und Gasanalyse

Die Temperaturmessung erfolgt, wie bereits erwähnt, direkt in der Schüttung mit Thermoelementen, die durch die Messzellen hindurch nach außen geführt werden. Dort stecken die Thermoelemente auf Panel-Leisten, von denen Ausgleichsleitungen in den Schaltschrank des Prozessleitsystems führen. Diese Ausgleichsleitungen wurden vor Inbetriebnahme der Versuchsanlage kalibriert, so dass eine spätere Korrektur der gemessenen Temperaturen nicht erforderlich ist. Die Thermoelemente zur Erfassung der Temperaturen des Wärmeträgers befinden sich am Anfang und am Ende eines temperierten zylindrischen Segments und sind ebenfalls über Ausgleichsleitungen mit dem Schaltschrank verbunden. Die Ausgleichsleitungen der Thermoelemente sind im Schaltschrank so angeklemt, dass über die Hard- und Software des PLS der Zahlenwert der Temperatur auf dem Monitor sichtbar wird und gespeichert werden kann. Eine ausführliche Beschreibung der Temperaturmessung findet sich in Abschnitt 5.1.1 dieser Arbeit.

Während die gemessenen Temperaturen ständig am PLS eintreffen und somit auch für die wichtigen instationären Wärmeübertragungsversuche ausgewertet werden können, werden wegen der zeitaufwändigen Auswertung der Gasproben diese nur im jeweils *stationären* Zustand der Messfahrten erfasst.

Die Gasproben, die dem Reaktor an insgesamt 34 Stellen entnommen werden, verlaufen durch je ein Kapillarröhrchen auf ein Multipositionsventil, das – je nach Stellung des Ventils – eine Gasprobe durch das Ventil hindurch zum Ausgang leitet. Von dort aus verläuft nur noch ein Kapillarröhrchen zu einem Zwei-Wege-Ventil, das die Gasprobe entweder zum Gaschromatographen oder zum Infrarot-Spektroskop zur weiteren Analyse weiterleitet.

Im Gaschromatographen werden die organischen Komponenten des Gases analysiert. Mittels entsprechender Software werden dabei die Retentionszeiten und die Peakflächen ausgewertet und für jede einzelne Probe gespeichert.

Das Infrarot-Spektroskop liefert Aussagen über die prozentuale Zusammensetzung der anorganischen Komponenten innerhalb der Probe. Dabei ist eine vorherige Abtrennung der organischen Komponenten mittels eines Sublimators erforderlich, um die Messungen des Infrarot-Spektroskops nicht zu verfälschen.

Eine Hauptkomponente des Gasgemisches bildet Phthalsäureanhydrid (PSA). Diese Komponente hat die Eigenschaft, in einem Temperaturbereich zwischen ca. 130 °C und 200 °C aus dem gasförmigen Zustand heraus zu sublimieren. Das hätte zur Folge, dass die sehr dünnen Kapillarröhrchen mit dem Sublimat zugesetzt werden. Aus diesem Grund machte sich eine Beheizung oberhalb des Sublimationstemperaturbereiches von PSA erforderlich, indem sämtliche Kapillarröhrchen vom Reaktor aus über das Multipositionsventil und das Zwei-Wege-Ventil bis hin zum Gaschromatographen einerseits und zum Sublimator andererseits elektrisch beheizt werden.

Die ausführliche Beschreibung der Gasprobenahme und deren analytischen Auswertung erfolgt im Abschnitt 5.1.2 dieser Arbeit.

3.1.5 Strukturierung mittels a-priori-Modell

Für die Informationsmaximierung zur Parameterschätzung und möglichst vollständigen Ausnutzung der Freiheitsgrade des Baukastensystems muss der modulare Integralversuchsreaktor günstig strukturiert werden. Dabei sind folgende Aspekte zu beachten:

- In jedem Segment sollten deutlich messbare radiale und axiale Gradienten auftreten.
- Diese Gradienten müssen auch bei geänderten Betriebswerten, wie Gasdurchsatz, Eingangskonzentration und Temperierung, noch messbar sein.
- Es muss bei jedem Betriebszustand gewährleistet sein, dass keine Katalysatorschädigung durch zu hohe Temperaturen auftritt.

Wegen des erhöhten Aufwandes ist es nicht sinnvoll, sich an eine solche Struktur durch *Pro-bieren* experimentell heranzutasten. Hier bietet die mathematische Simulation mit einem Literaturmodell eine sinnvolle Alternative, weil es zur Lösung des Problems ausreicht, qualitativ richtige Aussagen zu erzielen. Nach umfangreichen Parameterstudien mit einem solchen stationären Modell /29/ wurde der modulare Integralreaktor gemäß Abb. 3-04 wie folgt strukturiert:

Angefangen mit dem kleinsten Nenndurchmesser des Baukastensystems ($\varnothing 32$ mm) wurden zwei katalysatorgefüllte Segmente hintereinander geschaltet, wobei das 1. Segment der „wärmere“ und das 2. Segment der „kältere“ Wärmeträger durchströmt. Kritisch daran war die richtige Wahl der Reaktoreintrittstemperatur in das 1. Segment. Diese musste so geschickt ausgewählt werden, dass die Reaktion zwar stattfindet (Zündtemperatur), allerdings nicht allzu intensiv in den ersten zwei Segmenten verläuft (geringe Umsätze und Ausbeuten), damit die Möglichkeit besteht, das gesamte Umsatz- und Ausbeutespektrum über große Teile des Reaktors zu spreizen. Des Weiteren spielten für die Simulation die Temperaturen der beiden Wärmeträgerkreisläufe eine entscheidende Rolle. Der sog. „wärmere“ Kreislauf sollte definitionsgemäß eine höhere Temperatur als der sog. „kältere“ Temperierkreislauf aufweisen. Außerdem sollten beide Temperaturen deutlich verschieden sein. Die Wahl der Eintrittstemperaturen in die Temperierkreisläufe fiel schließlich auf 390 °C und 340 °C .

Im Anschluss an das 2. Segment wurde ein Vermischungsreaktorsegment vorgesehen, um damit die Anbindung an den nächsten Nenndurchmesser ($\varnothing 51$ mm) zu realisieren. Durch eine Zwischeneinspeisung, die aus Praktikabilitätsgründen aus kalter Luft besteht, wird der Gasstrom abgekühlt. Das Vermischungssegment wird dabei so modelliert, dass die Erhaltungssätze von Masse und Energie eingehalten werden. Das heißt, dass die Mischtemperatur, die zugleich die Eintrittstemperatur in das

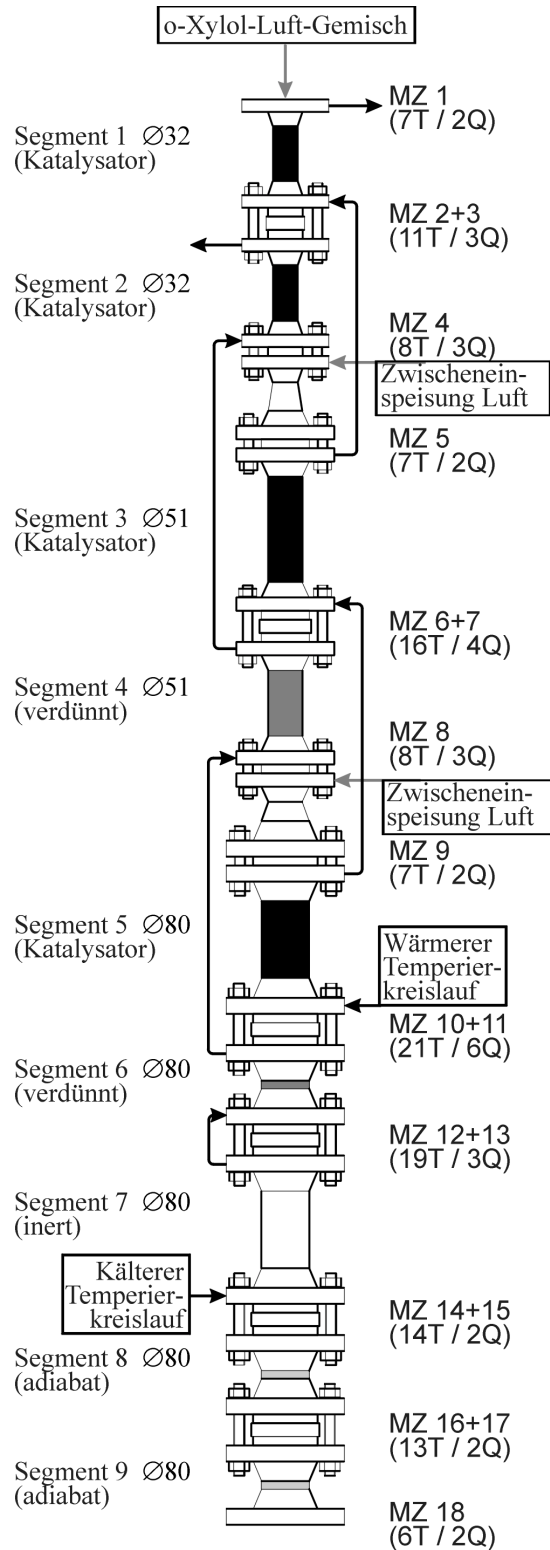


Abb. 3-04: Aufbau des Reaktorteils
 (MZ – Messzelle; T – Temperaturmessungen;
 Q – Konzentrationmessungen)

nächste Segment ist, direkt von der Wahl des Volumenstromes der Zwischeneinspeisung abhängt. Da die Zwischeneinspeisung nur aus Luft besteht, bleiben der o-Xylol-Umsatz und die PSA-Ausbeute an dieser Stelle gleich; es findet ausschließlich eine Glättung der radialen Profile statt. Würde beispielsweise mit dem Luftstrom noch o-Xylol eingespeist werden, was wegen der konstruktiven Voraussetzungen möglich ist, aber bei der hier beschriebenen Versuchsanlage nicht praktiziert wird, dann käme es sogar zu einem Umsatz- bzw. Ausbeutesprung, der für ein plötzliches Abfallen dieser Größen sorgt.

Das heruntergekühlte Gasgemisch tritt in das 3. Segment ein, welches wieder an den „wärmeren“ Temperierkreislauf angeschlossen ist. Dieses Segment muss nun so betrieben werden, dass der Reaktor nicht durchgeht. Da die Temperierung für dieses Segment festgelegt ist, besteht hinsichtlich der Freiheitsgrade nur die Möglichkeit, die Länge dieses Segments entsprechend auszuwählen. Das gleiche gilt auch für das anschließende 4. Reaktorsegment, das wiederum dem „kälteren“ Wärmeträgerkreislauf zugeordnet wird. Bei diesem 4. Segment stiegen die Temperaturen trotz Auswahl der kleinsten Länge zu stark an. Abhilfe schaffte nur die Festlegung, in diesem Segment den Katalysator zu verdünnen, d.h. nicht aktive Füllkörper mit aktiven Füllkörpern zu vermischen. Mit einer Katalysatorverdünnung von 50% wurde schließlich eine Variante gefunden, bei der die Temperaturüberhöhung noch beherrscht wird.

Nach dem 4. Segment wird wieder ein Vermischungssegment platziert, das die Möglichkeit gibt, die weiteren Segmente mit dem größten Nenndurchmesser ($\varnothing 80$ mm) zu versehen. Analog dem ersten Vermischungssegment wird auch hier wieder kalte Luft zusätzlich eingespeist.

Die zwei nachfolgenden Segmente 5 und 6 werden nach den gleichen Kriterien ausgewählt wie die beiden Segmente 3 und 4. Im 6. Segment wird ebenso wie im 4. Segment der Katalysator zu 50% verdünnt.

Das anschließende 7. Segment soll inert betrieben werden. Damit erreicht man, dass die bisher ausgeprägten radialen Profile von Temperatur, Umsatz und Ausbeute ausgeglichen werden. Durch die 100% inerte Schüttung wird in diesem Segment eine weitere Reaktion vermieden, so dass die Temperatur nicht weiter ansteigt und Umsatz und Ausbeute auf dem vorherigen Niveau verbleiben.

Im Anschluss an das inerte Segment werden noch zwei adiabate betriebene Segmente platziert. Diese sind nicht temperiert, aber sehr gut isoliert, so dass der Wärmeverlust an die Umgebung weitestgehend reduziert wird.

Tabelle 3-01 zeigt zusammengefasst das Ergebnis der Strukturierung.

Tabelle 3-01: Übersicht aller verwendeten Reaktorsegmente

TRS – temperiertes Reaktorsegment

VRSZ – Vermischungsreaktorsegment mit Zwischeneinspeisung

NTRS – nicht temperiertes Reaktorsegment

Reaktorsegment	Nenndurchmesser [mm]	Länge [mm]	temperiert (Ja/Nein)	Wärmeträgerkreislauf	Katalysator
Messzelle	32	20	Nein		
TRS 32/243	32	243	Ja	1	100% Kat.
Messzelle	32	20	Nein		
Zwischenring	32	30	Nein		
Messzelle	32	20	Nein		
TRS 32/243	32	243	Ja	2	100% Kat.
Messzelle	32	20	Nein		
VRSZ	32/51	187	Nein		
Messzelle	51	20	Nein		
TRS 51/365	51	365	Ja	1	100% Kat.
Messzelle	51	20	Nein		
Zwischenring	51	30	Nein		
Messzelle	51	20	Nein		
TRS 51/275	51	275	Ja	2	50% Kat.
Messzelle	51	20	Nein		
VRSZ	51/80	187	Nein		
Messzelle	80	20	Nein		
TRS 80/333	80	333	Ja	1	100% Kat.
Messzelle	80	20	Nein		
Zwischenring	80	30	Nein		
Messzelle	80	20	Nein		
TRS 80/178	80	178	Ja	2	50% Kat.
Messzelle	80	20	Nein		
Zwischenring	80	30	Nein		
Messzelle	80	20	Nein		
TRS 80/333	80	333	Ja	2	0% Kat.
Messzelle	80	20	Nein		
Zwischenring	80	30	Nein		
Messzelle	80	20	Nein		
NTRS 80/178	80	178	Nein		100% Kat.
Messzelle	80	20	Nein		
Zwischenring	80	30	Nein		
Messzelle	80	20	Nein		
NTRS 80/178	80	178	Nein		100% Kat.
Messzelle	80	20	Nein		

In Abb. 3-05 wird das Ergebnis der Strukturierung beispielhaft am axialen Temperaturverlauf über den Reaktor dargestellt. Die Kurvenscharen entsprechen dabei den Temperaturen bei unterschiedlichem Rohrradius. Die fette Linie (A) zeigt den Verlauf an der Rohrwand, während die fette Linie (B) den Verlauf in der Rohrachse (Zentralzone) darstellt. Des Weiteren sind die Temperaturen des Wärmeträgers (W und K) mit eingezeichnet.

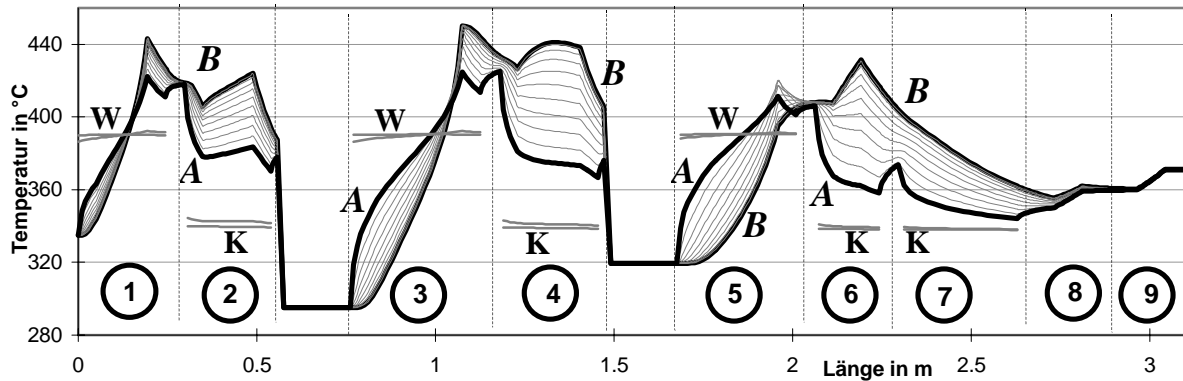


Abb. 3-05: Axialer Temperaturverlauf nach abgeschlossener Strukturierung des Versuchsreaktors
 (1) bis (9) – Reaktorsegmente 1 bis 9
 A – Rohrrinnenwand
 B – Zentralzone
 K – „kälterer“ Temperierkreislauf
 W – „wärmerer“ Temperierkreislauf

3.2 Sicherheit der Anlage

Neben den allgemeinen Vorschriften für den Gesundheits-, Arbeits- und Brandschutz müssen diverse Sicherheitsaspekte für die Versuchsanlage, insbesondere auch wegen der explosiven Eigenschaften von Kohlenwasserstoff-Luft-Gemischen eingehalten werden. Ausführliche Informationen dazu finden sich in /30/.

Während des Aufbaus der Versuchsanlage wurde ein Gerüst der Fa. Hailo als Hilfsmittel benutzt. Dieses Gerüst ist entsprechend der Herstellerangaben aufzustellen und zu verwenden. Es ist darauf zu achten, dass die Verlegung von Kabeln und Thermoelementen um den Reaktor herum so erfolgen muss, dass eine Erwärmung dieser Teile durch heiße Reaktorsegmente bzw. Ölleitungen vermieden wird. Um eine Gefährdung des Personals und der Umwelt zu vermindern, werden unter leckkritische Anlagenteile Auffangwannen montiert. Des weiteren sind die Messwarte, der Elektroschaltschrank und der PLS-Schrank verschlossen zu halten.

Vor Inbetriebnahme der Versuchsanlage ist ein umfangreicher Test auf Dichtheit und Funktionsfähigkeit aller Teilanlagen durchzuführen. Die Dichtheit ist insbesondere bei den Flanschverbindungen (Flansch-Messzelle bzw. Messzelle-Zwischenring), bei Verschraubungen der Rohrleitungen für die Ölkreisläufe und bei den gelöteten Verbindungen der Kapillarröhrchen zur Gasprobenahme sorgfältig zu prüfen. Die Funktionsfähigkeit bezieht sich dabei einerseits auf die sichere Betriebsweise aller Teilanlagen und andererseits auf deren richtige Anbindung an das Prozessleitsystem.

Während des Versuchsbetriebes ist eine Absperrung der gesamten Versuchsanlage erforderlich. Die Versuchsanlage selbst ist so konzipiert, dass sie mehrere Tage lang ohne personelle Aufsicht laufen kann. Das an die Versuchsanlage angeschlossene PLS führt selbsttätig im Havariefall diverse Sicherheitsmaßnahmen durch (ausführliche Beschreibungen s. Anhang A03). Weiterhin wurde ein vom PLS unabhängiges Gaswarnsystem installiert, das bei Feststellung eines Gasaustritts dafür sorgt, dass der Reaktor in einen unkritischen Zustand versetzt wird. Dabei werden die beiden Komponenten o-Xylol und PSA detektiert. Die insgesamt acht Detektoren des Gaswarnsystems sind entsprechend der Auslegung oberhalb kritischer Leckagestellen angebracht. Es befinden sich je ein Detektor am o-Xylol-Behälter, am Verdampfer und an der katalytischen Nachverbrennung. Die restlichen Detektoren wurden rings um den Reaktor verteilt. Im Falle des Auftretens einer Undichtigkeit wird das austretende Gas am entsprechenden Detektor erfasst. Werden dabei die zulässigen Werte überschritten, löst das Gaswarnsystem selbsttätig Alarm aus. Dieser Alarm ist durch eine Rundumleuchte sichtbar. Als Reaktion des Gaswarnsystems bei Alarm werden, wie oben bereits beschrieben, die entsprechenden Magnetventile stromlos geschaltet, die o-Xylol- und die Luftzufuhr werden gestoppt und der Reaktor mit Stickstoff gespült.

Die Magnetventile weisen außerdem noch einen weiteren Vorteil auf. Im Falle eines Stromausfalls sind zwar alle mit Elektroenergie betriebenen Geräte sofort ausgeschaltet, der o-Xylol- und die Luftströme erreichen jedoch nach wie vor den Reaktor. Die geförderten Mengen sind dann allerdings undefiniert, so dass es, bedingt durch die in der Anlage noch vorhandene Wärmeenergie, zu nicht vorhersehbaren Zuständen führen kann. Die Magnetventile verhindern das, indem das in der o-Xylol-Leitung zwischen o-Xylol-Behälter und -regler vorhandene Ventil im stromlosen Zustand schließt und das an der Luftleitung mittels T-Stück angeflanschte Ventil im stromlosen Zustand öffnet, so dass inerter Stickstoff in den Reaktor fließt.

In unmittelbarer Nähe der Versuchsanlage (auf der 4-m-Bühne und der 8-m-Bühne) sind Not-Aus-Taster installiert, so dass das befugte Personal im Havariefall die beiden Magnetventile manuell betätigen kann.

In /30/ wird des weiteren auf die Explosionsgefährdung der Versuchsanlage eingegangen. Innerhalb des Reaktors ist eine Explosion so gut wie ausgeschlossen, weil durch die Füllkörper in den Reaktorsegmenten keine ausreichende Ausbreitungsstrecke für eine Explosion vorhanden ist. Im Falle einer Undichtigkeit des Reaktors kann es zum Gasaustritt und somit zur Bildung eines explosiblen Gemisches kommen. Wegen des Rauchverbotes und des Verbotes des Umgangs mit offenem Feuer in der Technikumshalle ist das Vorhandensein eines Zündinitials auf Funkenbildung innerhalb der Elektroinstallation reduziert. Im weiteren verringert sich die Explosionsgefahr durch das Reagieren des Gaswarnsystems und durch die Tatsache, dass unmittelbar nach Austreten des Gasgemisches aus dem Reaktor eine Vermischung mit der Umgebungsluft und damit ein drastischer Konzentrationsabfall stattfindet.

4 Versuchsplanung und -durchführung

In diesem Abschnitt wird die Planung und Realisierung der Versuchsdurchführung dargelegt. Des Weiteren werden die wichtigsten Betriebsparameter jeder einzelnen Versuchsfahrt aufgeführt, Probleme während der Versuchsdurchführung benannt und geeignete Lösungsmöglichkeiten diskutiert.

4.1 Theoretische Überlegungen

Auf Grund der Struktur des Kombinationsreaktors (drei verschiedene Rohrdurchmesser) ergeben sich bereits bei der Wahl eines bestimmten Eingangsstromes drei verschiedene fluiddynamische Regimes. Um diese vorhandene Informationsvielfalt zu nutzen und zu vergrößern, ist es sinnvoll, mehrere Versuchsfahrten mit jeweils unterschiedlichen Eingangsvolumenströmen vorzusehen.

Des Weiteren ist es zur späteren Parameterschätzung des Wärmetransports erforderlich, Versuchsfahrten ohne Reaktion durchzuführen. Da das erneute Ab- und Anfahren der Versuchsanlage erheblichen Aufwand bereitet, wurden die Versuche zur Wärmeübertragung unmittelbar an die Versuche mit Reaktion angeschlossen. Der stationäre Zustand am Ende der jeweiligen Messfahrt mit Reaktion bildete den Ausgangspunkt für diese Versuche. Es wurden zeitgleich die o-Xylol-Zufuhr ausgeschaltet, der Luftstrom am Eintritt sowie beide Zwischeneinspeisungen vergrößert und die Solltemperatur der Thermostaten herabgesetzt. Der instationäre Verlauf der Temperaturen in der Schüttung wurde aufgezeichnet und für den entsprechenden Versuch ohne Reaktion zur separaten Schätzung der Wärmetransportparameter ausgewertet.

Da die Luft innerhalb der Technikumshalle verdichtet wird, ist die Wahl des Luftdurchsatzes incl. der Zwischeneinspeisungen wegen des maximalen Drucks von 6 bar limitiert. Ebenfalls einschränkend auf die freie Auswahl der Betriebsparameter wirkt die Vorgabe, aus Sicherheitsgründen den Eingangsmolanteil von o-Xylol auf 1 Mol-% (untere Ex.-Grenze) zu begrenzen.

4.2 Messfahrten

Auf Grund dieser Überlegungen werden nun drei unterschiedliche Versuchsfahrten festgelegt und in die Auswertung einbezogen. Die Unterschiede in der Betriebsweise liegen dabei in verschiedenen Durchsätzen, damit die heiße Reaktionszone („hot spot“) nach Möglichkeit in jeder Versuchsfahrt in einem anderen Rohrdurchmesser liegt und ein möglichst breites Spektrum der Massenstromdichte bzw. der Reynolds-Zahl vorherrscht.

Das Anfahren der Versuchsanlage erfolgt so, dass als erstes alle Thermostaten in Betrieb genommen werden, bis diese bei ca. 200 bis 250 °C stabil laufen. Der Wärmeträger hat dann eine deutlich niedrigere Viskosität als bei Raumtemperatur (s. Anhang 02, Abb. A02-07). Jetzt werden die Zahnradpumpen der beiden Wärmeträgerkreisläufe eingeschaltet. Wegen des höheren Durchsatzes fällt die Temperatur des Wärmeträgers etwas ab, was allerdings durch erneutes Heranführen der Thermostaten an den Sollwert wieder ausgeglichen wird. Die Solltemperatur der Thermostaten wird im Weiteren dann so eingestellt, wie es für die Messfahrt notwendig ist. Unter Umständen muss dieser Temperaturanstieg stufenweise geschehen, wobei zwischendurch immer wieder der Temperatureausgleich abgewartet wird.

Da die adiabaten betriebenen Segmente nicht vom Wärmeträger durchströmt werden können, sind besondere Maßnahmen zur Erwärmung der Katalysatorschüttung notwendig. Es wurde je eine Elektroheizung um die Mantelfläche dieser Segmente gewickelt. Diese Elektroheizungen werden in der Phase der Erwärmung des Reaktors betrieben und können im Versuchsbetrieb ausgeschaltet werden.

Sind die Schüttungen im Reaktor überall gleichmäßig durchgewärmt, werden die Luftströme (Reaktoreingang, Zwischeneinspeisungen 1 und 2) eingestellt, wobei auch hier wieder eine stufenweise Erhöhung der Sollwerte ratsam ist. Zeitgleich zum Eingangsluftstrom wird der o-Xylol-Strom vorsichtig in einzelnen Stufen erhöht. Dabei ist der o-Xylol-Molanteil von einem relativ kleinen bis hin zum gewünschten Wert zu steigern.

Bei den Versuchen zeigte es sich, dass der Katalysator nach jeder Abstellung der Versuchsanlage segmentspezifisch ein anderes Aktivitätsverhalten aufwies. Es traten sowohl eine Aktivitätsvergrößerung als auch eine –verkleinerung auf. Um zu überprüfen, dass zumindest während einer Messfahrt die Katalysatoraktivität unverändert bleibt, wurde vor und nach jeder Messfahrt ein Standardversuch eingestellt und reproduziert. Die einzelnen Messfahrten mit Reaktion sind ebenfalls einmalig reproduziert worden.

4.2.1 Messfahrt 1 – Niedriger Durchsatz

Diese Messfahrt wird entsprechend den Simulationsrechnungen aus der Strukturierung (s. Abschnitt 3.1.5) durchgeführt. Die wichtigsten Betriebsdaten sind in Tab. 4-01 aufgelistet.

In Auswertung dieser Messfahrt (s. Abb. 4-01) ergibt sich, dass der Temperaturanstieg im Innern des Reaktors in den ersten beiden Segmenten, also im 32er Nenndurchmesser, am größten ist. Am Ende des 2. Segments liegt bereits ein o-Xylol-Umsatz von ca. 60 % und eine PSA-Ausbeute von ca. 40% vor. Die Reaktion schreitet in den nächsten Segmenten weiter bis zu fast vollständiger Umsetzung des einströmenden o-Xylols fort. Im 4. und 6. Segment steigen wegen der Katalysatorverdünnung die Temperaturen erwartungsgemäß nicht so stark an wie beispielsweise im 3. Segment.

Tabelle 4-01: Betriebswerte für die 1. Messfahrt

Größe	Wert	Einheit
\dot{V}_{Luft}^N	4440	l/h
$\dot{V}_{\text{o-Xylol}}^N$	140	ml/h
$x_{\text{o-Xylol}}$	0.58	%
G32	7275	kg/(m ² *h)
\dot{V}_{Luft}^N (ZE 1)	0	l/h
G51	2864	kg/(m ² *h)
\dot{V}_{Luft}^N (ZE 2)	52.6	l/h
G80	1177	kg/(m ² *h)
T_{Eintritt}	602	K
$\dot{V}_{\text{öl}}$ (heißer Kreislauf)	0.58	m ³ /h
$\dot{V}_{\text{öl}}$ (kalter Kreislauf)	0.49	m ³ /h
$T_{\text{öl}}$ Thermostat heiß	360	°C
$T_{\text{öl}}$ Thermostat kalt	348	°C

Außerdem ist bei dieser Messfahrt die Reaktion nach dem 3. Segment nahezu beendet (ca. 100% o-Xylol-Umsatz nach dem 3. Segment).

Des Weiteren fällt eine Besonderheit am Ende des Reaktors auf. In den beiden adiabaten betriebenen Segmenten steigt die Temperatur nochmals um ca. 50 K an, der o-Xylol-Umsatz und die PSA-Ausbeute beginnen, wie am Eintritt in den Reaktor, wiederum bei Null und verlaufen in axialer Richtung erneut ansteigend bis ca. 100% o-Xylol-Umsatz bzw. ca. 80% PSA-Ausbeute. Eine Inkorrektheit der zugrunde liegenden Messwerte kann ausgeschlossen werden, da einerseits alle Messwerte nach den gleichen Prinzipien ermittelt wurden und andererseits eine Wiederholung dieser Messfahrt die qualitativ gleichen Ergebnisse lieferte. Im inert betriebenen 7. Segment wurde wegen der nichtkatalytischen Eigenschaften keine Gasprobe entnommen und damit auch keine Konzentration ermittelt. Damit fehlen für eine Begründung dieses Verhaltens wichtige Informationen. Bisher konnte keine plausible Erklärung dafür gefunden werden. Über den Ablauf möglicher homogener Gleichgewichtsreaktionen, die eine Rückbildung von o-Xylol bewirken könnten, ist in der Fachliteratur bisher nichts bekannt. Auf Grund dieser Tatsache werden die Messwerte der adiabaten Segmente bei der späteren Parameterschätzung nicht berücksichtigt.

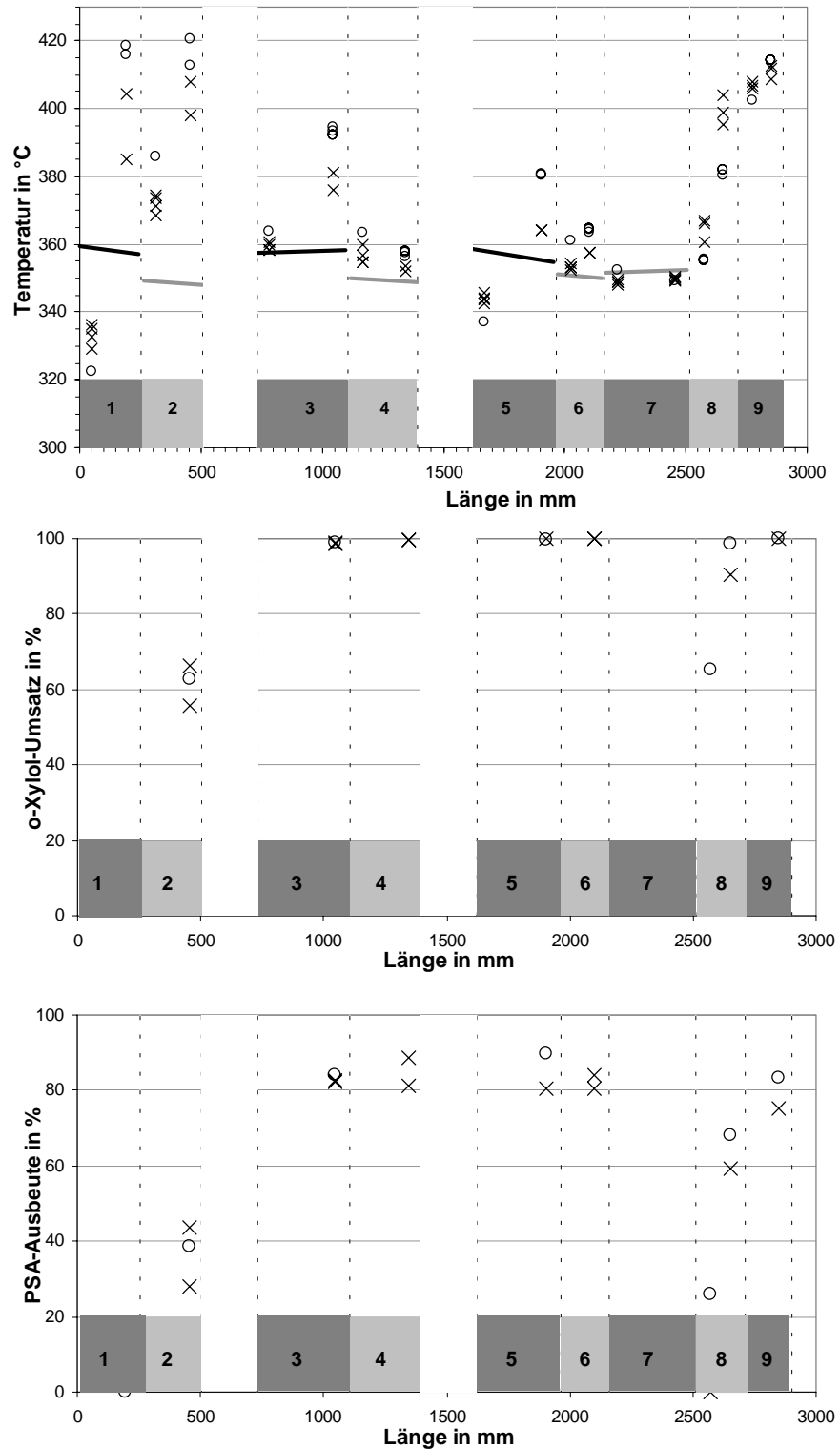


Abb. 4-01: Axialer Verlauf der Messwerte aus Messfahrt 1
 1 bis 9 – Segmente Nr. 1 bis 9
 farbig unterlegte Bereiche – Vermischungssegmente
 x – Messwerte an der Rohrwand; o – Messwerte in der Zentralzone
 durchgezogene Linien – Wärmeträger

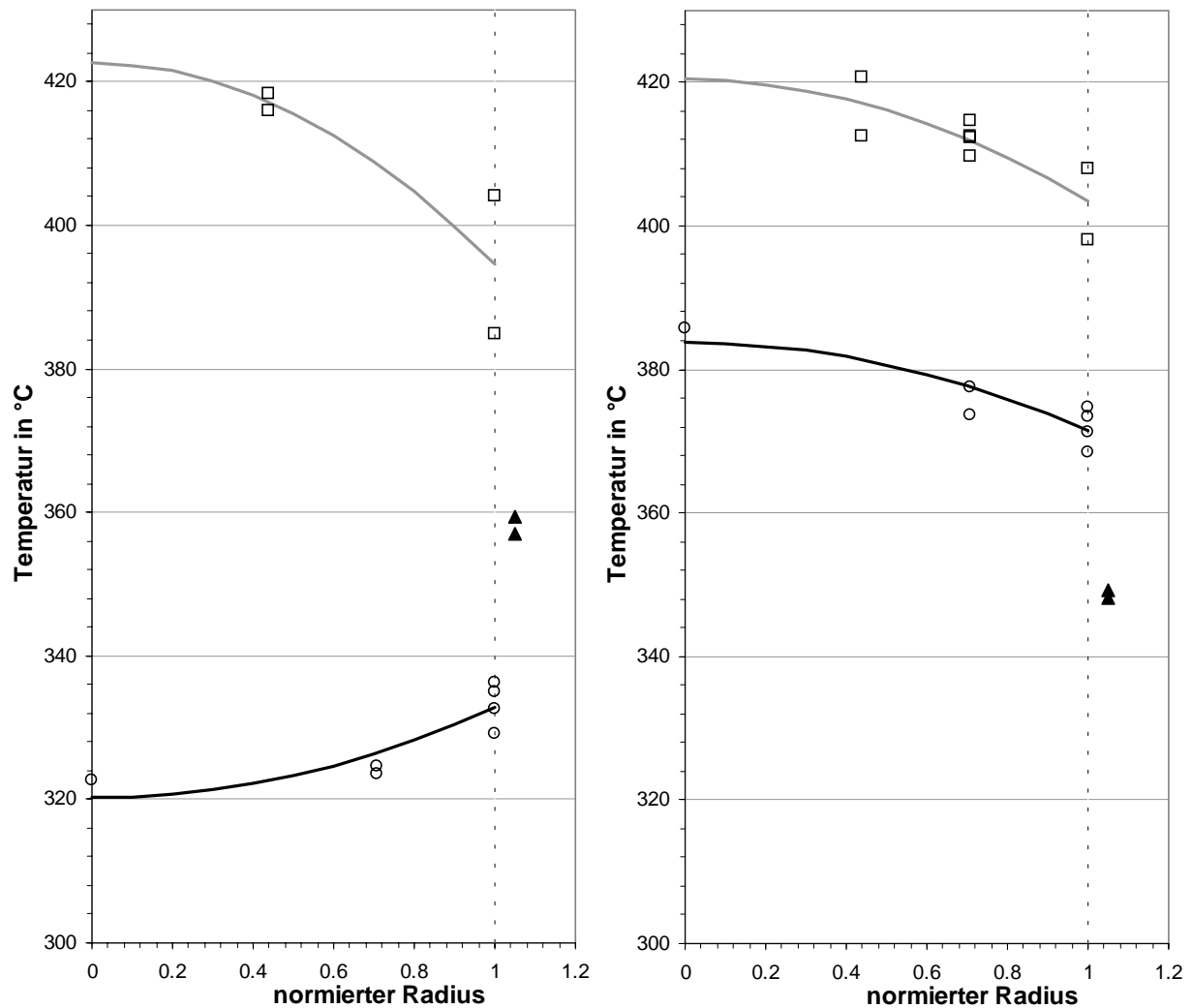


Abb. 4-02: Radialer Temperaturverlauf der Messwerte aus Messfahrt 1 (links – Segment 1, rechts – Segment 2)

- obere Messzelle (Messwerte mit Ausgleichskurve)
- untere Messzelle (Messwerte mit Ausgleichskurve)
- ▲ Messwerte des Wärmeträgers
- Reaktorinnenwand

An den radialen Temperaturprofilen (s. Abb. 4-02) der ersten beiden Segmente erkennt man, dass die in der Theorie angenommene parabolische Gestalt dieser Kurven ausreichend gut durch die Messwerte belegt ist. Dabei sind die bei einer radialen Koordinate übereinander liegenden Messpunkte keine Messwertabweichungen, sondern echte Messwerte, die bei unterschiedlichen Winkelkoordinaten auf der gleichen Radiuskoordinate liegen (s. Anhang 01: Messstellenverteilung der Messzellen). Bedingt durch die starke Anisotropie der Schüttung, die bei Hohlzylindern stärker ausgeprägt ist als bei Kugeln, ist eine Rotationssymmetrie, wie sie im mathematischen Modell vorausgesetzt wird, nicht vorhanden. Bei den Messungen der Gaszusammensetzung ist wegen der unzureichenden Auflösung der Analytik eine radiale Abhängigkeit nicht deutlich genug feststellbar. Auf Grund der Definition der Randbedingungen im mathematischen Modell wird eine solche Abhängigkeit auch nicht gefordert.

Im linken Bild von Abb. 4-02 ist außerdem deutlich zu sehen, dass sich das radiale Profil umkehrt, d.h. zu Beginn der Reaktion (obere Messzelle, axiale Koordinate 50 mm) wird das Gas sowie die Schüttung durch den Wärmeträger über die Wand hinweg aufgeheizt. Am Ende des 1. Segments (untere Messzelle, axiale Koordinate 193 mm) kommt aber schon eine Temperaturerhöhung auf Grund der Reaktion zustande, so dass die Temperaturen zur Wand hin abnehmen, d.h. der Wärmeträger fungiert in diesem Fall als Kühlung.

4.2.2 Messfahrt 2 – Mittlerer Durchsatz

Diese Messfahrt wird mit einem deutlich höheren Luftdurchsatz am Reaktoreingang durchgeführt. Dabei muss der o-Xylol-Durchsatz ebenfalls angepasst werden. Die wichtigsten Betriebswerte sind in Tabelle 4-02 erfasst.

Auf Grund des höheren Durchsatzes im Vergleich zu Messfahrt 1 ergeben sich die axialen Temperatur-, o-Xylol-Umsatz- und PSA-Ausbeute-Verläufe (siehe Abb. 4-03). Dabei kann man erkennen, dass sich der „hot spot“ in den Bereich zwischen 3. und 5. Segment verlagert. Am Ende des 5. Segments ist dann auch das eingesetzte o-Xylol nahezu vollständig verbraucht und die PSA-Ausbeute beträgt etwa 80 %. Im 4. und im 6. Segment ist die Katalysatorverdünnung deutlich erkennbar.

Tabelle 4-02: Betriebswerte für die 2. Messfahrt

Größe	Wert	Einheit
$\dot{V}_{\text{Luft}}^{\text{N}}$	17500	l/h
$\dot{V}_{\text{o-Xylol}}^{\text{N}}$	700	ml/h
$x_{\text{o-Xylol}}$	0.73	%
G32	28770	kg/(m ² *h)
$\dot{V}_{\text{Luft}}^{\text{N}}$ (ZE 1)	3600	l/h
G51	13600	kg/(m ² *h)
$\dot{V}_{\text{Luft}}^{\text{N}}$ (ZE 2)	24.5	l/h
G80	5530	kg/(m ² *h)
T_{Eintritt}	638	K
$\dot{V}_{\text{Öl}}$ (heißer Kreislauf)	0.86	m ³ /h
$\dot{V}_{\text{Öl}}$ (kalter Kreislauf)	0.49	m ³ /h
$T_{\text{Öl}}$ Thermostat heiß	382	°C
$T_{\text{Öl}}$ Thermostat kalt	354	°C

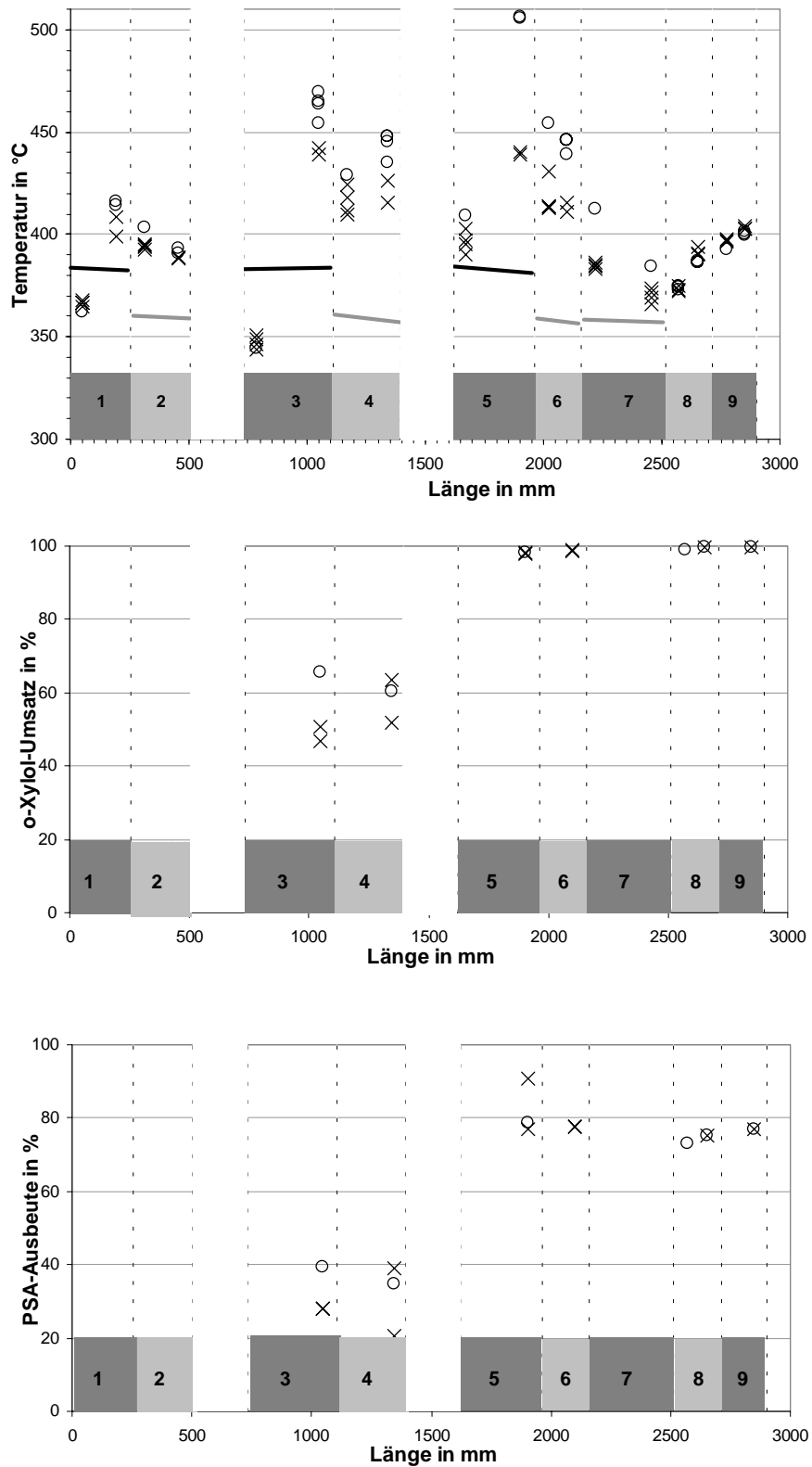


Abb. 4-03: Axialer Verlauf der Messwerte aus Messfahrt 2
 1 bis 9 – Segmente Nr. 1 bis 9
 farbig unterlegte Bereiche – Vermischungssegmente
 x – Messwerte an der Rohrwand; o – Messwerte in der Zentralzone
 durchgezogene Linien – Wärmeträger

Der sonderbare Effekt im Bereich der beiden adiabaten Segmente, der bei der 1. Messfahrt beobachtet werden konnte, stellt sich bei dieser Messfahrt nicht ein.

Abbildung 4-04 zeigt die radialen Temperaturprofile des 3. und des 5. Segments. Auch hier sieht man wieder deutlich die parabolische Gestalt der Ausgleichskurven.

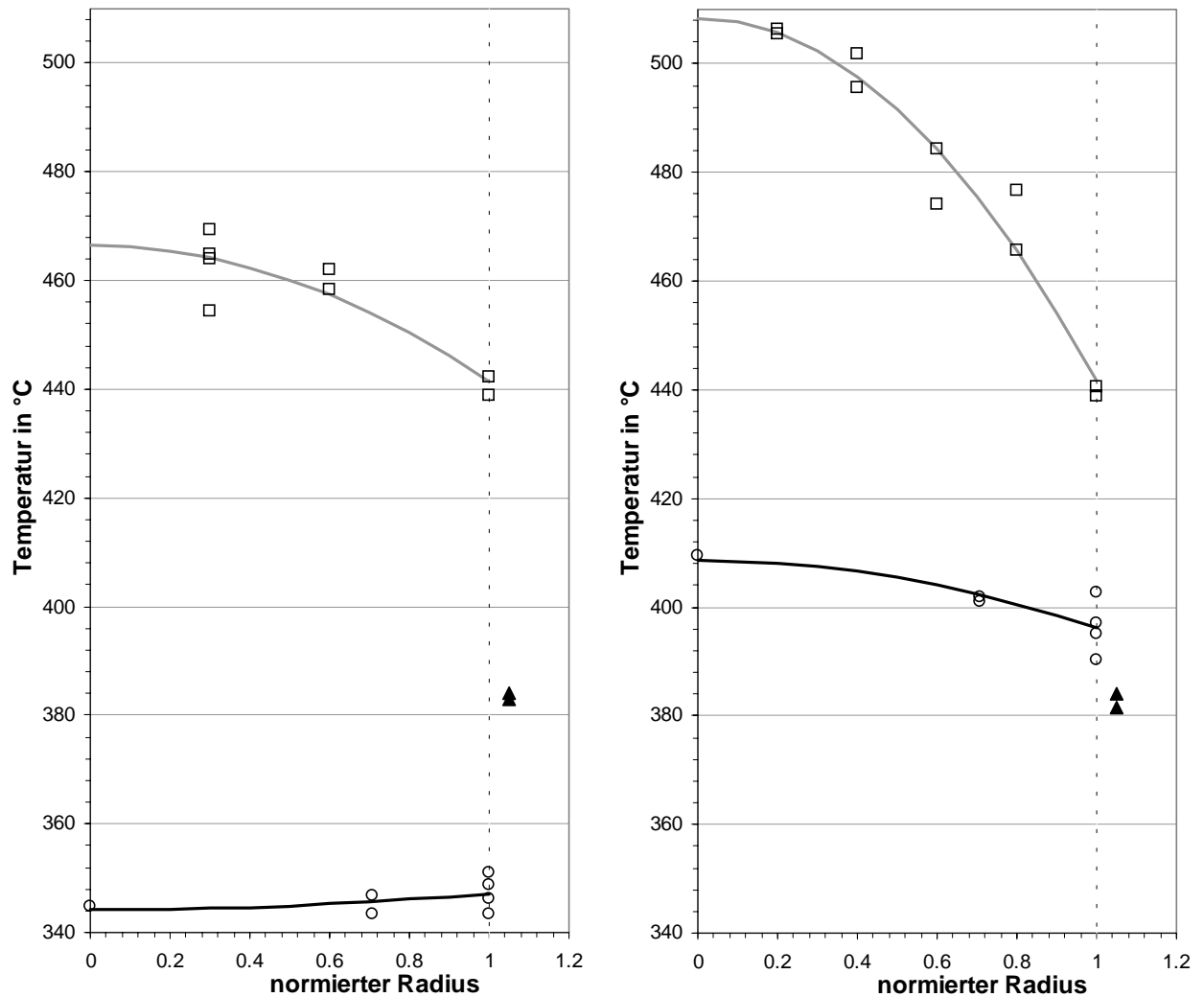


Abb. 4-04: Radialer Temperaturverlauf der Messwerte aus Messfahrt 2 (links – Segment 3, rechts – Segment 5)

- obere Messzelle (Messwerte mit Ausgleichskurve)
- untere Messzelle (Messwerte mit Ausgleichskurve)
- ▲ Messwerte des Wärmeträgers
- Reaktorinnenwand

Analog zu Abb. 4-02 wird die Anisotropie der Katalysatorschüttung durch die Streuung der Temperaturmesswerte bei gleicher radialer Position, aber unterschiedlicher Winkelposition deutlich.

4.2.3 Messfahrt 3 – Hoher Durchsatz

Bei dieser Messfahrt wird der Luftdurchsatz am Reaktoreingang noch mehr gesteigert. Auf alle drei Messfahrten bezogen ergibt sich damit ein Bereich der Massenstromdichte von

$$G_{\text{ges}} = 1177 \dots 36900 \frac{\text{kg}}{\text{m}^2 \text{ h}}. \quad (4-01)$$

Die für diese Messfahrt relevanten Betriebswerte sind in Tabelle 4-03 erfasst.

Tabelle 4-03: Betriebswerte für die 3. Messfahrt

Größe	Wert	Einheit
$\dot{V}_{\text{Luft}}^{\text{N}}$	22400	l/h
$\dot{V}_{\text{o-Xylol}}^{\text{N}}$	850	ml/h
$x_{\text{o-Xylol}}$	0.69	%
G32	36900	kg/(m ² *h)
$\dot{V}_{\text{Luft}}^{\text{N}}$ (ZE 1)	2680	l/h
G51	16200	kg/(m ² *h)
$\dot{V}_{\text{Luft}}^{\text{N}}$ (ZE 2)	3600	l/h
G80	7500	kg/(m ² *h)
T_{Eintritt}	637	K
$\dot{V}_{\text{Öl}}$ (heißer Kreislauf)	0.64	m ³ /h
$\dot{V}_{\text{Öl}}$ (kalter Kreislauf)	0.19	m ³ /h
$T_{\text{Öl}}$ Thermostat heiß	382	°C
$T_{\text{Öl}}$ Thermostat kalt	372	°C

In Auswertung dieser Messfahrt (s. Abb. 4-05) lässt sich feststellen, dass die Reaktion erst im dritten Segment beginnt und bis hin zum sechsten Segment verläuft. Am Ende des sechsten Segments liegt nahezu vollständiger o-Xylol-Umsatz und ca. 80% PSA-Ausbeute vor. Das „Verschieben“ der Reaktionszone in den Bereich der Reaktorsegmente mit Nenndurchmesser 80 mm (ab Segment 5) durch Änderung der Betriebsparameter ist trotz großer Bemühungen leider nicht gelungen, so dass dieser Zustand für die 3. Messfahrt übernommen wurde.

In den ersten beiden Segmenten passiert sowohl bezüglich der Temperatur als auch des Umsatzes bzw. der Ausbeute bis auf die moderate Erwärmung des Gasstroms durch die Temperierung so gut wie nichts. Vermutlich wirkte sich diesbezüglich auch eine Katalysatordeaktivierung in diesen Segmenten aus. Ebenfalls deutlich zu erkennen ist die Wirkung der beiden Zwischeneinspeisungen. Durch die in diesem Fall relativ großen Luftströme (bezogen auf den Hauptgasstrom im Reaktor) wird eine Abkühlung des Gasstromes um ca. 30 K bei der ersten und um ca. 60 K bei der zweiten Zwischeneinspeisung erreicht.

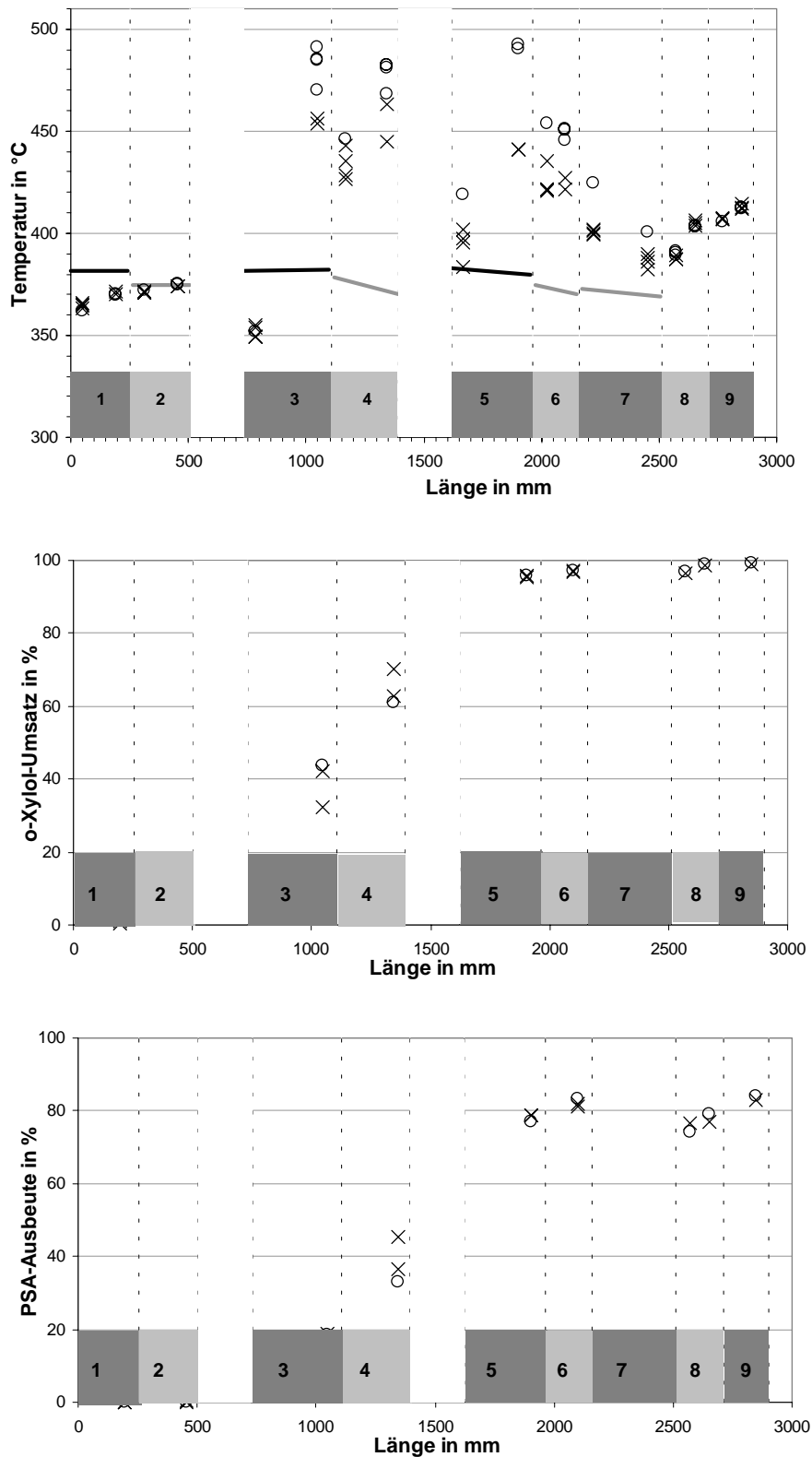


Abb. 4-05: Axialer Verlauf der Messwerte aus Messfahrt 3
 1 bis 9 – Segmente Nr. 1 bis 9
 farbig unterlegte Bereiche – Vermischungssegmente
 x – Messwerte an der Rohrwand; o – Messwerte in der Zentralzone
 durchgezogene Linien – Wärmeträger

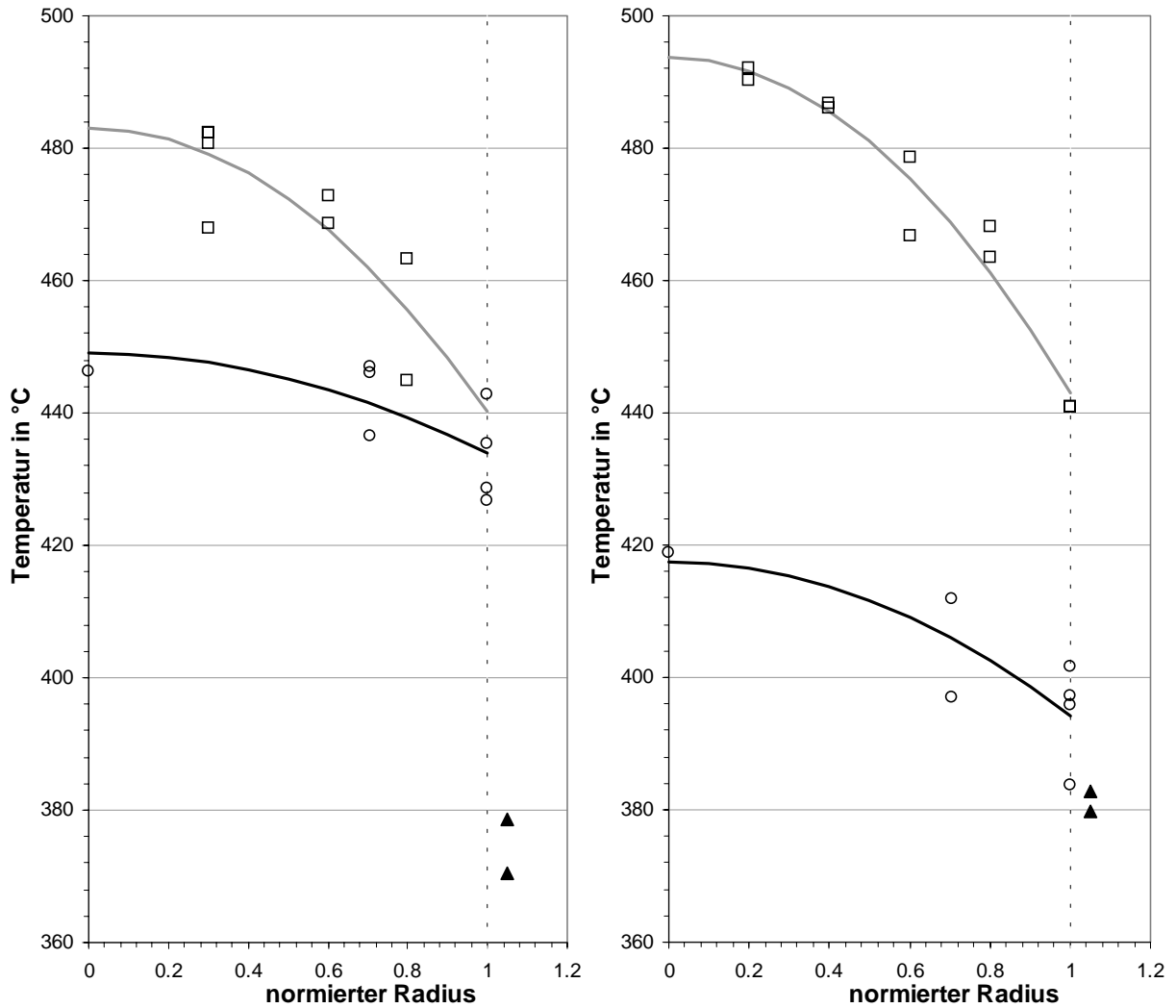


Abb. 4-06: Radialer Temperaturverlauf der Messwerte aus Messfahrt 3 (links – Segment 4, rechts – Segment 5)

- obere Messzelle (Messwerte mit Ausgleichskurve)
- untere Messzelle (Messwerte mit Ausgleichskurve)
- ▲ Messwerte des Wärmeträgers
- Reaktorinnenwand

Auch bei dieser Messfahrt erkennt man wieder deutlich den parabolischen Verlauf der gemessenen Temperaturen und die Anisotropie der Schüttung (Abb. 4-06). Dargestellt sind die radialen Temperaturverläufe des 4. (links) und des 5. (rechts) Segments.

4.2.4 Aktivitätsversuche

Im Anschluss an die 2. und 3. Messfahrt – nach vollständiger Messwertaufnahme und Durchführen der Wärmeübertragungsversuche – werden die Betriebsbedingungen aus Messfahrt 1 wieder eingestellt und nach Abwarten des stationären Zustandes der Temperaturverlauf mit dem aus der 1. Messfahrt verglichen.

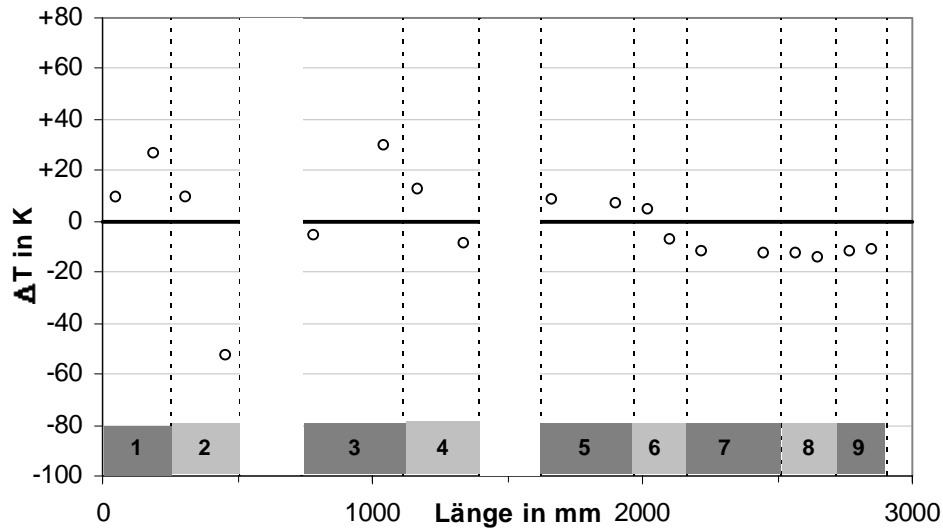


Abb. 4-07: Axialer Verlauf der Temperaturdifferenzen des Aktivitätsversuches 1 (Vergleich Zustand nach Messfahrt 2 mit Messfahrt 1)
1 bis 9 – Segmente Nr. 1 bis 9
farbig unterlegte Bereiche – Vermischungssegmente
o – radial gemittelte Werte

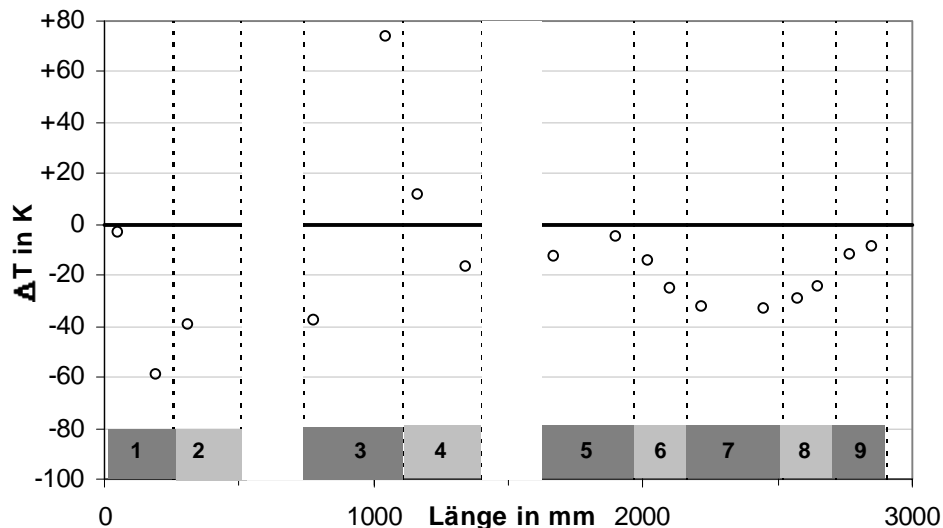


Abb. 4-08: Axialer Verlauf der Temperaturdifferenzen des Aktivitätsversuches 2 (Vergleich Zustand nach Messfahrt 3 mit Messfahrt 1)
1 bis 9 – Segmente Nr. 1 bis 9
farbig unterlegte Bereiche – Vermischungssegmente
o – radial gemittelte Werte

Die Abbildungen 4-07 und 4-08 zeigen die Temperaturdifferenzen zwischen den Messwerten des entsprechenden Aktivitätsversuches und denen der Messfahrt 1 im stationären Zustand. Die Differenz wird dabei für jede einzelne Temperaturmessstelle gebildet aus

$$\Delta T_{\text{Akt}} = T_{\text{Akt}} - T_{\text{MF1}} \quad (4-02)$$

Die Temperaturdifferenzen mehrerer radialer Temperaturmesswerte mit gleicher axialer Koordinate wurden dabei über den Rohrradius gemittelt und aus optischen Gründen als einzelner Differenzwert im Diagramm aufgetragen.

In Auswertung der Aktivitätsversuche kann man sagen, dass nach Abschluss der Messfahrt 2 (Abb. 4-07) die deutlichsten Temperaturdifferenzen im 2. und 3. Segment liegen, wobei sich am Ende des 2. Segmentes eine negative Differenz von etwa -50 K gegenüber dem Messwert an der gleichen axialen Position aus der Messfahrt 1 ergibt. Nach der 3. Messfahrt stellt sich an dieser Stelle sogar eine Temperaturdifferenz von etwa -90 K ein. Das lässt vermuten, dass innerhalb des 2. Segments die Katalysatoraktivität im Laufe der Zeit abnahm. Sicherlich wurde diese Desaktivierung dadurch begünstigt, dass während der 1. Messfahrt das 2. und das 3. Segment den Bereich des „hot spot“ bildeten.

Im 3. Segment werden positive Temperaturdifferenzen gemessen (Messfahrt 2 gegenüber Messfahrt 1: ca. $+30$ K; Messfahrt 3 gegenüber Messfahrt 1: ca. $+75$ K). Dieses Verhalten deutet jedoch auf eine weitere Zunahme der Katalysatoraktivität hin.

Ab dem 4. Segment sind die beiden Verläufe der axialen Temperaturdifferenzen qualitativ gleich. Quantitativ kann man sagen, dass beim Aktivitätsversuch nach der 3. Messfahrt betragsmäßig größere Temperaturdifferenzen auftreten als bei Aktivitätsversuch nach der 2. Messfahrt.

4.2.5 Wärmeübertragungsversuch 1

Nach Beendigung der Messfahrt 2 wurde das Abkühlen der Versuchsanlage gleich dazu genutzt, die Daten für den Wärmeübertragungsversuch 1 zu gewinnen. Es wird ein definierter Anfangszustand nach Beendigung der Messwerterfassung der Messfahrt 2 (Gasprobenahme) eingestellt. Dieser Anfangszustand ist durch die Änderung verschiedener Betriebskenngrößen, die nach Möglichkeit zeitgleich verstellt werden sollten, charakterisiert. Die dabei wesentlichsten Größen sind:

- Sollwert für Durchfluss o-Xylol-Regler auf Null
- Sollwert (Temperatur) für Thermostaten Verdampfer und Vorheizler auf 100 °C
- Sollwert für Durchfluss Zwischeneinspeisung Luft 2 auf Maximum (10 m³/h)

Die restlichen Betriebskenngrößen bleiben unverändert.

Mit dem o-Xylol als Reaktionspartner fehlt nun gleichzeitig das Potential, die Energie durch die Exothermie der Reaktion aufrechtzuerhalten. Dadurch und wegen der absinkenden Wärmezufuhr vor dem Reaktor (Thermostaten Verdampfer und Vorheizler) fällt nun die Temperatur des Gasgemisches über die Zeit ab, was noch durch die zusätzlich eingespeiste Luft begünstigt wird. Dieser zeitliche Verlauf der Gastemperaturen bildet die Grundlage für die Schätzung der Wärmetransportparameter des mathematischen Modells. Beispielhaft sind repräsentative Ergebnisse in Abbn. 4-09 und 4-10 dargestellt.

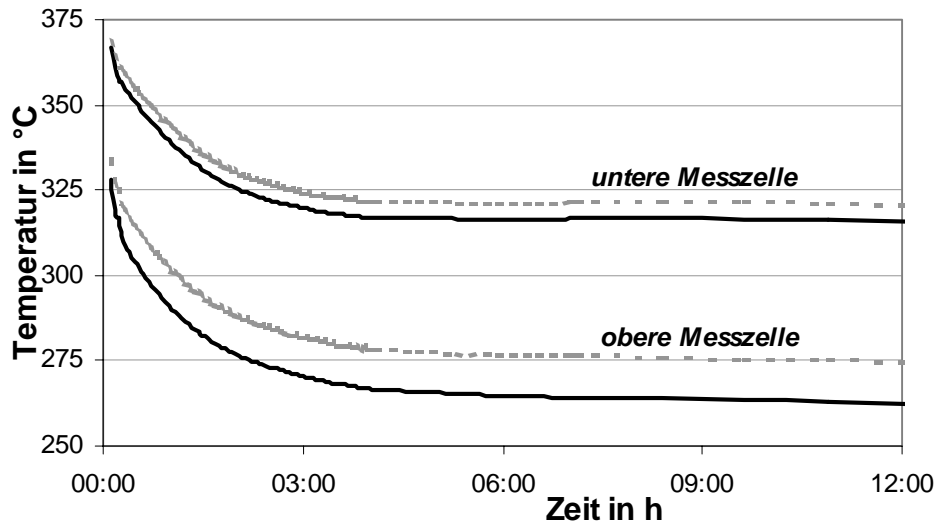


Abb. 4-09: Zeitlicher Verlauf der Messwerte des Wärmeübertragungsversuches 1 (Werte für das 3. Reaktorsegment)
 — Temperaturen in der Zentralzone (bei $r=0$)
 - - - - - Temperaturen an der Reaktorwand (bei $r=R$)

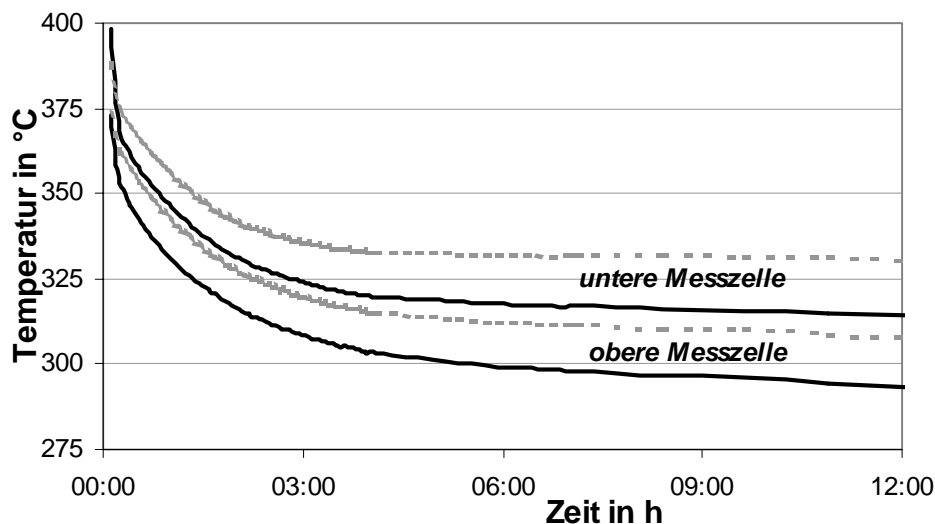


Abb. 4-10: Zeitlicher Verlauf der Messwerte des Wärmeübertragungsversuches 1 (Werte für das 5. Reaktorsegment)
 — Temperaturen in der Zentralzone (bei $r=0$)
 - - - - - Temperaturen an der Reaktorwand (bei $r=R$)

4.2.6 Wärmeübertragungsversuch 2

Analog zum Wärmeübertragungsversuch 1 wird der stationäre Zustand, der sich nach Beendigung der 3. Messfahrt einstellt, wieder als Grundlage für den Wärmeübertragungsversuch 2 verwendet. Der definierte Anfangszustand für diesen Versuch ist durch folgende Betriebskenngrößen charakterisiert:

- Sollwert für Durchfluss o-Xylol-Regler auf Null
- Sollwert (Temperatur) für Thermostaten Verdampfer und Vorheizer auf 100 °C
- Sollwert für Durchfluss Zwischeneinspeisung Luft 2 auf Maximum (10 m³/h)

Die restlichen Betriebskenngrößen bleiben, analog zum Wärmeübertragungsversuch 1, unverändert.

Der zeitliche Verlauf der Gastemperaturen (Beispiele s. Abbn. 4-11 und 4-12) bildet wiederum die Grundlage für die Schätzung der Wärmetransportparameter des mathematischen Modells.

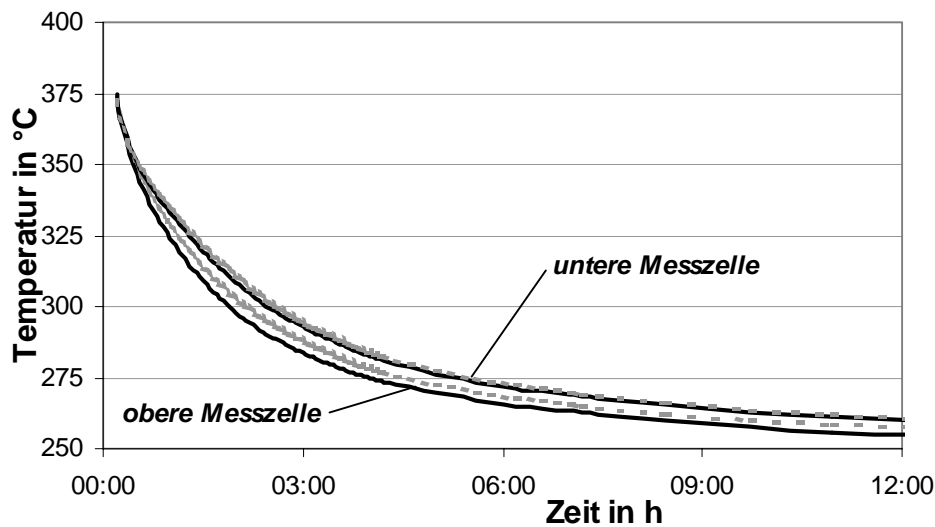


Abb. 4-11: Zeitlicher Verlauf der Messwerte des Wärmeübertragungsversuches 2 (Werte für das 4. Reaktorsegment)
 — Temperaturen in der Zentralzone (bei $r=0$)
 - - - - - Temperaturen an der Reaktorwand (bei $r=R$)

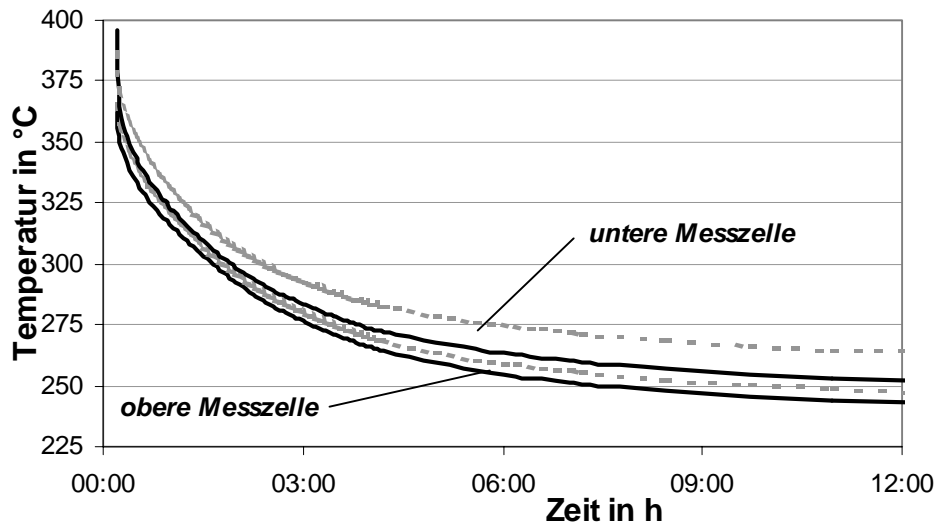


Abb. 4-12: Zeitlicher Verlauf der Messwerte des Wärmeübertragungsversuches 2 (Werte für das 5. Reaktorsegment)

- Temperaturen in der Zentralzone (bei $r=0$)
- - - - - Temperaturen an der Reaktorwand (bei $r=R$)

4.2.7 Auswertung der Wärmeübertragungsversuche

Für die beiden Wärmeübertragungsversuche liegen – abhängig von der Aufzeichnungszeit des PLS bzw. des EXCEL-Makro-Programms – einige Tausend Messwerte vor. Da sich eine Aufzeichnungszeit von 30 sec bei den Messfahrten 1 bis 3 als sehr günstig erwies, wurde diese auch bei den Wärmeübertragungsversuchen verwendet. Entgegen der Auswertung der Messfahrten mit Reaktion gibt es jetzt allerdings keinen stationären Zustand, da die instationäre Abkühlung die Grundlage für die Auswertung und spätere Schätzung der Wärmetransportparameter bildet.

Wegen der großen Anzahl der diskreten Messwerte ist eine sinnvolle Verdichtung notwendig. Dabei wurde als Maximalzahl der Zeitpunkte der Wert 100 festgelegt. Die Abkühlkurven der einzelnen Temperaturmessstellen verlaufen qualitativ alle ähnlich. Mit einem steilen Gradienten beginnend, der immer flacher wird, nähern sich die Zeitverläufe asymptotisch ihrem jeweiligen Endwert.

Es werden also die Zeitverläufe in insgesamt drei Bereiche unterteilt. Aus dem ersten Bereich der steilen Gradienten werden 80 Werte entnommen, aus dem Übergangsbereich 15 Werte und aus dem asymptotischen Bereich noch fünf Werte. Innerhalb der drei Zeitbereiche ist die zeitliche Differenz zwischen zwei entnommenen Werten gleich groß. Die Lage der Grenzen zwischen den drei Bereichen ist für beide Wärmeübertragungsversuche und für alle Reaktorsegmente gleich und wird subjektiv – je nach Verlauf der Abkühlkurven – festgelegt.

Mit diesem Verfahren konnte sichergestellt werden, dass trotz der Reduzierung der Anzahl der Messwerte ein kaum ins Gewicht fallender Informationsverlust auftritt.

4.3 Probleme beim Versuchsbetrieb

Während der Aufbauphase – beim Verlegen der Kapillarröhrchen für die Probenahme – gestaltete sich das Anbringen der Kapillarröhrchen an die Messzellen sowie die Verlängerung der Kapillarröhrchen als recht schwierig. Die Hartlot-Verbindungen mussten einerseits nach außen hin stofflich dicht sein; andererseits war der Gasdurchgang durch die sehr kleinen Kapillaren zu gewährleisten.

Die im sog. „heißen“ Wärmeträgerkreislauf befindliche Zahnradpumpe war anfangs auf der 8-m-Bühne der Praktikumschale IV direkt neben dem zum gleichen Kreislauf gehörigen Thermostaten installiert. Es zeigte sich, dass die Zahnradpumpe während des Betriebes bei noch relativ niedrigen Temperaturen im Wärmeträger (ca. 100 – 150 °C) mehrmals ohne ersichtlichen Grund abschaltete. Dabei lag die Vermutung nahe, dass die Pumpe „trocken“ läuft, d.h. dass der ununterbrochene Film flüssigen Wärmeträgers direkt vor der Pumpe abreißt. Zur Lösung dieses Problems wurden zwei verschiedene Maßnahmen ergriffen. Erstens wurde die Zahnradpumpe um eine Etage nach unten, also von der 8-m-Bühne auf die 4-m-Bühne, gestellt. Damit sollte erreicht werden, dass durch das jetzt deutlich längere Steigrohr an der Saugseite der Pumpe der zusätzliche hydrostatische Druck auf die Flüssigkeitssäule wirkt und einem Abreißen des Flüssigkeitsfilms entgegenwirkt. Die Veränderung der vertikalen Position der Pumpe machte eine Neuverlegung der bis dahin vorhandenen Rohrleitungen für den Wärmeträger notwendig. Zweitens wurde das Radialspiel der Zahnradpumpe verkleinert. Dazu musste die Pumpe zur Lieferfirma eingeschickt werden.

Ein weiteres Problem bildeten die ziemlich großen Wärmeverluste an metallischen Oberflächen zur Umgebung hin. So wurden vor allem beim „heißen“ Wärmeträgerkreislauf trotz isolierter Rohrleitungen die Wärmeverluste deutlich, weil die Temperatur knapp unter 400 °C kaum stabil gehalten werden konnte. Abhilfe schaffte eine Isolierung der in diesem Kreislauf befindlichen Zahnradpumpe und zusätzliche elektrische Beheizung der Rohrleitung an der Saugseite der Pumpe.

Während des Versuchsbetriebes kam es häufig zu Störungen der Thermostaten wegen der extrem hohen Temperaturen (z.B. Defekt der Heizspirale). Eine ständige Überwachung der Inertisierung der Thermostaten mit Stickstoff war erforderlich, um eine vorzeitige Alterung des Wärmeträgers zu verhindern.

Im Verlauf der Versuchsfahrten zeigten sich Grenzen der Regeleinrichtungen der Versuchsanlage. Das betrifft insbesondere die Regelbereiche der Luft- und des o-Xylol-Reglers. Nach Beendigung einer Versuchsfahrt wurden mit diesen Informationen die Eckdaten der Betriebsparameter der nächsten Versuchsfahrt festgelegt. Damit machte sich unter Umständen ein Tausch der Luftregler

untereinander bzw. der Austausch des o-Xylol-Reglers durch einen Regler mit größerem Regelbereich erforderlich. Da die Regler sowohl in bestehende Rohrleitungen eingebunden als auch am PLS angeschlossen und konfiguriert sind, war unter Umständen eine Änderung der Rohranschlüsse bzw. eine Umkonfiguration am PLS notwendig.

Ein ganz entscheidendes Problem ergab sich bei größer werdenden Luftdurchsätzen am Reaktoreintritt. Der Verdampfer war in der ersten Entwicklungsstufe mit feinkörnigem Chemosorb gefüllt, um das flüssig einströmende o-Xylol damit zu absorbieren und dem durch das Chemosorb hindurch strömenden Luftstrom mittels Desorption stetig beizumischen. Als während des Einfahrens der 2. Messfahrt versucht wurde, den Eingangsluftstrom noch weiter zu erhöhen, ergab sich oberhalb von ca. 12 Nm³/h Luftdurchsatz innerhalb des Verdampfers ein schwingender Zustand. Dies machte sich einerseits durch ein extremes Schwingen des den Absolutdruck messenden Manometers und andererseits durch sägezahnartige Kurven der beiden Regler (Luft Eintritt; o-Xylol-Eintritt) am PLS bemerkbar. Zur Lösung dieses Problems wurde der Verdampfer nach Abschluss der 2. Messfahrt komplett neu konzipiert. Dabei wurde das Wirkprinzip modifiziert. Die Chemosorb-Schüttung des bisherigen Verdampfers führte zu einem sehr hohen Druckverlust. Deshalb konnten die Regler nicht mehr richtig arbeiten. Daraus entstanden schließlich die sägezahnartigen zeitlichen Verläufe der Regler-Istwerte. Der neue Verdampfer wurde mit einem schräg eingebauten Blech versehen, auf das das vom o-Xylol-Regler kommende Kapillarröhrchen aufgelötet ist. In den freien Raum zwischen dem Blech und der Rohrwand werden zylinderförmige Partikel angeordnet. Die Verdampfung geschieht nun nach dem Prinzip der Filmverdampfer. Mit dem neuen Verdampfersystem, was einen weitaus geringeren Strömungswiderstand als das alte System hat, konnte der oben beschriebene Effekt vermieden werden. Damit war es auch möglich, stabile, richtig ausgeregelte Luftströme mit der Versuchsanlage fahren zu können.

5 Charakterisierung und Aufbereitung der Messdaten

Dieser Abschnitt beschreibt das Erfassen der Messwerte, deren Aufzeichnung und Speicherung. Dabei wird die Messwerterfassung unterteilt in mittels Thermoelementen erfasste Temperaturmesswerte und Konzentrationsmesswerte, die – je nach Art der Komponente – mit gaschromatographischen oder spektroskopischen Methoden ermittelt werden können. Des Weiteren folgt eine kurze Beschreibung des Datenaufzeichnungsprogramms und eine Begründung, warum eine sinnvolle Verdichtung der gemessenen Werte erforderlich ist.

5.1 Erfassen der Messwerte

Zur Messung der Temperaturen im Wärmeträger werden an jedem temperierten Reaktorsegment (am Einlauf und am Auslauf) mit Thermoelementen (\varnothing 1,5 mm) die entsprechenden Temperaturen erfasst. Dabei ist das Thermoelement mit einer Verschraubung an einem T-Stück der Rohrleitung des Wärmeträgers angebracht. Über eine Ausgleichsleitung wird das Signal des Thermoelements in den Schaltschrank des Prozessleitsystems übertragen und kann dann von der Software des PLS abgefragt werden.

Die Temperaturen in der Schüttung werden hingegen mit Thermoelementen \varnothing 0,5 mm detektiert. Dabei führt man die Thermoelemente durch den zylindrischen Ring der Messzelle in die Schüttung hinein und von dort aus in axialer Richtung an den gewünschten Messort. Frühere Untersuchungen /31/ zeigten, dass das Messergebnis eines Thermoelements durch den sog. „Wurzeleffekt“ verfälscht werden kann, d.h. durch Wärmeleitung innerhalb des Thermoelements wird zusätzliche Wärme der messaktiven Spitze des Thermoelements zugeführt. Um diesen „Wurzeleffekt“ zu vermeiden, wurde die Spitze des Thermoelements spiralförmig gebogen (s. Abb. 5-01 links) und so in jeweils ein Partikel (Hohlstrang-Katalysator) eingeführt. Schließlich muss das Thermoelement mit dem zugehörigen Partikel noch genau in der Schüttung positioniert werden. Die Signalübertragung der gemessenen Temperaturwerte erfolgt analog zu den Thermoelementen für den Wärmeträger.

Für die Realisierung der Gasprobenahme wird ein dünnes Kapillarröhrchen (Außen- \varnothing 1/16“, Innen- \varnothing ca. 1/32“) durch den zylindrischen Ring der Messzelle hindurch in die Schüttung geführt und an der entsprechenden Stelle positioniert. Um ein Zusetzen des Kapillarröhrchens zu verhindern, wurde die Spitze des Kapillarröhrchens zugelötet und am Schaft nahe der Spitze seitlich kleine Schlitze eingebracht (s. Abb. 5-01 rechts). Durch diese Schlitze wird die Gasprobe entnommen, indem der Überdruck im Reaktor das Gas durch die Kapillarröhrchen drückt.

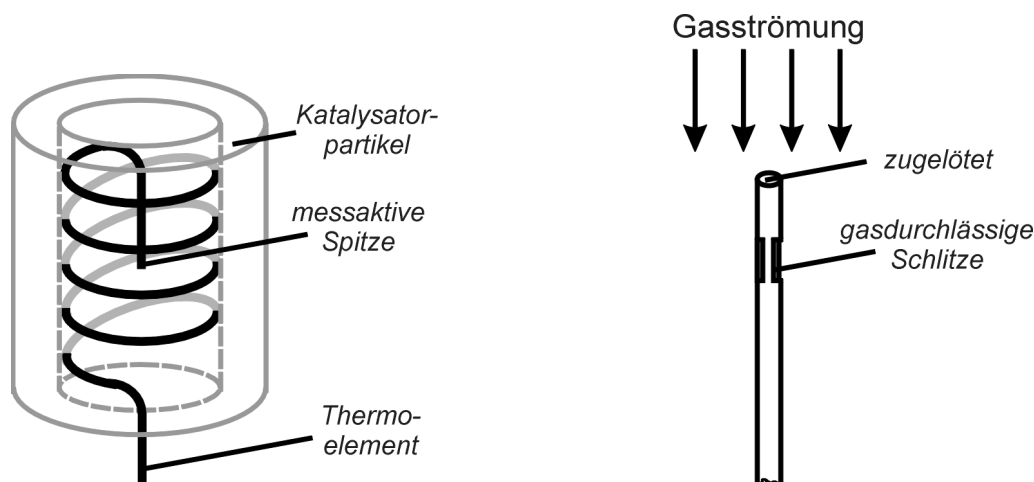


Abb. 5-01: Schematische Darstellung der Spitze der Thermoelemente (links) und der Spitze der Kapillarröhrchen zur Probenahme (rechts)

5.1.1 Aufzeichnung der Temperaturmesswerte

Das Prozessleitsystem der Fa. HONEYWELL ist so aufgebaut, dass alle in das System integrierten Messsignale wiederholt abgerufen (bei Istwerten) bzw. neu gesetzt (bei Sollwerten) werden. Die Reihenfolge richtet sich dabei nach der jeweiligen Software-Adresse innerhalb des PLS. Die Abtastzeit eines einzelnen Wertes ist also von der Gesamtzahl aller Messsignale abhängig. Im Falle der vorliegenden Versuchsanlage betrug diese Abtastzeit ca. 2-3 Sekunden.

Um diese aktualisierten Werte in brauchbarer Form kopieren und speichern zu können, wurde ein EXCEL-Makroprogramm entwickelt, das wiederum ein EXCEL-Add-In verwendet, um über DDE (*dynamic data exchange*) die gewünschten Werte vom PLS in die EXCEL-Tabelle zu kopieren. Dabei werden alle gewünschten Werte als fortlaufende Tabelle abgespeichert. In einem Auswahlfenster (s. Abb. 5-02) wählt man die gewünschten Messstellen aus. Dabei sind im oberen Teil dieses Auswahlfensters drei Kategorien („Thermoelemente“, „Thermostaten/Regler“, „Sonstiges“) angeordnet. In der Kategorie „Sonstiges“ befinden sich z. B. die Thermoelemente der Kapillarrohrbeheizung, der Molanteil des o-Xylois am Eintritt und der Füllstand des o-Xylois-Vorratsbehälters. Die Auswahl erfolgt nun so, dass man, konform der Microsoft Windows-Programmerrichtlinien, die gewünschte Messstelle mit einem Häkchen versieht. Die Messstellenbezeichnung wird zusätzlich noch farbig hinterlegt. Um die Auswahl aller Messstellen einer Kategorie zu vereinfachen, gibt es jeweils die Möglichkeit, alle Messstellen auszuwählen oder alle Messstellen zu deaktivieren, d.h. nicht auszuwählen.

Im unteren Teil des Auswahlfensters kann man weiterhin ein Zwischenspeichern der EXCEL-Datei vornehmen und die Aufzeichnungszeit festlegen. Das Zwischenspeichern dient einerseits zur Absicherung der bisher aufgezeichneten Daten bei evtl. Programm- oder Rechnerabsturz, andererseits

zur Möglichkeit des Zugriffs auf die Datei während der Aufzeichnung. Der Standardwert hierfür beträgt 50 Schritte, d.h. nach 50-maligem Kopieren der Daten vom PLS wird die Datei auf der Festplatte gespeichert. Die Aufzeichnungszeit ist die Zeit, nach der die nächsten Werte vom PLS geholt werden. Diese sollte man bei Auswahl einer großen Menge an Werten nicht zu kurz wählen, damit das Programm das Kopieren über DDE und das Darstellen der Werte in der Tabelle auch innerhalb dieser Zeitdifferenz vornehmen kann. Der Standardwert von 30 sec hat sich bei Auswahl aller Messstellen als sehr günstig erwiesen. Schließlich wird über die „Okay“-Schaltfläche die Aufzeichnung der Daten in die EXCEL-Datei gestartet bzw. über die „Abbrechen“-Schaltfläche alle Änderungen verworfen und das Programm abgebrochen.

Um nach Abschluss der jeweiligen Messfahrt nachvollziehen zu können, welche *Reaktion* der Versuchsanlage auf welche *Aktion* (z.B. Verstellen eines Reglers zum Zeitpunkt X) in welchem zeitlichen Rahmen folgt, machte es sich vor Versuchsbeginn erforderlich, die Systemzeiten des Rechners, auf dem das PLS-Programm lief, und des Rechners mit dem EXCEL-Makro-Programm in Übereinstimmung zu bringen. Parallel zur Aufzeichnung der PLS-Messwerte mit dem beschriebenen EXCEL-Programm wird außerdem jede Beobachtung und jede Änderung von Eingabeparametern während der Versuchsfahrten und im Anfahrprozess per Hand protokolliert.

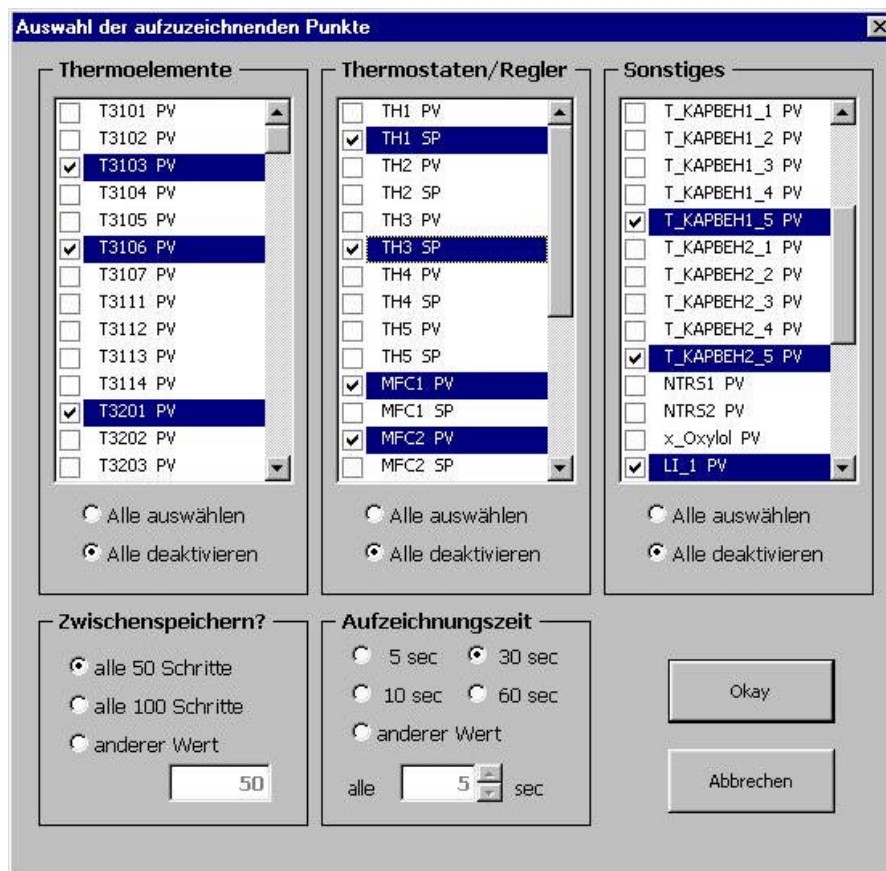


Abb. 5-02: Screenshot des selbst erstellten Programms zur Speicherung der Werte des PLS

Ein zeitlich definierter Beginn des Aufzeichnungsprogramms war nicht vorgesehen. Bei jeder Versuchsfahrt wurde deshalb die Aufzeichnung mit Inbetriebnahme der Reaktion, also beginnender o-Xylo-Zufuhr, gestartet. Das Ende der Aufzeichnung lag nach komplettem Abfahren der Versuchsanlage nach Beendigung aller notwendigen Messungen.

5.1.2 Ermittlung der Konzentrationsmesswerte

Nach Erreichen des stationären Zustandes der Versuchsanlage werden nacheinander alle Konzentrationsmessstellen bestimmt. Wie bereits in Abschnitt 3 beschrieben, fließen die Gasproben wegen des Überdrucks im Versuchsreaktor durch die jeweiligen Kapillarröhrchen. Alle 34 Kapillarröhrchen sind beheizt und am anderen Ende an einem Multipositionsventil angeschlossen. Von diesem Multipositionsventil aus verläuft nur noch ein Kapillarröhrchen zu einem Zwei-Wege-Ventil, das manuell oder vom PLS aus den Weg weiter zum Gaschromatographen oder zum Infrarot-Spektroskop freigibt.

Die organischen Komponenten des Gasgemisches werden mit chromatographischen Analysemethoden ermittelt. Der Gaschromatograph (Chrompack CP 9002, Abb. 5-03) lässt dabei die Gasprobe in eine Trennsäule hinein. Getrennt nach Siedepunkten verlassen die Komponenten die Trennsäule und werden am FID (Flammen-Ionisations-Detektor) verbrannt. Dabei entsteht ein Peak im Chromatogramm. Die integrierte Fläche unterhalb des Peaks ist proportional zur Menge der Komponente bzw. deren Konzentration in einem Gemisch. Die zeitliche Verzögerung der Komponenten durch das Auftrennen in der Trennsäule spiegelt sich in der sog. Retentionszeit wider.



Abb. 5-03: Gaschromatograph CHROMPACK CP 900X

Aus /11, 14/ sind die beiden häufigsten Reaktionsschemata bekannt. Die Retentionszeiten der Komponenten sind aber einerseits vom Gemisch selbst und andererseits von den Betriebsgrößen des Gaschromatographen (Art und Länge der Trennsäule, Durchsatz des Trägergases) abhängig. Eine ausführliche Untersuchung der Analytik inklusive Ermittlung der Retentionszeiten für die partielle o-Xylol-Oxidation an baugleichen Infrarotspektroskopen und Gaschromatographen findet sich in /32/. Durch geringfügige Modifikation der Retentionszeitdifferenzen zwischen den Einzelkomponenten können die Werte des Eichgemisches auch auf die realen Messwerte an der Versuchsanlage übernommen werden. Die verwendeten Proben der Eichgemische wurden dabei vom Labor der Professur Reaktionstechnik der Universität Halle bereitgestellt¹. Es wird nun ein Eichgemisch mit fünf organischen Komponenten, die bei der partiellen o-Xylol-Oxidation auftreten können, hergestellt. Aus Praktikabilitätsgründen werden die einzelnen Komponenten in Aceton gelöst.

Über ein vorher in den GC eingespritztes Eichgemisch mit bekannter Zusammensetzung kann man nun die Konzentrationen der Komponenten des Gasgemisches ermitteln. Abbildung 5-04 zeigt beispielhaft ein Chromatogramm eines Eichgemisches, dessen Komponenten o-Xylol, o-Toluylaldehyd, o-Toluylsäure, Phthalsäureanhydrid und Phthalid in Aceton gelöst sind.

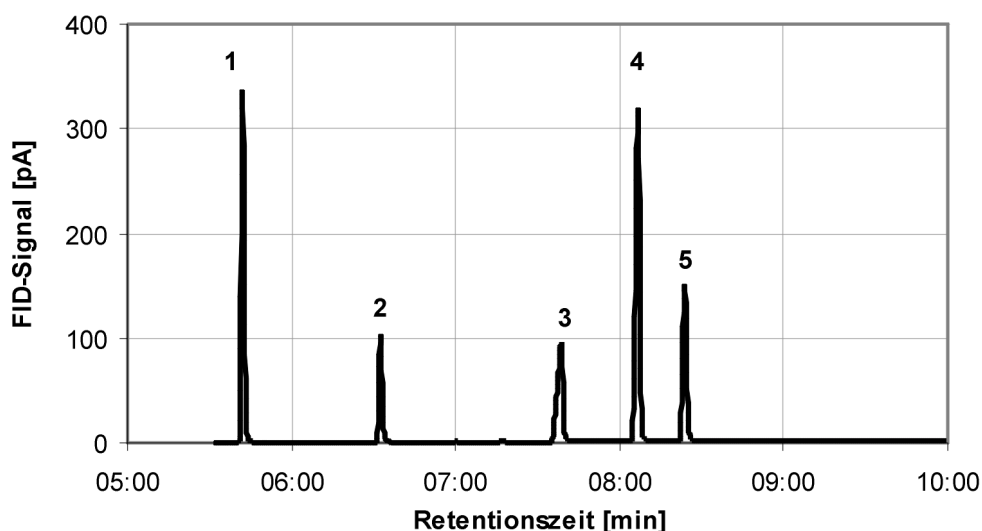


Abb. 5-04: Chromatogramm eines Eichgemisches (Aceton-Peak abgeschnitten)

- 1 – o-Xylol
- 2 – o-Toluylaldehyd (o-TA)
- 3 – o-Toluylsäure (o-TS)
- 4 – Phthalsäureanhydrid (PSA)
- 5 – Phthalid

¹ Herzlichen Dank an dieser Stelle an Frau M. Schönwies für das Herstellen der Eichgemische.

Die anorganischen Komponenten werden über ein Infrarot-Spektroskop (Siemens Ultramat 23, s. Abb. 5-05) erfasst. Für jede Komponente existiert ein eigener Sensor. Die jeweilige Komponente absorbiert einen Teil der im Sensor vorherrschenden Infrarot-Strahlung, dadurch wird die Strahlung geschwächt. Diese Schwächung ist ein Maß der Konzentration der Komponente. Für die Komponente Sauerstoff existiert ein eigener Sensor, der ähnlich wie eine Brennstoffzelle arbeitet. An der Grenzschicht zwischen einer Kathode und einem Elektrolyt wird der Sauerstoff umgesetzt, daraus entsteht ein Strom, der der Sauerstoffkonzentration proportional ist.



Abb. 5-05: Infrarot-Spektroskop SIEMENS Ultramat 23

Mit dem verwendeten Infrarot-Spektroskopen konnten die Konzentrationen der Komponenten Kohlenmonoxid (CO), Kohlendioxid (CO₂) und Sauerstoff (O₂) ermittelt werden.

5.2 Aufbereitung und Verdichtung der Messwertsätze

Sowohl die Temperatur- als auch die Konzentrationsmesswerte müssen aufbereitet bzw. verdichtet werden. Bei den Messfahrten 1 bis 3 wartete man den stationären Zustand ab, ehe mit der Probenahme begonnen wurde. Die ab diesem Zeitpunkt aufgezeichneten Messwerte sind die relevanten Werte für die weitere Nutzung der Daten. Dabei sind die sog. Rohdaten einerseits alle aufgezeichneten Temperaturen im Abstand Δt (s. Abschnitt 5.1.1), die zwar theoretisch über den gesamten Zeitraum hinweg gleich große Werte liefern müssten (Stationarität), aber in der Praxis doch etwas schwankten. Andererseits bilden die abgelesenen stationären Werte am IR-Spektroskop und die zugehörigen Chromatogramme jeder einzelnen Konzentrationsmessstelle die Rohdaten für die Konzentrationsermittlung.

Die aufgezeichneten Temperaturen werden, je nach Art der Messfahrt, unterschiedlich komprimiert und weiter verwendet. Bei den Messfahrten mit Konzentrationsmessung (Messfahrten 1, 2, 3) spielt der gesamte Zeitbereich von Beginn der ersten bis zum Ende der letzten Probenahme eine Rolle. Nach Überprüfung auf nur kleinere Abweichungen von der Stationarität wird das arithmetische Mittel aller gemessenen Temperaturen im gesamten Zeitbereich für jede Temperaturmessstelle errechnet. Dieser Zahlenwert geht im weiteren in die Auswertung der Messfahrten bzw. in die Parameterschätzung als „echter“ Messwert ein.

Die Messfahrten zur Wärmeübertragung verlaufen naturgemäß stark instationär. Eine Mittelung wie bei den Messfahrten mit Konzentrationsmessung ist daher nicht möglich. Die verwendete Verdichtung der Messwerte ist bereits in Abschnitt 4.2.7 beschrieben. Abb. 5-06 veranschaulicht beispielhaft einen Temperatur-Zeit-Verlauf mit den drei Zeitbereichen. Durch dieses „Ausdünnen“ konnte die Anzahl der zeitlichen Messwerte einer Messstelle auf 100 reduziert werden.

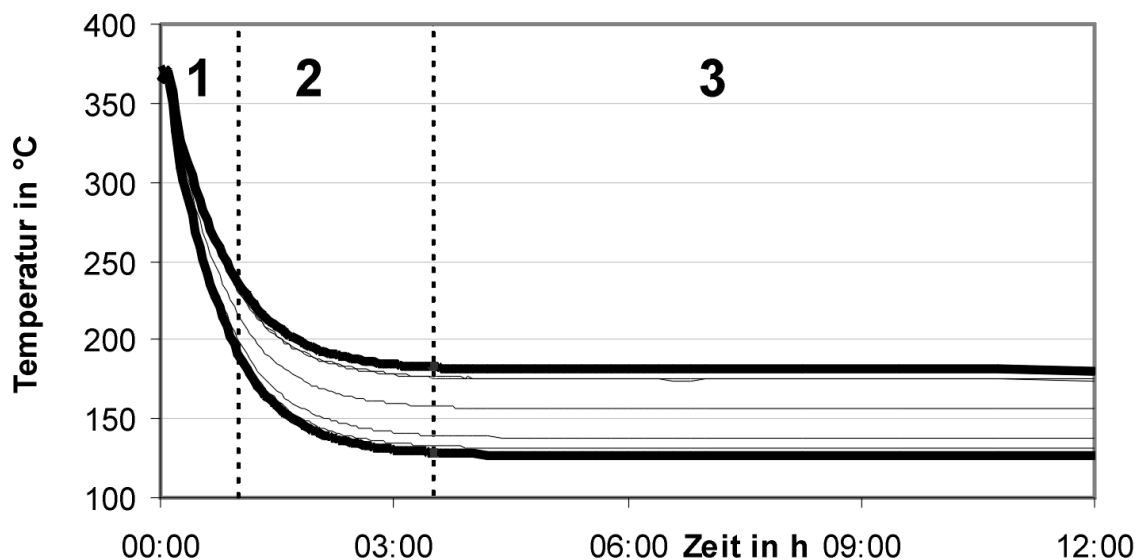


Abb. 5-06: Temperatur-Zeit-Verlauf eines Wärmeübertragungsversuchs, schematische Darstellung mit drei verschiedenen Zeitbereichen

Die Rohdaten zur Ermittlung der Gaszusammensetzung (GC-Chromatogramme und abgelesene stationäre Werte am IR) werden für jede der drei Messfahrten zwecks Überprüfung der Reproduzierbarkeit zweimal aufgezeichnet. Zur Ermittlung der Zusammensetzung des Gasgemisches jeder einzelnen Probe wurde ein EXCEL-Makro-Programm verwendet. Die Vorgehensweise der Berechnung der entsprechenden Konzentrationsmaße, wie Molenströme der Einzelkomponenten, o-Xylol-Umsatz oder PSA-Ausbeute, aus den Rohdaten ist in Anhang 4 näher beschrieben.

6 Schätzung von wärmetechnischen und reaktionskinetischen Parametern

In diesem Abschnitt wird das Software-Paket, das zum Lösen des mathematischen Modells und zur Schätzung der wärmetechnischen und reaktionskinetischen Parameter benutzt wurde, kurz erläutert. Des weiteren folgen einige Ausführungen über die Approximationsgüte verschiedener Literaturmodelle für die zu schätzenden Modellparameter. Die Methodik, die Ergebnisse und aufgetretene Probleme bei der Parameterschätzung werden in einem gesonderten Unterabschnitt behandelt. Schließlich wird im letzten Abschnitt auf der Grundlage der Aktivitätsmesswerte versucht, eine ausgewählte Messfahrt mit dem mathematischen und dem reaktionskinetischen Modell vorauszurechnen.

6.1 Kurzbeschreibung der Anwendung des Software-Pakets zur Simulation und Parameterschätzung

Das Software-Paket PARAZI wurde gemäß Abschn. 2.2.3 zum Lösen der partiellen Differentialgleichungssysteme eingesetzt. Dabei wurden bekannte und bewährte Software-Bausteine (z.B. LIMEX-Integrator, Gauss-Newton-Algorithmen usw.) in die Software aufgenommen. Die Quelltexte des Software-Pakets sind in FORTRAN 77 verfasst.

Die notwendigen Anpassungen der entsprechenden Quelltexte (z.B. Erweiterung der Stoffwertberechnungen, Berücksichtigung der Reaktorstruktur) für die Anwendung der verwendeten Versuchsanlage wurden im Dialog zwischen Mitarbeitern des ZIB und dem Autor dieser Arbeit verwirklicht.

Das Programm läuft wegen der implementierten Grafikroutinen zur Zeit nur auf UNIX-/LINUX-Systemen. Eine Erweiterung in Form einer grafischen Schnittstelle zum kommerziellen Programm MATLAB und damit die Lauffähigkeit der Software auch auf Microsoft WINDOWS-Betriebssystemen wird zur Zeit erarbeitet. Die MATLAB-Schnittstelle wird für die Berechnungen in dieser Arbeit nicht genutzt, daher wird nicht näher darauf eingegangen.

Das Software-Paket PARAZI kann in zwei Teilen betrachtet werden. Der erste Teil beschränkt sich auf die Simulation des mathematischen Problems (s. Abb. 6-01). Die Verwendung setzt einige Vorarbeiten in Form von speziellen Definitionsdateien voraus. Diese Definitionsdateien dienen zur Modellbeschreibung und beinhalten Informationen über den Reaktoraufbau, die Geometrie der einzelnen Segmente, die wärmetechnische Verschaltung, Betriebswerte und modellspezifische Parameter.

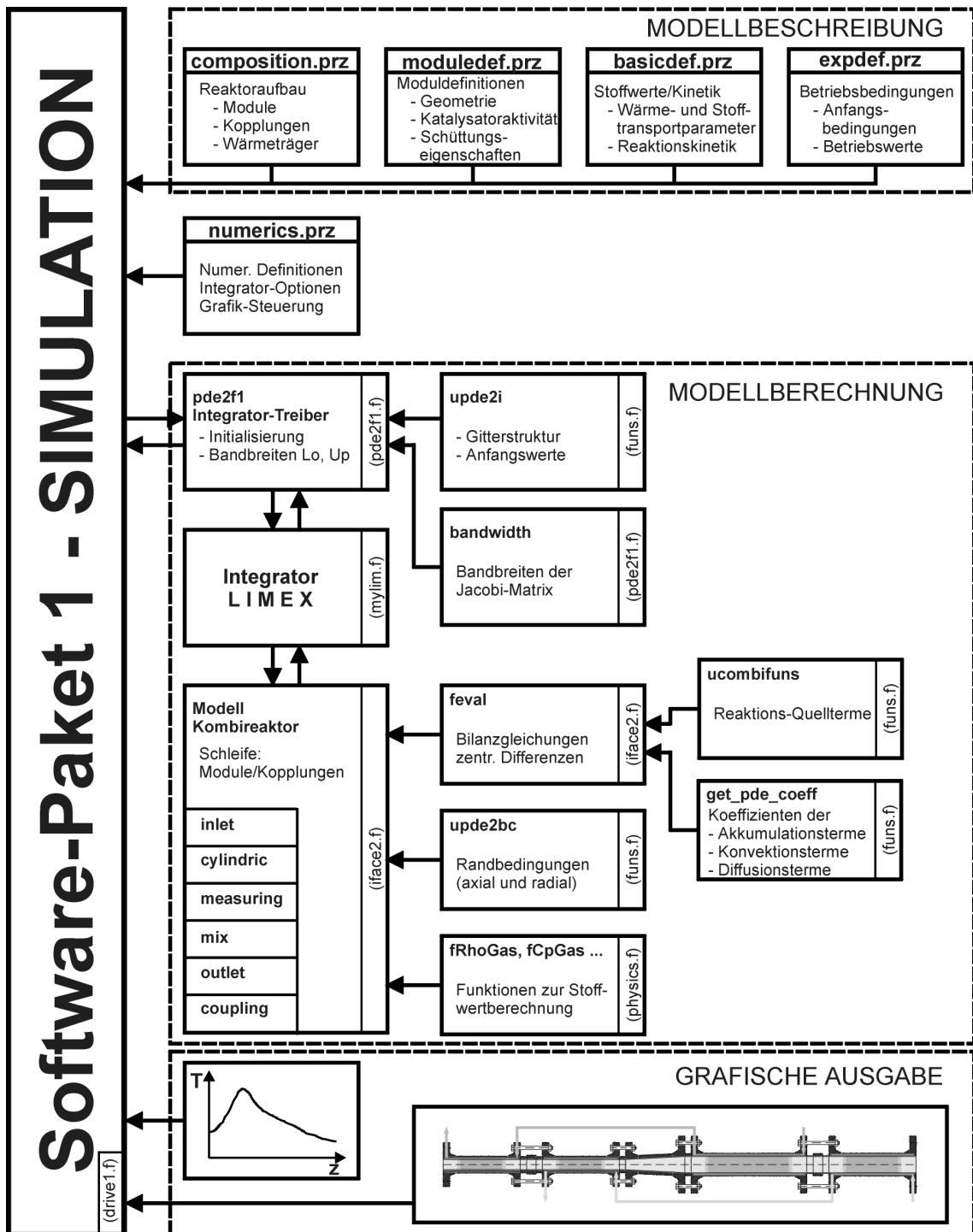


Abb. 6-01: Aufbau des Software-Pakets 1 zur Simulation /39/

In der Datei *moduledef.prz* werden die einzelnen Reaktorsegmente mit ihren geometrischen Abmessungen und ihren Eigenschaften bezüglich der Schüttung (Katalysatorverdünnung) und des evtl. vorhandenen Kühlsystems beschrieben. Außerdem muss die Anzahl der zu verwendenden Gitterpunkte in radialer und axialer Richtung für jedes Segment festgelegt werden. Die im Aufbau des Versuchsreaktors vorhandenen Messzellen bzw. Zwischenringe werden in dieser Definitionsdatei ebenso beschrieben wie die eigentlichen Reaktorsegmente.

In der Definitionsdatei *composition.prz* werden die einzelnen Module in der Reihenfolge zusammengesetzt, wie sie im realen Versuchsreaktor aufgebaut sind. Grundsätzlich an erster Stelle steht immer ein Einlauf-Modul (inlet), während an letzter Stelle immer ein Austritts-Modul (outlet) vorhanden ist. Diese beiden Module sind im Prinzip fiktive Bauteile, die es ermöglichen, am Reaktor-anfang Temperatur- bzw. Konzentrationssprünge (s. mathematisches Modell, Abschnitt 2.2.1) aufzuprägen und am Reaktorende die Werte für Temperatur und Konzentrationen zur Verfügung zu stellen. Die Reihenfolge ist dabei in Strömungsrichtung, die bei der Versuchsanlage gleichzeitig die positive axiale Richtung darstellt, zu betrachten. Alle in der Datei *composition.prz* benutzten Module müssen in der Datei *moduledef.prz* vorhanden sein, wobei nicht alle dort definierten Module verwendet werden müssen. Um die einzelnen Module als Gesamtheit berechnen zu können, ist es notwendig, Koppelbedingungen zwischen je zwei Modulen zu definieren. Diese Koppelbedingungen sind vom Typ der zu koppelnden Module abhängig. Beispielsweise wäre eine Kopplung zwischen zwei Modulen vorstellbar, die die Gleichheit der Funktionswerte (links und rechts) und die Gleichheit der 1. Ableitungen (links und rechts) fordert.

In der Datei *basicdef.prz* befinden sich zum einen Zahlenwerte für modellspezifische Größen (z.B. kinetische Parameter; Gaskonstante; konstant angesehene Stoffwerte usw.) und zum anderen ganzzahlige Werte als Platzhalter, die im weiteren Verlauf des Programms ausgelesen werden. Abhängig vom Wert des Parameters wird dann das entsprechende Unterprogramm aufgerufen (z.B. **fCpGas(u)** zur Berechnung der spezifischen Wärmekapazität des Gasgemisches) oder es werden spezielle Werte gesetzt (z.B. $Cp_{\text{Gas}} = \text{const.}$).

Die Datei *expdef.prz* enthält Informationen über sämtliche wichtigen Betriebsgrößen, mit denen der Versuchsreaktor gefahren wird. So sind z.B. die Ströme (Hauptgasstrom, o-Xylol-Strom und evtl. Zwischeneinspeisungen) durch den Massenstrom, die Temperatur und Zusammensetzung gekennzeichnet. Dabei ist es wegen des grundsätzlich instationären Verlaufs des Lösungsalgorithmus‘ auch möglich, z.B. zeitliche Rampen für die Zudosierung des o-Xylols zum Luftstrom oder lineare Erhöhung der Wärmeträgertemperatur über einen bestimmten Zeitraum zu beschreiben. Des weiteren liefert diese Datei die Anfangs- und die Endzeit der Berechnung (Die Endzeit wird mit einem sehr großen Wert belegt; dieser entspricht per Definition dem stationären Zustand.), den Anfangszustand bei $t=0$ und Informationen zu vorhandenen Wärmeträgerkreisläufen (Massenströme, Eintrittstemperaturen in die temperierten Module).

Eine Datei, in der Einstellungen für numerische Algorithmen, wie Fehler- bzw. Abbruchschranken, Dämpfungsfaktoren, Toleranzen und Wichtungsfaktoren zur Parameterschätzung gesetzt werden können, ist die Datei *numerics.prz*. Viele Einstellungen dieser Datei sind in Form von Schaltern zu verstehen, d.h. „0“ bedeutet „Option nicht angewählt“ und „1“ bedeutet „Option gewählt“. Des Weiteren wird auch die grafische Ausgabe von dieser Datei aus gesteuert.

Alle fünf eben beschriebenen Dateien liegen im Stammverzeichnis des Programms vor. Als ASCII-Dateien sind sie sehr leicht editierbar, allerdings wird dadurch auch die Fehleranfälligkeit erhöht. In den Einleseroutinen des Programms wird aus diesen Gründen möglichen auftretenden Fehlern beim Einlesen der Dateien entgegengewirkt. Sollte doch ein Einlesefehler auftreten, so bricht das Programm mit einer entsprechenden Meldung ab. Bezüglich des exakten Aufbaus der Definitionsdateien wird an dieser Stelle auf /39/ verwiesen.

Nachdem die o.g. Definitionsdateien fehlerfrei eingelesen werden konnten, erfolgt die eigentliche Modellberechnung. Dabei erfolgt eine Aufteilung der Berechnung in verschiedene Unterprogramme. So werden z.B. die Diffusions- und die Konvektionsterme der partiellen Differentialgleichungen (PDE) des mathematischen Modells in der Routine *get_pde_coeff* der Datei *funcs.f* beschrieben. Die Quellterme der PDE findet man in der Routine *ucombifuns* in der gleichen Datei. Die Routine *feval* in der Datei *iface2.f* sammelt diese Informationen und erstellt aus den Differentialen die entsprechenden zentralen Differenzen. Parallel dazu werden die erforderlichen Randbedingungen des mathematischen Modells innerhalb der Routine *upde2bc* in *funcs.f* definiert. Die notwendigen Stoffwertberechnungen erfolgen sämtlich in der Datei *physics.f*. Dabei sind in dieser Datei u.U. mehrere verschiedene Funktionen für den gleichen Stoffwert implementiert, weil diese teilweise aus verschiedenen Literaturstellen stammen oder zum einen die genaue Berechnung und zum anderen eine Näherungsrechnung mit der Komponente Luft beinhalten. Die Auswahl, welche Funktion zur Modellberechnung verwendet wird, erfolgt dabei in übergeordneten Funktionen, die entsprechend des Wertes eines zugehörigen „Schalters“ in *basicdef.prz* die entsprechende untergeordnete Funktion aufrufen. Die Berechnungen der Stoffwerte sind ausführlich im Anhang 2 dieser Arbeit beschrieben.

Das Modell wird entsprechend der Diskretisierung durch radiale und axiale Gitterpunkte in Strömungsrichtung berechnet. Bei Beginn eines neuen definierten Moduls (z.B. Reaktorsegment oder Messzelle) erfolgt die Auswertung des Modultyps. Je nach verwendetem Modultyp werden entsprechende Unterprogramme aufgerufen. Die Modellierung eines *zylindrischen Moduls* (Modultyp 200) umfasst zweidimensionale Energie- und Stoffbilanzen in Zylinderkoordinaten wie im mathematischen Modell beschrieben. Die PDE werden mittels Linienmethode diskretisiert, wobei zur Berechnung der Wärmeleitungs- und Diffusionsterme eine spezielle Approximation nach NOWAK /39, 40/ Verwendung findet. Ein zylindrisches Reaktorsegment kann in mehreren Schichten mit inerten Partikeln oder mit aktivem Katalysator gefüllt sein. Da der Übergang zwischen diesen Schichten im realen Versuchsreaktor wegen des Ineinandergreifens der zylindrischen Partikel nicht sprunghaft erfolgt, wurde eine Rampenfunktion implementiert, die die lineare Zu- bzw. Abnahme der Katalysatoraktivität in einem

schmalen Bereich beschreibt. Dieser schmale Bereich umfasst zwei Reihen von Gitterpunkten in axialer Richtung. Das *Vermischungsmodul* (Modultyp 500) entspricht dem Vermischungssegment mit optionaler Zwischeneinspeisung. Durch die konische Gestalt wird eine Durchmesserergrößerung des Reaktors in Strömungsrichtung realisiert. Das Vermischungsmodul wird dabei als ideal vermischte Zelle modelliert. Der Gesamtmassenstrom des Gasgemisches des Hauptstromes wird mit dem Massenstrom der Zwischeneinspeisung addiert. Durch die Aufteilung der Kreisfläche in mehrere Kreissegmente können die Teilmassenströme der einzelnen Komponenten bestimmt werden. Mit diesen lassen sich die Zustandsgrößen am Austritt des Vermischungsmoduls (Temperatur und Massenbrüche der einzelnen Komponenten) ermitteln. Ein *Messmodul* (Modultyp 700) besteht aus n_{MZ} Messzellen und $n_{MZ}-1$ Zwischenringen. Zur Modellierung des Messmoduls sind zur Zeit zwei verschiedene Ansätze im Programm implementiert, einerseits ein Modell vollständiger Vermischung und andererseits die Lösung als PDE-System. Bei der Verwendung des Modells vollständiger Vermischung wird der Abbau der radialen Temperatur- und Konzentrationsgradienten gewährleistet. Die Modellierung des Mischvorgangs erfolgt analog zum Vermischungsmodul, allerdings ohne Zufuhr einer Zwischeneinspeisung. Bei der Lösung des Messmoduls als PDE-System kommen die oben bereits erwähnten Energie- und Stoffbilanzen zum Einsatz. Allerdings werden die Quellterme zu Null (inerte Schüttung innerhalb der Messzellen). Auch bei diesem Modell verringern sich die radialen Gradienten. Die Intensität ist hierbei allerdings von den Dispersionskoeffizienten, die im Modell verwendet werden, abhängig.

Je nach der Wahl der geeigneten Simulationsalgorithmen bzw. der verwendeten Diskretisierungsverfahren wird – in Abhängigkeit der aktuellen Betriebsbedingungen in der Datei *expdef.prz* – das Gleichungssystem numerisch gelöst. Dabei erfolgt die Modellberechnung in einer Schleife über alle verwendeten Module (siehe *composition.prz*), wobei die Koeffizienten der Diffusions-, der Konvektions- sowie der Akkumulationsterme in einem Unterprogramm und die Quellterme der Bilanzgleichungen in einem weiteren Unterprogramm beschrieben werden. Die Diskretisierung der Differentiale wird standardmäßig mit zentralen Differenzen vorgenommen. In einem weiteren Unterprogramm folgt die Beschreibung der Randbedingungen. Dabei werden nur die Randbedingungen in radialer Richtung implementiert. In axialer Richtung ist, wie bereits beschrieben, über Koppelbedingungen zwischen je zwei Modulen die Übergabe der jeweiligen berechneten Werte an das nächste Modul gewährleistet. Die axialen Randbedingungen am Reaktor Anfang werden im Einlassmodul (*inlet*) und am Reaktorende im Auslassmodul (*outlet*) beschrieben.

Den Kern des Software-Pakets PARAZI bildet der Integrator LIMEX /43-45/. Dieser fasst alle o.g. Teilinformationen zusammen und berechnet die Lösung des mathematischen Modells. Je nach Einstellung in der Datei *numerics.prz* können während der Berechnung der Lösung neben dem output-Fenster, dass interessante Informationen über den Fortgang der Rechnung in Textform enthält, eine oder mehrere Grafiken angezeigt werden. Die eigentliche Berechnung des Modells vom zeitlichen Startwert t^0 bis zur definierten Endzeit t^{End} erfolgt mit einem linear impliziten EULER-Verfah-

ren mit lokaler Fehlerkontrolle und (Zeit-)Schrittweitenregelung. Das bedeutet, dass große Zeitschritte dann erzeugt werden, wenn zwischen dem aktuellen und dem vorherigen Zeitschritt die Änderung der Lösungen sehr klein ist. Andererseits werden die Zeitschritte verkürzt, wenn sich z.B. eine lokale Temperaturspitze bildet, die immer schmaler und höher wird (entspricht dem „Durchgehen“ eines Reaktors).

Zur Schätzung von Modellparametern dient der zweite Teil des Software-Pakets (s. Abb.6-02), das Unterprogramm *nlscon* (GAUSS-NEWTON-method for the solution of nonlinear least square problems with nonlinear (in)equality constraints). Dabei sind in jedem Iterationsschritt $(n_{\text{par}}+1)$ Modellberechnungen (s.o.) erforderlich, zum einen die Durchrechnung des Modells mit unausgelenkten Parametern und zum anderen mit jeweils einem ausgelenkten Parameter. Aus den Ergebnissen dieser Modellberechnungen wird eine Sensitivitätsmatrix erzeugt. Anschließend ermittelt das Programm eine GAUSS-NEWTON-Korrektur und eine vereinfachte GAUSS-NEWTON-Korrektur, aus denen die Konvergenz des Schätzproblems abgeleitet wird. Sollte beim jeweiligen Iterationsschritt keine Konvergenz vorliegen, wird mit einem verminderten Dämpfungsfaktor die Berechnung wiederholt, im Konvergenzfall dagegen die Parameterschätzung mit dem nächsten Iterationsschritt fortgesetzt. Die Iteration wird abgebrochen, wenn im Vergleich zum vorangegangenen Iterationsschritt die Änderungen der Parameter sehr klein sind.

Es hat sich gezeigt, dass die Modellberechnung der zeitaufwändigste Teil der gesamten Parameterschätzung ist. Einerseits begründet sich der Zeitaufwand auf die Durchrechnung des Modells bis hin zu sehr großen Zeiten („stationärer Zustand“ bei 10^9 sec) und andererseits auf die komplexe Struktur und der daraus resultierenden hohen Anzahl von Gitterpunkten. Des weiteren erhöht auch die Anzahl der gleichzeitig zu schätzenden Parameter wegen der notwendigen Ermittlung der Sensitivitätsmatrix die Zeit für die Parameterschätzung. So ergaben sich Zeiträume von wenigen Minuten bis hin zu mehreren Tagen. Zur Reduzierung dieser recht langen Zeit wurde intensive Code-Optimierung betrieben. Mit einem Profiler-Programm konnten die zeitintensivsten Unterprogramme herausgesucht werden. Der Programmquelltext ist daraufhin so geändert worden, dass auf geschickte Weise die Funktionalität erhalten blieb, jedoch Mehrfachaufrufe von Funktionen weggelassen wurden. Bei der Berechnung z.B. der PECLET-Zahl ist normalerweise die Funktion für die Viskosität sowohl in der REYNOLDS- als auch in der PRANDTL-Zahl erforderlich. Da sich die Viskosität bei der Produktbildung dieser beiden Größen herauskürzt, war es auch möglich, den Aufruf der Viskosität zur Ermittlung der PECLET-Zahl wegzulassen. Diese Methodik brachte eine enorme Zeitersparnis. Wegen des sehr hohen Luftüberschusses während der Versuchsfahrten lag eine diesbezügliche Verallgemeinerung der Stoffwertberechnungen nahe. Vergleichsrechnungen mit identischen Betriebsparametern, aber verschiedenen Stoffwertberechnungen (zum einen für das Gemisch, zum anderen für Luft) führten zu einer weiteren Verminderung der Rechenzeit des Modells.

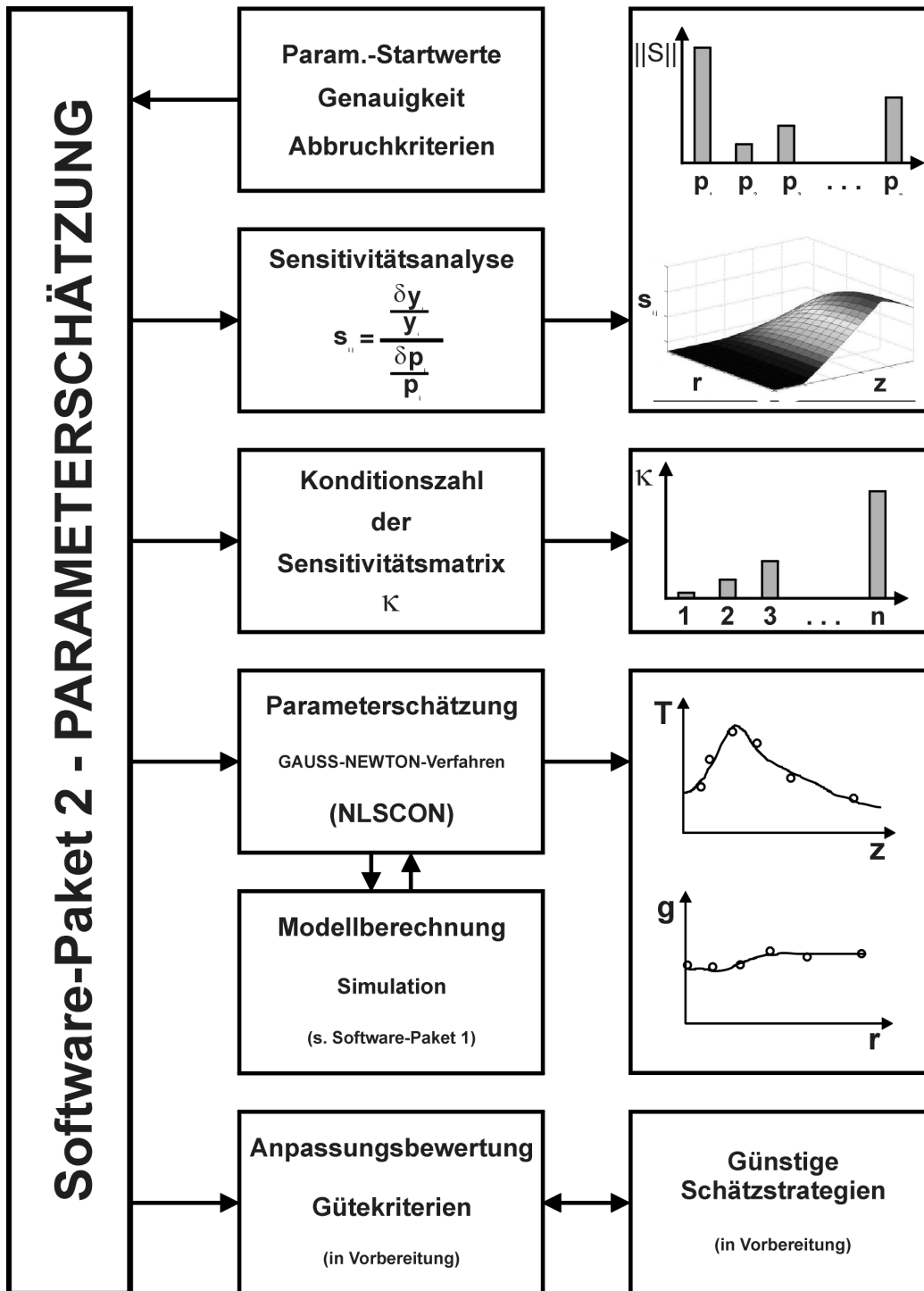


Abb. 6-02: Aufbau des Software-Pakets 2 zur Parameterschätzung /39/

Trotz der eingeleiteten Maßnahmen zur Einsparung von Rechenzeit ist es nicht in jedem Fall gelungen, die Zeit für die Parameterschätzung generell zu verkürzen. Das liegt u.a. auch daran, dass die Parameterschätzung neben dem Modell noch von der Anzahl und eventueller Abhängigkeiten der Parameter untereinander bzw. deren Einzelsensitivitäten abhängt.

6.2 Approximationsgüte der Literaturmodelle ohne Parameteranpassung

Vor Beginn der Parameterschätzung ist es sinnvoll, adäquate Literaturmodelle bezüglich ihrer Approximationsgüte für die Messwerte zu überprüfen. Dabei erfolgt analog zur nachfolgenden Parameterschätzung eine Aufteilung in Modelle für den Wärmetransport und für die Reaktionskinetik.

Wärmetransport

Als Vergleichsmodelle für den Wärmetransport werden einerseits die Berechnungsvorschriften nach VDI-Wärmeatlas /37/ (s. Anhang 2) und andererseits die ermittelten Parameter nach BAUER /42/ verwendet. BAUER beschreibt seine Korrelationen wie folgt (G entspricht an dieser Stelle der Massendichte):

$$\lambda_r = K_{1\lambda} + K_{2\lambda} \cdot G \quad (6-01)$$

$$\alpha_w = K_{1\alpha} + K_{2\alpha} \cdot G \quad (6-02)$$

Die Koeffizienten dieser Korrelationen sind dabei folgendermaßen definiert:

$$K_{1\lambda} = a_0 \cdot \varepsilon + a_1 \quad (6-03)$$

$$K_{2\lambda} = b_0 \cdot \varepsilon^{b_1} + b_2 \quad (6-04)$$

$$K_{1\alpha} = c_0 \cdot \left(\frac{D}{d}\right)^{c_1} + c_2 \quad (6-05)$$

$$K_{2\alpha} = d_0 \cdot \left(\frac{D}{d}\right)^2 + d_1 \cdot \left(\frac{D}{d}\right) + d_2 \quad (6-06)$$

Die Koeffizienten a_0 bis d_2 gibt der Autor getrennt für Kugeln und Hohlzylinder an. Da in der Versuchsanlage der vorliegenden Arbeit die gleichen Hohlzylinder wie bei BAUER verwendet werden, wird im Nachfolgenden auf die Darstellung der Werte für Kugeln verzichtet. Tab. 6-01 beinhaltet die Werte der Koeffizienten.

Tab. 6-01: Koeffizienten zur Beschreibung wärmetechnischer Parameter (nach BAUER /42/)

Koeffizient	Wert	Koeffizient	Wert
a_0	-0.381	c_1	-5.94
a_1	0.50	c_2	107
b_0	0.0002	d_0	31.7
b_1	-18	d_1	-226
b_2	0.15	d_2	438
c_0	11630		

Den Gültigkeitsbereich für diese Approximation gibt BAUER wie folgt an:

- Rohrrinnendurchmesser: $D = 15, 25, 32$ und 51 mm
- Rohrdurchmesser-Partikeldurchmesser-Verhältnis: $D/d = 1 \dots 8$
- Porosität Hohlzylinder: $\varepsilon = 0.49 \dots 0.77$
- Durchströmung: $G = 0 \dots 10$ kg/(m²s)
- Partikel-REYNOLDS-Zahl: $Re = 0 \dots 9000$
- Partikelmaterial: Steatit (Mg-Silikat)
- Temperaturbereich: $T = 20 \dots 350$ °C

Wegen der in der Versuchsanlage vorhandenen Reaktorsegmente mit 80 mm Durchmesser wird der Gültigkeitsbereich dieser Approximation nur hinsichtlich des Durchmessers und des daraus resultierenden Rohrdurchmesser-Partikeldurchmesser-Verhältnisses überschritten; die weiteren Vorgaben werden jedoch eingehalten.

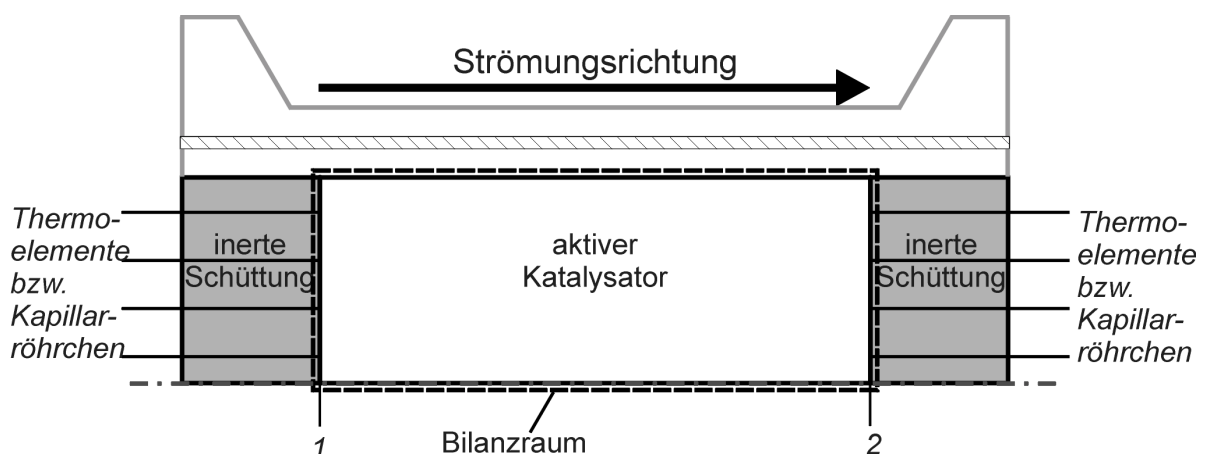


Abb. 6-03: Schematische Darstellung eines Reaktorsegments mit Vor- und Nachzone als Inertschüttung und dazwischen liegendem aktiven Katalysator
1 – Messebene 1; Messwerte als Randbedingung für Parameterschätzung
2 – Messebene 2; Zielwerte der Parameterschätzung
 (In grau angedeutet sind die Flansche, der Stahlmantel und der Wärmeträger.)

Jedes Reaktorsegment enthält je einen mit inerten Partikeln gefüllten Bereich am Anfang und am Ende des Segments (s. Abschn. 2.1.1 bzw. Abb. 6-03). Dazwischen befindet sich der aktive Katalysator (außer im 7. Segment, das ausschließlich inerte Partikel enthält). An den Bereichsgrenzen (Messebene 1 und Messebene 2) werden die Temperaturen gemessen (bei den Messfahrten 1 bis 3 zusätzliche Entnahme der Gasproben). Zur Simulation und späteren Parameterschätzung wird nur der innere Bereich des Reaktorsegments als Bilanzraum aufgefasst (s. Abb. 6-03). Dieser ist dann am linken Rand durch die Messwerte der 1. Messebene und am oberen Rand durch die Messwerte des Wärmeträgers charakterisiert. Mit dieser Methodik wird in den anderen Segmenten ebenso verfahren.

Auf Grund des Vorliegens der diskreten Messwerte am Eintritt (1. Messebene) und im Wärmeträger ist die Bildung sowohl einer stetigen zeitlichen als auch, im Falle der Eintrittsmesswerte, räumlichen (über den Rohrradius) Funktion erforderlich. Diese stetigen Funktionen werden mittels kubisch hermiten Splines erzeugt. Unter diesen Voraussetzungen wurden die beiden o.g. Vergleichsmodelle in jedem Segment durchgerechnet. Die sich ergebenden Funktionswerte der Temperatur am Austritt (2. Messebene) werden schließlich mit den gemessenen Temperaturen verglichen. Aus Platzgründen erfolgt an dieser Stelle nur die Darstellung der Ergebnisse *eines* ausgewählten Segments.

In den Abbn. 6-04 und 6-05 sind, stellvertretend für den Wärmeübertragungsversuch nach der 2. Messfahrt, die Modellberechnungen nach BAUER und VDI-Wärmeatlas im Vergleich zu den Temperaturmesswerten dargestellt. Dabei muss festgestellt werden, dass das Modell nach VDI-Wärmeatlas eine bessere Approximation an die gemessenen Werte über den gesamten Zeitbereich ergibt als das Modell nach BAUER /42/. Die Ergebnisse anderer Segmente im Durchmesserbereich bis zu 51 mm zeigen eine deutlich bessere Approximationsgüte des BAUER-Modells. Im Bereich des 80-mm-Rohrdurchmessers (Segmente 5-7) ist wiederum eine deutliche Differenz zwischen berechneten und gemessenen Werten vorhanden. Dieser Effekt kann jedoch auf den o.a. Gültigkeitsbereich des BAUER-Modells zurückgeführt werden. Das Modell nach VDI-Wärmeatlas liefert in allen Reaktorsegmenten eine ausreichend gute Approximation.

Für den zweiten Wärmeübertragungsversuch, der nach Beendigung der 3. Messfahrt durchgeführt und mit höherem Luftdurchsatz gefahren wurde, sind die Ergebnisse der Überprüfung der Approximationsgüte in den Abbn. 6-06 und 6-07 dargestellt. Auch hier erfolgt nur die Darstellung eines Reaktorsegments. Wegen der besseren Vergleichsmöglichkeit wurde, wie beim ersten Wärmeübertragungsversuch, das 3. Reaktorsegment zur Darstellung ausgewählt. Als Ergebnis ist festzuhalten, dass wiederum das Modell nach VDI-Wärmeatlas die Messwerte besser beschreibt als das BAUER-Modell. Analog zum ersten Wärmeübertragungsversuch ergeben sich auch hier größere Abweichungen der Messwerte vom BAUER-Modell vorwiegend in Segmenten mit 80 mm Durchmesser.

Im direkten Vergleich der zwei Wärmeübertragungsversuche ist festzustellen, dass bei höherem Luftdurchsatz die Abweichungen zwischen berechneten und gemessenen Werten geringer sind als bei niedrigerem Durchsatz.

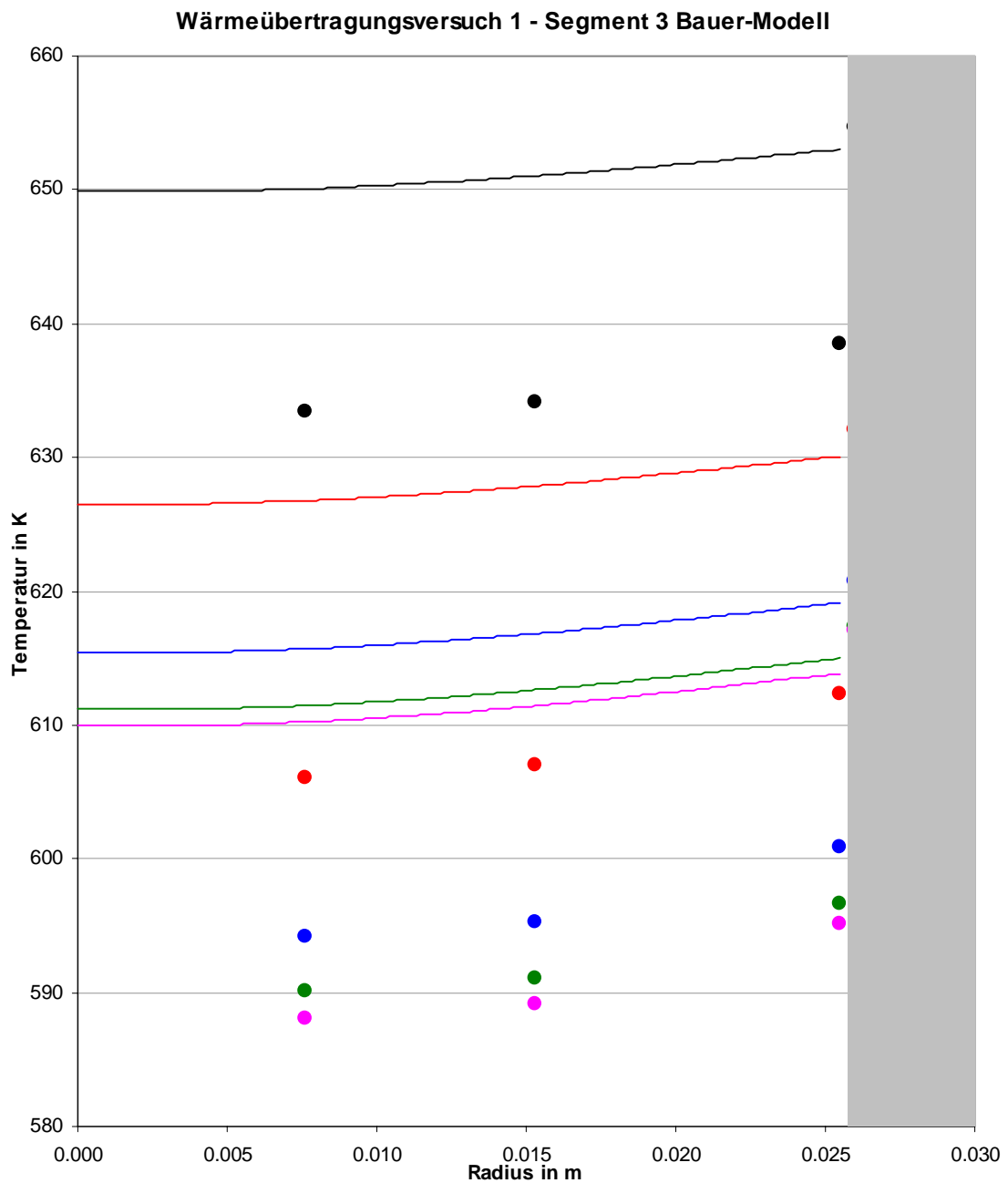


Abb. 6-04: Durchrechnung des 3. Reaktorsegments mit dem Modell nach BAUER
 durchgezogene Linien – Modellberechnung
 Punkte – Messwerte
 Unterlegter Bereich – Reaktorwand
 Darstellung bei unterschiedlichen Zeiten:
 Schwarz – 180s, Rot – 4320s, Blau – 8640s, Grün – 12960s, Lila – 43200s

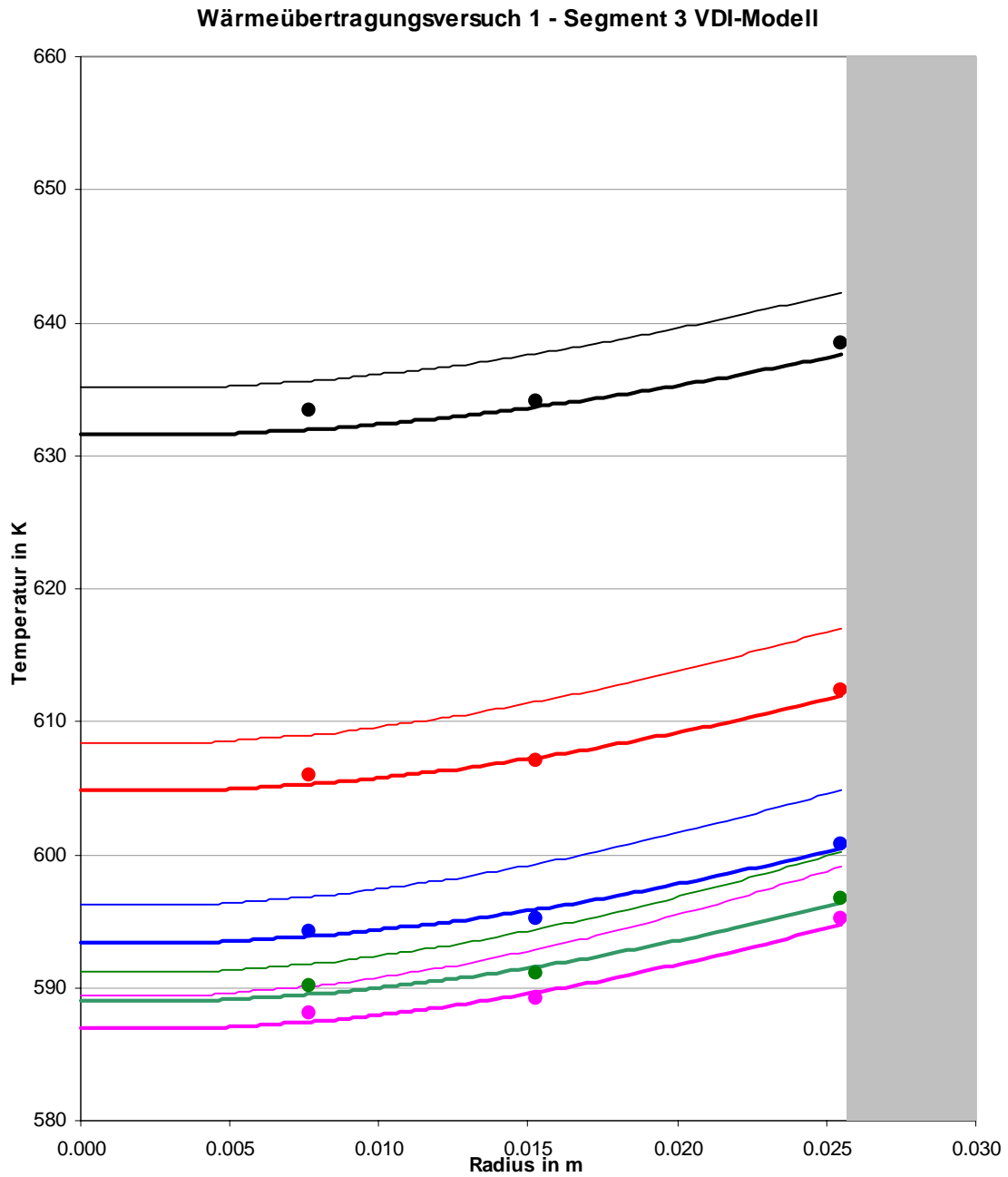


Abb. 6-05: Durchrechnung des 3. Reaktorsegments mit dem Modell nach VDI-Wärmeatlas
 durchgezogene dünne Linien – Modellberechnung
 durchgezogene fette Linien – eigene Schätzung (s. Abschn. 6.3)
 Punkte – Messwerte
 Unterlegter Bereich – Reaktorwand
 Darstellung bei unterschiedlichen Zeiten:
 Schwarz – 180s, Rot – 4320s, Blau – 8640s, Grün – 12960s, Lila – 43200s

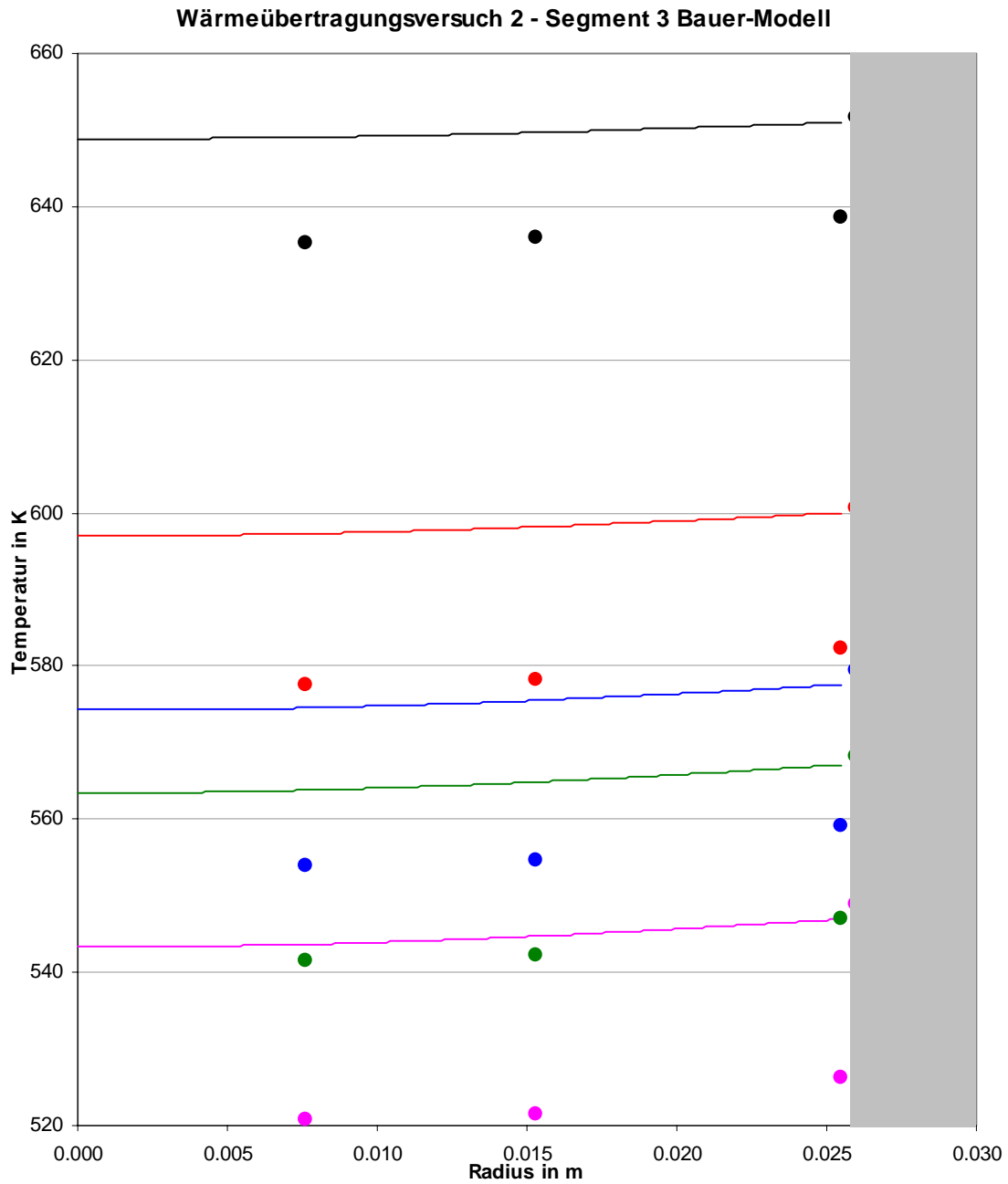


Abb. 6-06: Durchrechnung des 3. Reaktorsegments mit dem Modell nach BAUER
 durchgezogene Linien – Modellberechnung
 Punkte – Messwerte
 Unterlegter Bereich – Reaktorwand
 Darstellung bei unterschiedlichen Zeiten:
 Schwarz – 180s, Rot – 4320s, Blau – 8640s, Grün – 12960s, Lila – 43200s

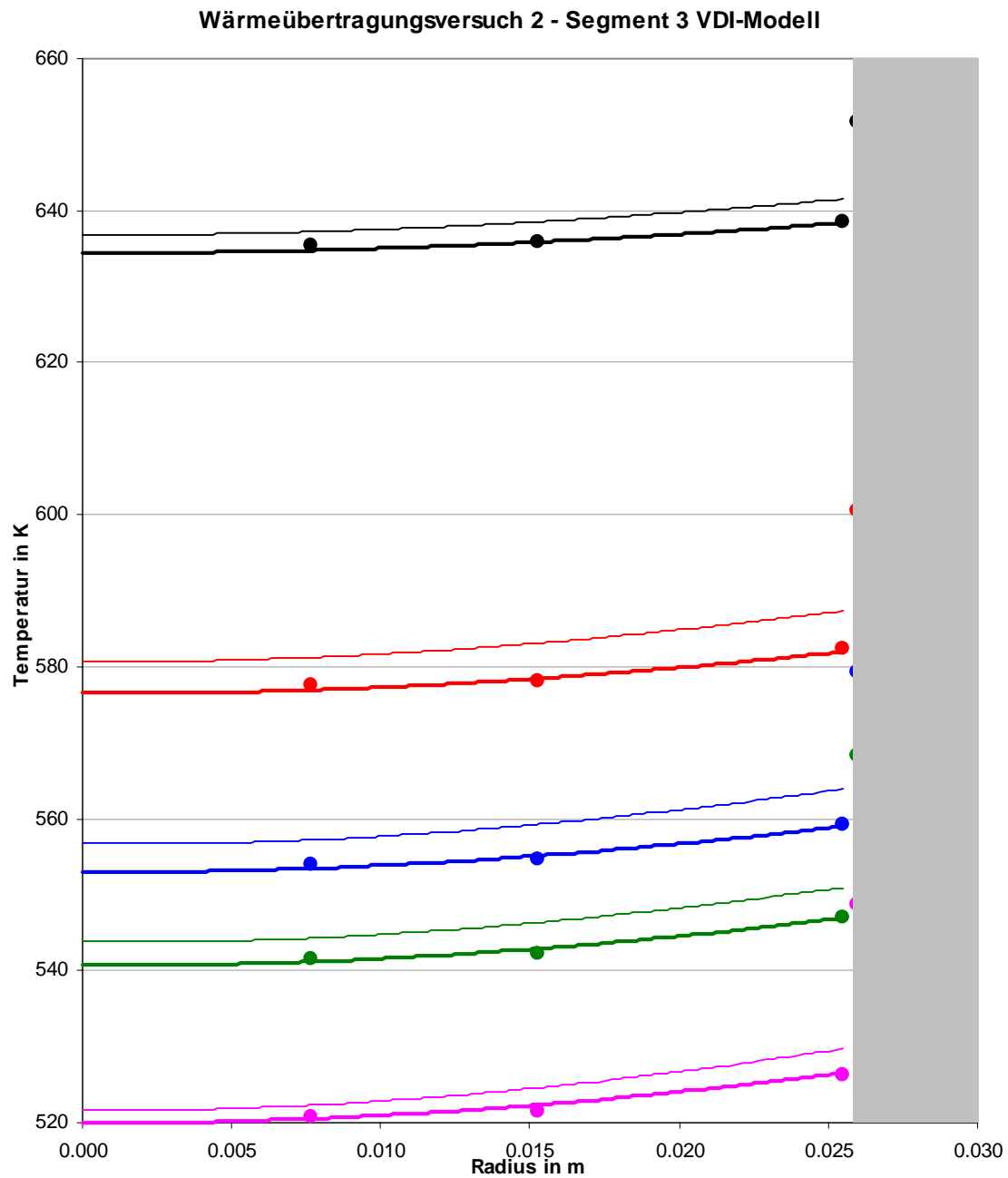


Abb. 6-07: Durchrechnung des 3. Reaktorsegments mit dem Modell nach VDI-Wärmeatlas
 durchgezogene dünne Linien – Modellberechnung
 durchgezogene fette Linien – eigene Schätzung (s. Abschn. 6.3)
 Punkte – Messwerte
 Unterlegter Bereich – Reaktorwand
 Darstellung bei unterschiedlichen Zeiten:
 Schwarz – 180s, Rot – 4320s, Blau – 8640s, Grün – 12960s, Lila – 43200s

Die für das α_w -Modell charakteristischen „Sprünge“ an der Rohrwand sind in den Abbn. 6-04 bis 6-07 deutlich erkennbar.

Reaktionskinetik:

Als Vergleichsmodelle für die Reaktionskinetik finden die in Abschn. 2.2.2 beschriebenen Kinetik-Modelle nach FROMENT /11/ und BÖTTGER /14/ Anwendung.

Nach der gleichen Methodik wie bei der Ermittlung der Approximationsgüte des Modells mit den wärmetechnischen Parametern (s.o.) wird auch hier nur der innere Abschnitt der Reaktorsegmente als Bilanzraum angesetzt. Die Durchrechnung erfolgt ebenso segmentweise. Am linken Rand der Segmente charakterisieren die dort gemessenen Werte die Einströmbedingungen. Zum Vergleich der Simulationsergebnisse kommen jetzt nur, auf Grund des stationären Zustandes, die zeitlich gemittelten charakteristischen Temperaturen jeder Messstelle. Der Wärmetransport wird dabei entsprechend der eigenen Parameteranpassung (s. Abschnitt 6.3) modelliert. Dargestellt werden an dieser Stelle auch wieder nur ausgewählte Ergebnisse (je Messfahrt ein bestimmtes Reaktorsegment).

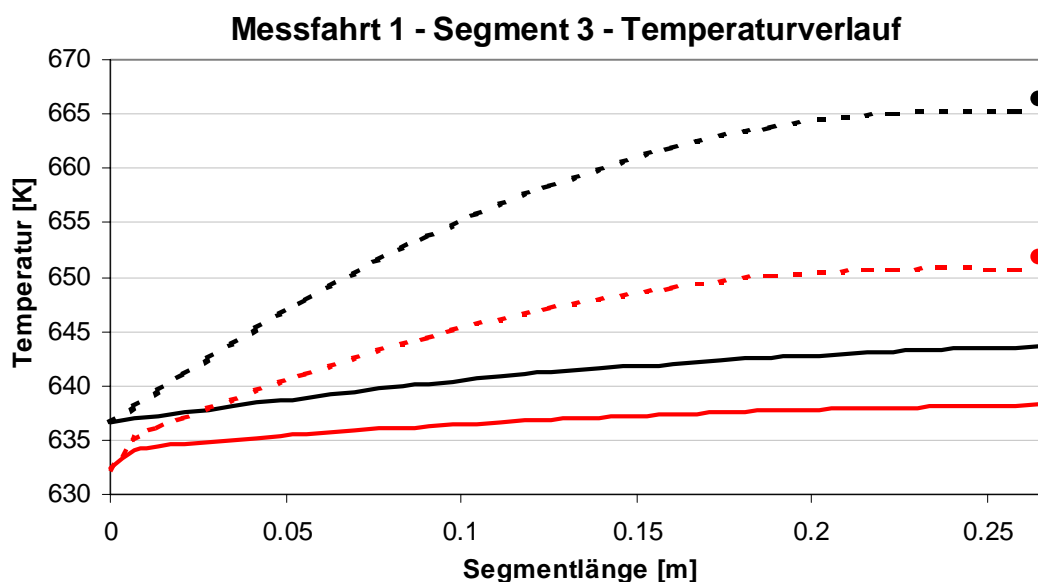


Abb. 6-08: Simulation des 3. Segments der 1. Messfahrt (axialer Temperaturverlauf)
 durchgezogene Linien – Modellberechnung mit FROMENT
 gestrichelte Linien – Modellberechnung mit BÖTTGER
 Punkte – gemessene Werte
 Rot – Werte an der Reaktorinnenwand ($r = R$)
 Schwarz – Werte bei $r = 0.3 \cdot R$

Aus den Ergebnissen der 1. Messfahrt wurde gezielt das 3. Segment ausgewählt, weil die Messergebnisse einen sehr starken Anstieg des o-Xylol-Umsatzes in diesem Segment aufweisen. Dieser beträgt am Anfang des Segments etwa 50%. Am Segmentende wird hingegen fast vollständiger Umsatz gemessen. Die Simulationsrechnungen mit beiden Kinetikmodellen beschreiben diesen Umsatzanstieg auf sehr unterschiedliche Weise (s. Abb. 6-09). Während mit der FROMENT-Kinetik nur ein leichtes Ansteigen des o-Xylol-Umsatzes auf ca. 55% ermittelt wird, beschreibt die Simulation mit der

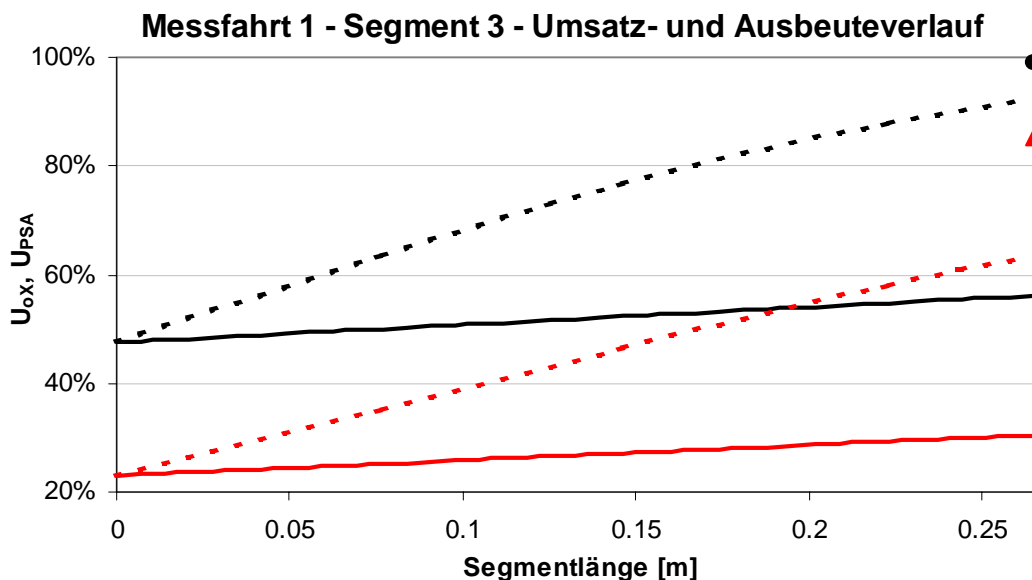


Abb. 6-09: Simulation des 3. Segments der 1. Messfahrt (axialer Umsatz- und Ausbeuteverlauf)
 durchgezogene Linien – Modellberechnung mit FROMENT
 gestrichelte Linien – Modellberechnung mit BÖTTGER
 Punkte – gemessene Werte
 Rot – Ausbeute PSA
 Schwarz – Umsatz o-Xylo

BÖTTGER-Kinetik schon sehr viel besser den Verlauf der Messwerte. Der Verlauf der PSA-Ausbeute, die in Abb. 6-09 mit Rot dargestellt ist, ist analog zum o-Xylo-Umsatz. Betrachtet man den axialen Temperaturverlauf innerhalb des Segments, ist wieder eine deutlich bessere Approximation der Messwerte am Segmentende für das BÖTTGER-Modell zu erkennen (s. Abb. 6-08). In diesen und den nachfolgenden Abbildungen wurde aus Übersichtlichkeitsgründen auf die Darstellung *aller* Messwerte und Simulationsergebnisse verzichtet. Für die Temperaturverläufe sind zwei radiale Positionen ausgewählt. Die Umsatz- und Ausbeuteverläufe zeigen hingegen über den Radius arithmetisch gemittelte Werte, wobei die Mittelung mit den tatsächlichen Werten der über den Rohrradius verteilten Einzelwerte quasi übereinstimmt (im Rahmen der Mess- oder Rundungsgenauigkeit).

Für die 2. Messfahrt wird das 4. Segment gewählt; einerseits verschiebt sich wegen des höheren Durchsatzes im Vergleich zur 1. Messfahrt der „interessante“ Bereich des Umsatz- und Ausbeuteanstiegs in die positive axiale Richtung, also nach hinten, andererseits ist das 4. Segment mit 50% Katalysatorverdünnung versehen. Beim Temperaturverlauf (s. Abb. 6-10) fällt auf, dass beide Modelle am Segmentende eine niedrigere Temperatur berechnen als am Anfang, obwohl o-Xylo-Umsatz und PSA-Ausbeute leicht ansteigen (s. Abb. 6-11). Die Temperaturmesswerte liegen hingegen trotz der Katalysatorverdünnung höher als am Segmentanfang. Dieser Effekt ließe sich mit einer nicht ausreichend genauen Modellierung der Katalysatorverdünnung bzw. evtl. auftretenden Blindreaktionen erklären.

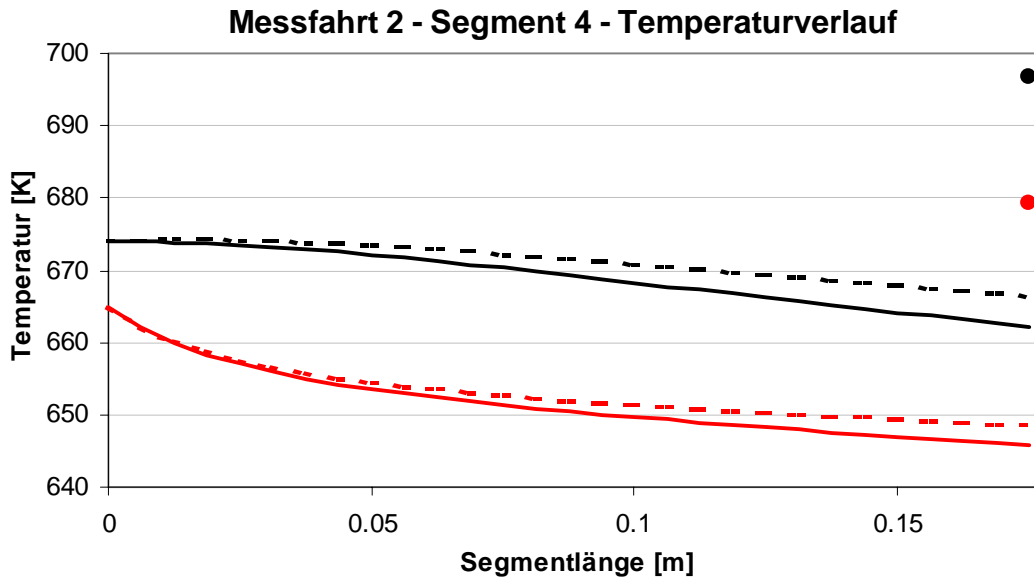


Abb. 6-10: Simulation des 4. Segments der 2. Messfahrt (axialer Temperaturverlauf)
 durchgezogene Linien – Modellberechnung mit FROMENT
 gestrichelte Linien – Modellberechnung mit BÖTTGER
 Punkte – gemessene Werte
 Rot – Werte bei $r = 0.8 \cdot R$
 Schwarz – Werte bei $r = 0.3 \cdot R$

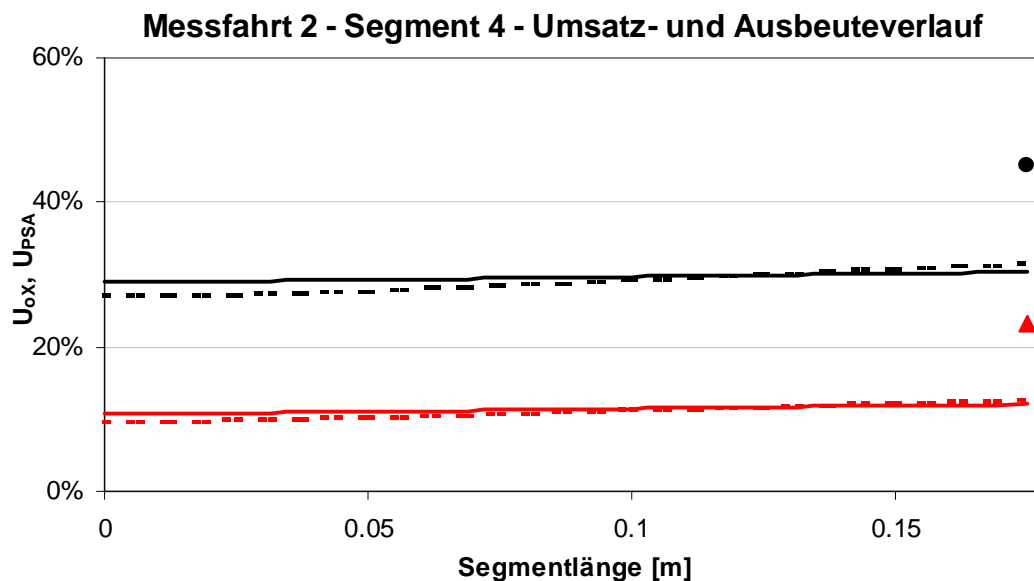


Abb. 6-11: Simulation des 4. Segments der 2. Messfahrt (axialer Umsatz- und Ausbeuteverlauf)
 durchgezogene Linien – Modellberechnung mit FROMENT
 gestrichelte Linien – Modellberechnung mit BÖTTGER
 Punkte – gemessene Werte
 Rot – Ausbeute PSA
 Schwarz – Umsatz o-Xylol

Die 3. Messfahrt ist durch eine nochmalige Vergrößerung des Durchsatzes im Vergleich zur 2. Messfahrt charakterisiert. Daher verschiebt sich der oben erwähnte „interessante“ Bereich noch weiter nach hinten. Das 5. Reaktorsegment ist damit am aussagekräftigsten und wird im folgenden zur Dar-

stellung verwendet. Ähnlich wie bei der 1. Messfahrt werden die Messwerte von Umsatz und Ausbeute mit dem BÖTTGER-Modell besser beschrieben als mit dem FROMENT-Modell (s. Abb. 6-13). Die gemessenen Temperaturen in diesem Segment (s. Abb. 6-12) können jedoch mit beiden Modellen nicht gut approximiert werden.

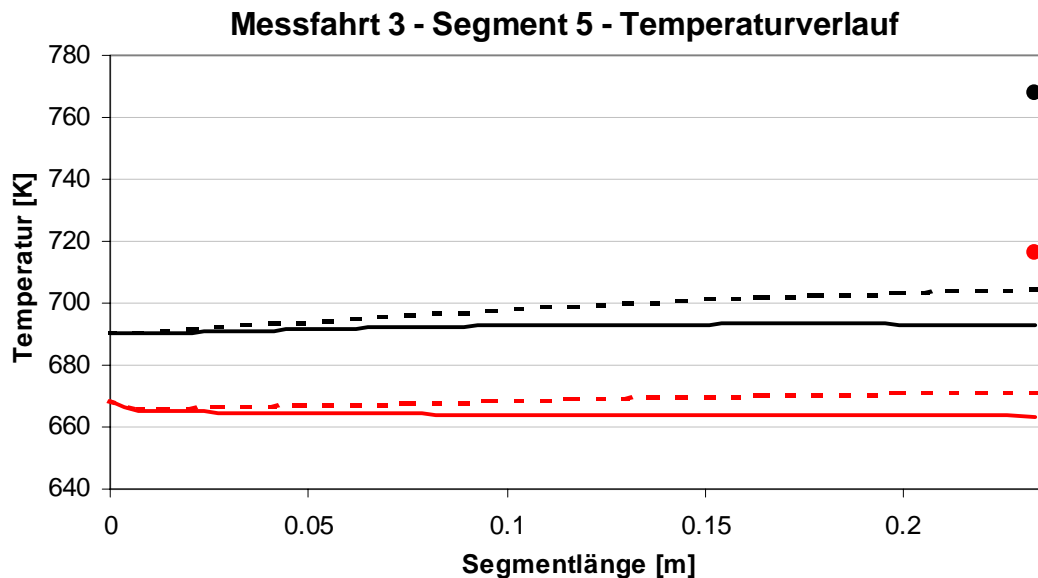


Abb. 6-12: Simulation des 5. Segments der 3. Messfahrt (axialer Temperaturverlauf)
 durchgezogene Linien – Modellberechnung mit FROMENT
 gestrichelte Linien – Modellberechnung mit BÖTTGER
 Punkte – gemessene Werte
 Rot – Werte an der Reaktorinnenwand ($r = R$)
 Schwarz – Werte bei $r = 0.2 \cdot R$

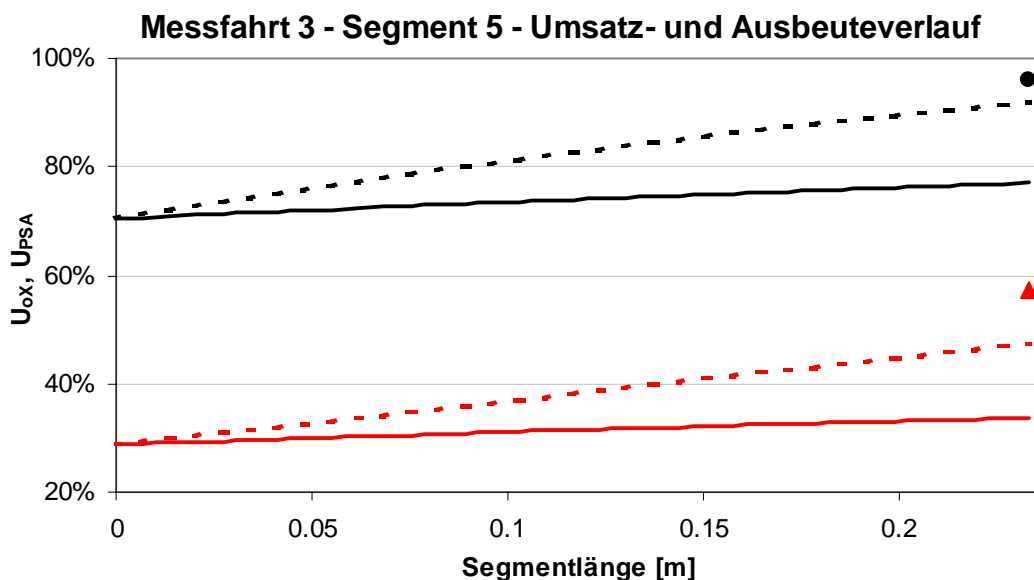


Abb. 6-13: Simulation des 5. Segments der 3. Messfahrt (axialer Umsatz- und Ausbeuteverlauf)
 durchgezogene Linien – Modellberechnung mit FROMENT
 gestrichelte Linien – Modellberechnung mit BÖTTGER
 Punkte – gemessene Werte
 Rot – Ausbeute PSA
 Schwarz – Umsatz o-Xylole

6.3 Parameterschätzung

Analog zur Überprüfung der Approximationsgüte im vorhergehenden Abschnitt findet die Parameterschätzung ebenfalls in zwei Teilschritten statt. Zuerst werden die wärmetechnischen Parameter λ_r und α_w angepasst und mit diesen Ergebnissen anschließend die kinetischen Parameter k_∞ und E_A . Die Schätzung der wärmetechnischen Parameter erfolgt dabei so, dass sowohl der radiale Wärmeleitfähigkeitskoeffizient als auch der Wandwärmübergangskoeffizient in jedem Reaktorsegment als Einzelwert geschätzt wird. Die beiden Parameter können dabei wegen ihrer Unabhängigkeit voneinander simultan geschätzt werden.

Schätzung der wärmetechnischen Parameter:

Das Ergebnis der Schätzung der wärmetechnischen Parameter liegt als Einzelwerte für jedes Segment vor (s. Abbn. 6-05 und 6-07, fettgedruckte Linien). Nach kompletter Parameterschätzung für beide Wärmeübertragungsversuche werden die entsprechenden Einzelwerte in Abhängigkeit der PECLET-Zahlen aufgetragen. Diese sind hauptsächlich durch die während eines Versuchs unterschiedlichen REYNOLDS-Zahlen geprägt. Der Einfluss der PRANDTL-Zahlen wird durch die Verwendung der PECLET-Zahl zwar mit berücksichtigt, ist aber nur von unbedeutendem Gewicht, da die PRANDTL-Zahlen bekanntlich nicht strömungsabhängig sind. Die Einzelberechnung der PRANDTL-Zahlen ergab unter Berücksichtigung der Temperaturabhängigkeit der Stoffwerte im Mittel auch den aus der Fachliteratur bekannten Wert von 0.7 für Luft.

Die Abbn. 6-14 und 6-15 zeigen die geschätzten Werte für λ_r und α_w mit den entsprechenden Ausgleichskurven.

Die gewählten Ansätze für die Ausgleichsgeraden werden folgendermaßen festgelegt:

$$\lambda_r = a_0 \cdot Pe + a_1 \quad (6-07)$$

$$\alpha_w = b_0 \cdot Pe + b_1 \quad (6-08)$$

Die Koeffizienten a_0 bis b_1 ergeben sich nach linearer Regression zu (s. Tab. 6-02):

Tab. 6-02: Koeffizienten der Parameterschätzung der wärmetechnischen Parameter

Koeffizient	Wert
a_0	6,8409e-03
a_1	1,2338
b_0	1,0403e-01
b_1	91,103

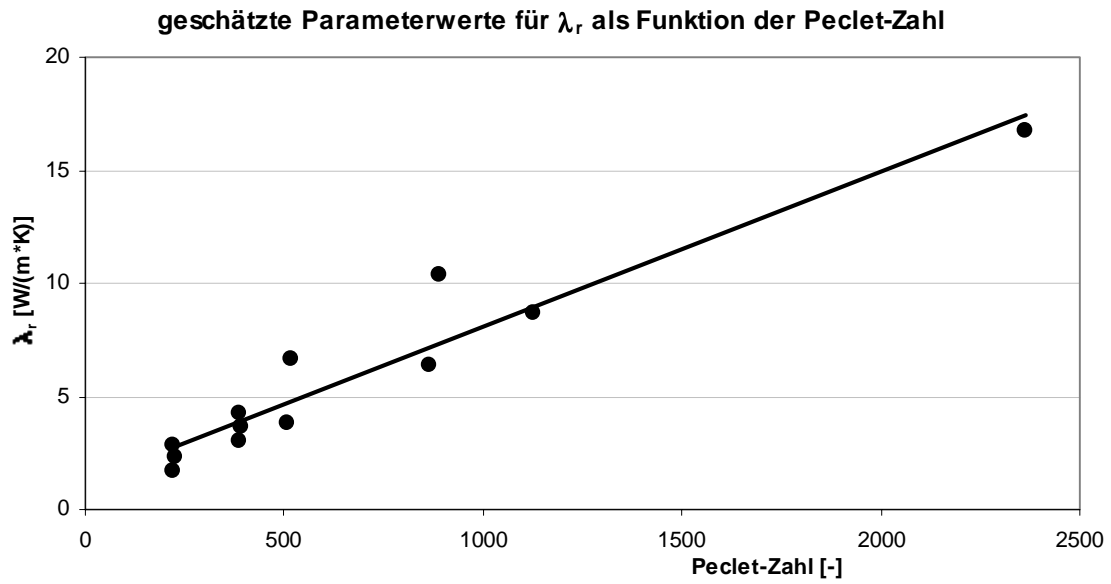


Abb. 6-14: Ergebnisse der Parameterschätzung des radialen Wärmeleitfähigkeitskoeffizienten
 Punkte – Einzelschätzungen der Segmente
 durchgezogene Linie – Ausgleichsgerade

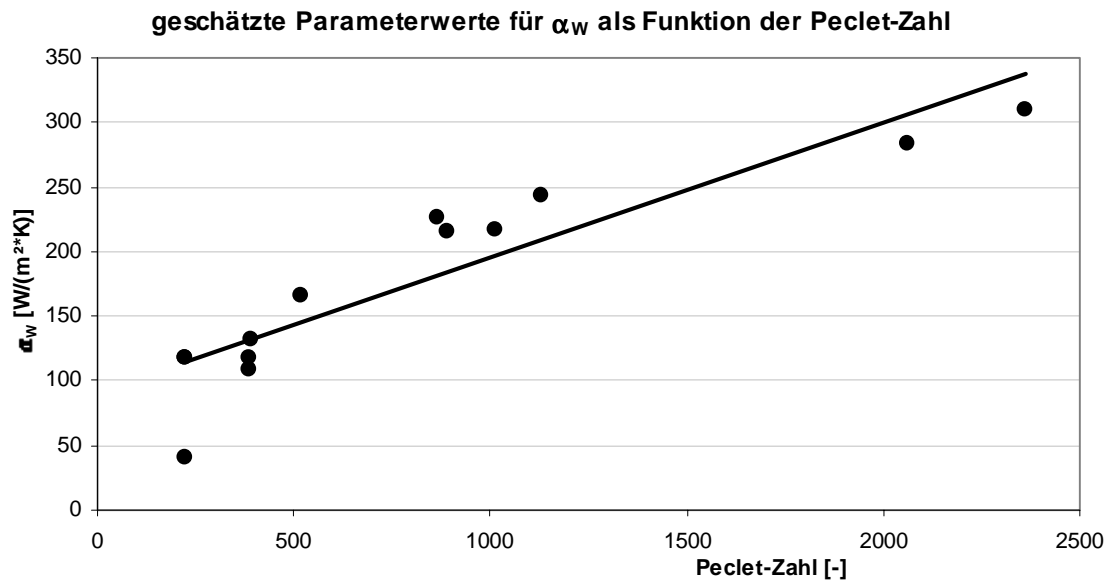


Abb. 6-15: Ergebnisse der Parameterschätzung des Wandwärmübergangskoeffizienten
 Punkte – Einzelschätzungen der Segmente
 durchgezogene Linie – Ausgleichsgerade

Schätzung der kinetischen Parameter:

Bei der Schätzung der kinetischen Parameter Stoßfaktor k_∞ und Aktivierungsenergie E_A wurde als erstes versucht, beide Parameter simultan zu schätzen. Bedingt durch die Abhängigkeit von Stoßfaktor und Aktivierungsenergie im ARRHENIUS'schen Ansatz

$$k = k_\infty \cdot \exp\left\{-\frac{E_A}{R \cdot T}\right\}, \quad (6-09)$$

die auch durch mathematische Umstellung und Logarithmierung von Gl. 6-09 nicht herausgerechnet werden kann, ergeben sich große Schwierigkeiten bei der numerischen Lösung des Schätzproblems. Diese Schwierigkeiten können zusätzlich noch durch die extrem unterschiedliche Größenordnung beider Parameter bzw. sehr verschiedener Einzelsensitivitäten verstärkt werden. Außerdem ist es möglich, dass die während der Schätzung vorgenommenen Änderungen der Parameter zu (z.T. extremen) Temperaturspitzen innerhalb der aktiven Katalysatorschüttung und damit zum „Durchgehen“ des Reaktors an dieser Stelle führen.

Ein weiteres Problem bilden die in komplexen Reaktionen auftretenden gegenseitigen Abhängigkeiten der Einzelreaktionen (s. verwendete Kinetikansätze in Abschnitt 2.2.2). Hierbei müssen bei einer Veränderung der kinetischen Parameter und somit der Intensität *einer* Teilreaktion auch die kinetischen Parameter *anderer* Teilreaktionen, die gemeinsame Produkte oder Edukte haben, wegen der Stöchiometrie und des „Gleichgewichtes“ der gesamten komplexen Reaktion verändert werden. Das führt zu der Überlegung, die kinetischen Parameter *aller* Teilreaktionen schätzen zu lassen. Dem entgegen steht allerdings die Tatsache, dass eine Parameterschätzung mit vielen zu schätzenden Parametern abgesehen von den bekannten Kreuzkorrelationen auch zu numerischen Problemen, wie Schwingungen oder Divergenzen führen kann.

Der Versuch, die Stoßfaktoren und Aktivierungsenergien *aller* Teilreaktionen zu schätzen, scheiterte auch nach mehrmalig durchgeführten Testrechnungen für die einzelnen Reaktorsegmente. Dabei wurde eine intensive Code-Recherche zum einen von Fachleuten des ZIB und zum anderen vom Autor selbst unabhängig voneinander durchgeführt, die aber hinsichtlich evtl. übersehener logischer Programmierfehler nicht zum gewünschten Erfolg führte. Beispielfhaft sei an dieser Stelle ein Ergebnis erwähnt, das unter diesen Bedingungen mit der FROMENT-Kinetik entstand. Die sonst sehr lange dauernde und nicht konvergierende Parameterschätzung war in diesem Beispiel nach wenigen Iterationsschritten (hier sechs) mit erfolgreicher Konvergenz beendet. Allerdings wurde der Stoßfaktor der 3. Reaktion (o-Xylol zu CO/CO₂) als negativer Zahlenwert ermittelt. Das führte dazu, dass wegen der Richtungsumkehr dieser Teilreaktion zusätzliches o-Xylol aus CO/CO₂ entstand und als Folge daraus noch mehr PSA gebildet wurde als stöchiometrisch möglich ist. Solch ein Ergebnis ist natürlich für eine irreversible Oxidation nicht vorstellbar.

Daraus resultierend wurden im weiteren die zu schätzenden Parameter auf positive Werte begrenzt. Diese Einschränkung führte bei anschließenden Schätzversuchen immer wieder dazu, dass ein-

zelne Parameter (meist Stoßfaktoren) während der Schätzung auf diese Untergrenze hin liefen und demzufolge das Schätzproblem nicht konvergierte.

Ebenfalls ohne positives Ergebnis blieb der Versuch, nur eine charakteristische „Hauptreaktion“ zu wählen (in beiden Kinetik-Ansätzen Teilreaktion oXylol zu PSA). Die kinetischen Parameter dieser „Hauptreaktion“ wurden zur Schätzung freigegeben, während die kinetischen Parameter der anderen Teilreaktionen entsprechend der Werte aus der Literatur festgesetzt wurden. Dieses in seinem Freiheitsgrad eingeschränkte komplexe Reaktionssystem führte ebenfalls zum Nichterreichen der Konvergenz, unabhängig von den gewählten Startparametern.

Im nächsten Schritt der Schätzung kinetischer Parameter wurden, ausgehend von den Literaturwerten, Verhältnisse zwischen den Stoßfaktoren der „Hauptreaktion“ und der anderen Teilreaktionen ermittelt. Die Voraussetzung der Konstanz dieser Verhältnisse führte dazu, dass das „Gleichgewicht“ des komplexen Systems beibehalten und gleichzeitig die Anzahl der Schätzparameter reduziert wurde. Leider kam es auch mit diesem Ansatz zu Konvergenzproblemen, so dass keine verwertbaren kinetischen Parameter als Ergebnis verwendet werden konnten.

Nach ausführlicher Analyse der vorangegangenen Schätzversuche lag die Vermutung nahe, dass die Abhängigkeit von Stoßfaktor und Aktivierungsenergie innerhalb des ARRHENIUS'schen Ansatzes (s. Gl. 6-09) bei komplexen Reaktionsschemata stärker ins Gewicht fällt als vorher vermutet. Es musste demnach eine Möglichkeit gefunden werden, beide Kinetik-Parameter zu entkoppeln und auf eine andere Weise zu ermitteln.

Unter Verwendung der im jeweiligen Segment gemessenen, über den Rohrradius verteilten Temperaturen und gleichzeitiger Ausnutzung des stationären Zustandes während der Messungen wird *die* Temperatur bestimmt, die lokal am Ort der Konzentrationsmessstelle vorliegt. Dazu werden die Temperaturmesswerte über den Rohrradius mit einem Parabelansatz approximiert. Mit dieser charakteristischen Temperatur, die für die einzelne Konzentrationsmessstelle im *stationären Zustand* als Konstante betrachtet werden kann, geht der ARRHENIUS'sche Ansatz ebenfalls in eine Konstante über. Damit erhält man für jede Teilreaktion nur *einen* zu schätzenden Parameter, die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante **k**. Mit dieser Methodik konnte für beide kinetische Ansätze für die drei Messfahrten in fast allen Fällen eine zur Konvergenz führende Parameterschätzung durchgeführt werden. Die Unterscheidung in einzelne Messfahrten erfolgt bei der Schätzung der kinetischen Parameter absichtlich. Damit können etwaige Aktivitätsänderungen des Katalysators in einem späteren Schritt berücksichtigt werden.

Um im Anschluss an die Schätzung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten die Stoßfaktoren und Aktivierungsenergien daraus ermitteln zu können, wurden die geschätzten Parameter der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten als Funktionen der zugehörigen charakteristischen Temperaturen in logarithmischer Form (ARRHENIUS-Diagramm) dargestellt. Diese Auswertemethodik verdeutlicht beispielhaft Abb. 6-16. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wird allerdings auf die Darstellung weiterer Grafiken verzichtet.

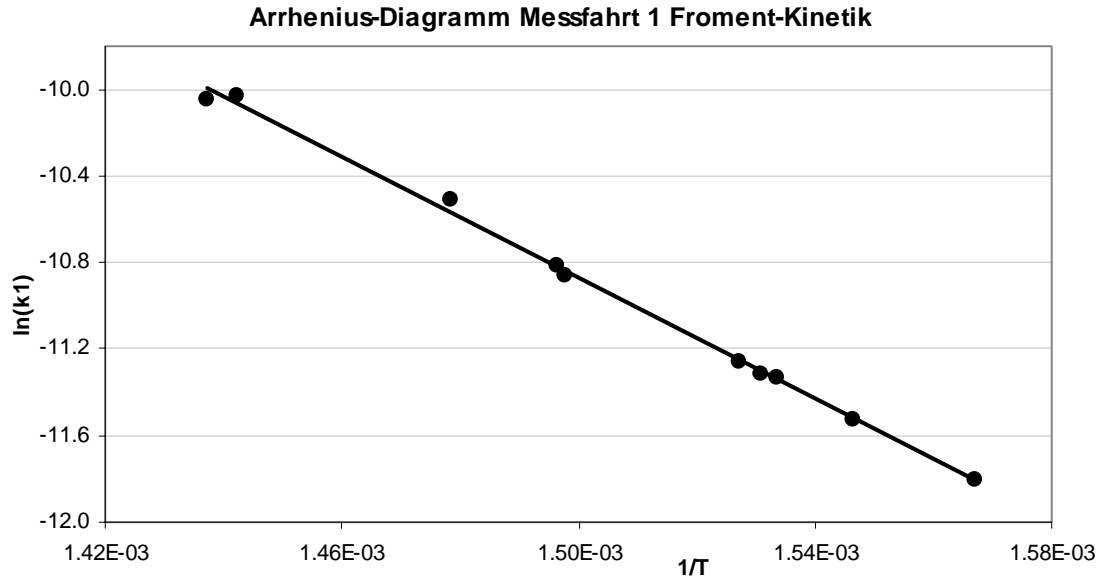


Abb. 6-16: Ergebnisse der Schätzung der kinetischen Parameter
 Punkte – Einzelschätzungen der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten
 innerhalb der einzelnen Segmente
 durchgezogene Linie – Ausgleichsgerade

Die Ausgleichsgerade entsteht bekanntlich durch Logarithmieren und Umformen der Gl. 6-09. Man erhält

$$\ln|k| = \ln|k_{\infty}| - \frac{E_A}{R} \cdot \frac{1}{T} \quad (6-10)$$

Somit bildet der Quotient aus Aktivierungsenergie und Gaskonstante den Anstieg der Geraden und der natürliche Logarithmus des Stoßfaktors den Ordinatenabschnitt. Mit einem geeigneten Hilfsprogramm zur linearen Regression erhält man die Werte für den Anstieg **A** und den Ordinatenabschnitt **B** in der Form

$$\ln|k| = B + A \cdot \frac{1}{T} \quad (6-11)$$

Somit lassen sich der Stoßfaktor und die Aktivierungsenergie für jede einzelne Messfahrt, separat für beide Kinetiken, unter Zugrundelegen der Gln. 6-10 und 6-11 wie folgt ermitteln:

$$k_{\infty} = \exp\{B\} \quad (6-12)$$

$$E_A = -A \cdot R \quad (6-13)$$

Diese Gleichungen gelten allerdings nur bei einem Standard-ARRHENIUS-Ansatz entspr. Gl. 6-09. Der bei der BÖTTGER-Kinetik verwendete Ansatz führt zu modifizierten Berechnungen der kinetischen Koeffizienten, da dort die Gaskonstante in die Aktivierungsenergie eingerechnet wurde. Das Ermitteln der kinetischen Parameter erfolgt aber analog zum Standard-ARRHENIUS-Ansatz.

Während bei der FROMENT-Kinetik alle drei Teilreaktionen berücksichtigt wurden, beschränkt man sich bei der BÖTTGER-Kinetik nur auf drei ausgewählte Teilreaktionen, um numerische Schwierigkeiten zu vermeiden. Es werden die Teilreaktionen zwischen den organischen Komponenten o-Xylol, o-Toluylaldehyd und PSA (Reaktionen 1, 3 und 4 im Reaktionsschema nach BÖTTGER, s. Abschn. 2.2.2) zur Parameterschätzung ausgewählt. Die anderen Teilreaktionen dieses Schemas bleiben unter Verwendung der Literaturwerte unverändert.

Trotz dieser verwendeten Methodik zur Schätzung der reaktionskinetischen Parameter kam es in einem Fall vor, dass das Schätzproblem nicht konvergierte. Aus diesem Grund liegen für die FROMENT-Kinetik der 1. Messfahrt sowohl für den Stoßfaktor als auch für die Aktivierungsenergie der 3. Reaktion keine Ergebnisse vor. Alle geschätzten Ergebnisse sind nachfolgend in Tab. 6-03 zusammengestellt.

Tab. 6-03: Ergebnisse der Schätzung der Parameter für FROMENT- und BÖTTGER-Kinetik für alle drei Messfahrten
MF – Messfahrt
 k_{∞} – Stoßfaktor
 E_A – Aktivierungsenergie

MF 1 FROMENT		MF 2 FROMENT		MF 3 FROMENT	
$k_{\infty 1}$	24115.258	$k_{\infty 1}$	6365.898	$k_{\infty 1}$	10724.460
$k_{\infty 2}$	31995.671	$k_{\infty 2}$	28821.859	$k_{\infty 2}$	76119.320
$k_{\infty 3}$	nicht schätzbar	$k_{\infty 3}$	40751.060	$k_{\infty 3}$	47805.296
E_{A1}	116186.691	E_{A1}	109164.706	E_{A1}	111880.232
E_{A2}	131251.086	E_{A2}	130285.902	E_{A2}	135112.782
E_{A3}	nicht schätzbar	E_{A3}	130985.433	E_{A3}	131201.133
MF 1 BÖTTGER		MF 2 BÖTTGER		MF 3 BÖTTGER	
$k_{\infty 1}$	18.37044	$k_{\infty 1}$	10.17784	$k_{\infty 1}$	23.80683
$k_{\infty 3}$	20.52774	$k_{\infty 3}$	21.58727	$k_{\infty 3}$	19.48892
$k_{\infty 4}$	6.83470	$k_{\infty 4}$	12.83689	$k_{\infty 4}$	14.69491
E_{A1}	12094.92621	E_{A1}	7654.19774	E_{A1}	15755.52424
E_{A3}	13711.34563	E_{A3}	14372.43374	E_{A3}	12891.07259
E_{A4}	4067.19557	E_{A4}	8848.88522	E_{A4}	9257.12549

Im direkten Vergleich aller drei Messfahrten wird festgestellt, dass mit den ermittelten kinetischen Parametern die Messwerte der 2. Messfahrt am besten approximiert werden. Die mit diesen Parametern berechneten axialen Profile sind im folgenden, diesmal als Zusammenschaltung des gesamten Reaktors bis hin zum 6. Segment, in Abbn. 6-17 und 6-18 dargestellt.

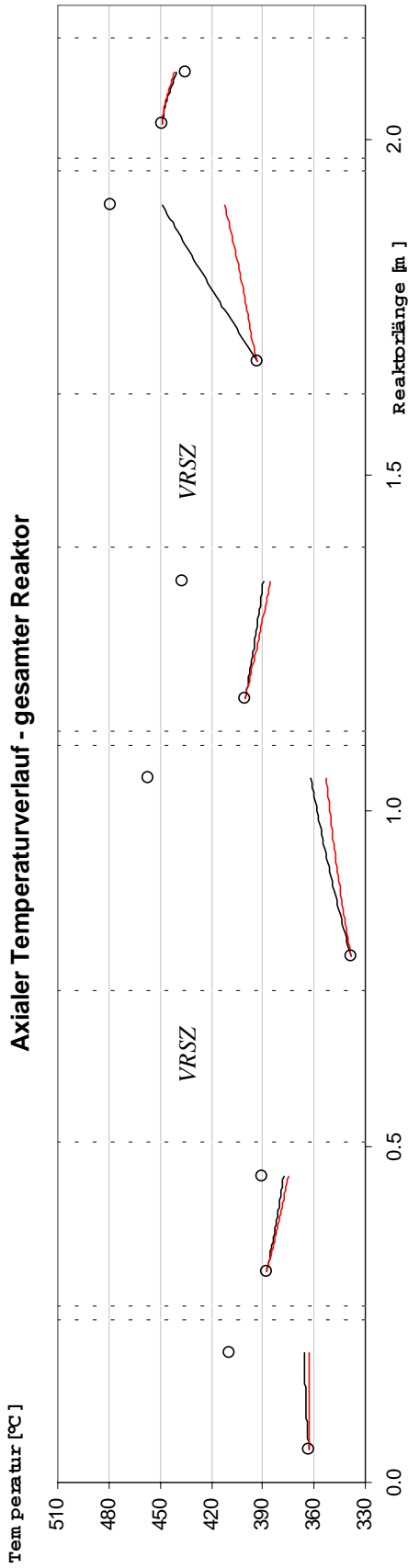


Abb. 6-17: Ergebnisse der Schätzung der kinetischen Parameter (2. Messfahrt)
 Punkte – Messwerte der 2. Messfahrt (über den Radius gemittelt)
 Linien: schwarz – Böttger; rot – Froment-Anpassung

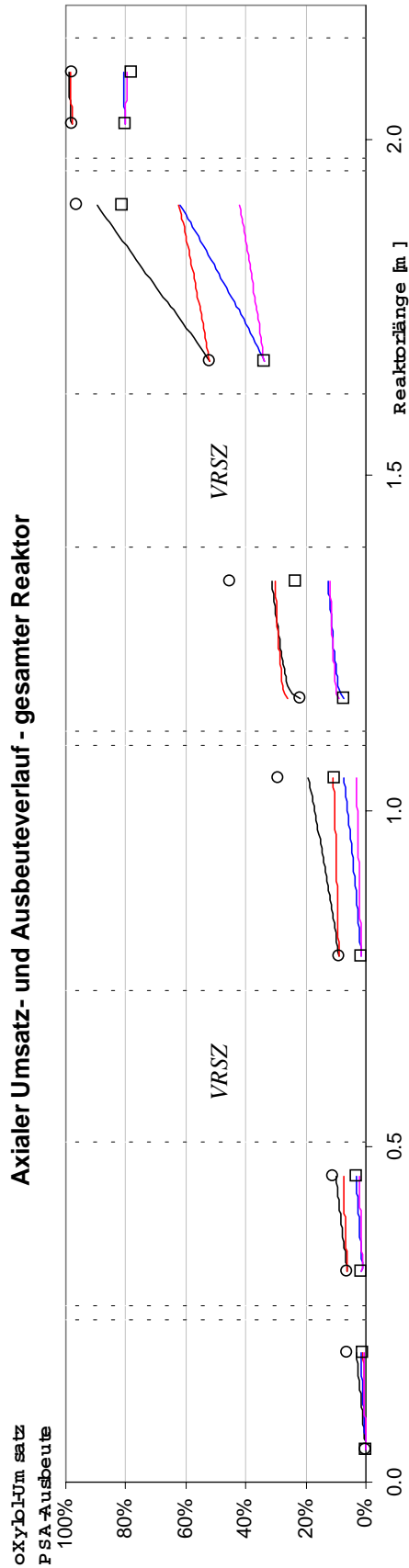


Abb. 6-18: Ergebnisse der Schätzung der kinetischen Parameter (2. Messfahrt)
 über den Radius gemittelte Messwerte:
 ○ – o-Xylool-Umsatz; □ – PSA-Ausbeute
 Linien: schwarz – Böttger; rot – Froment-Anpassung o-Xylool-Umsatz
 blau – Böttger; lila – Froment-Anpassung PSA-Ausbeute

6.4 Vorausberechnung über die Katalysatoraktivität

In diesem Abschnitt wird die Vorgehensweise beschrieben, wie mit den Ergebnissen der Anpassung der kinetischen Parametern *einer* Messfahrt durch Schätzung des Aktivitätsparameters \mathbf{a} (s. mathematisches Modell, Abschn. 2.2.1) versucht wird, die Messwerte einer *anderen* Messfahrt angepasst vorzuberechnen.

In Auswertung der Ergebnisse der Schätzung der kinetischen Parameter (s. Abschn. 6.3) lässt sich feststellen, dass die ermittelten Parameter der BÖTTGER-Kinetik eine bessere Anpassung als die der FROMENT-Kinetik ermöglicht (s. auch Abbn. 6-17 und 6-18). Im Vergleich der drei Messfahrten untereinander liefern die Parameter der 2. Messfahrt die beste Anpassung an die entsprechenden Messwerte. Aus diesem Grund wird die 2. Messfahrt als Grundlage für die Vorausberechnung der anderen beiden Messfahrten ausgewählt. Mit den geschätzten kinetischen Parametern der 2. Messfahrt und dem im mathematischen Modell beschriebenen Aktivitätsparameter \mathbf{a} erfolgt nun die Anpassung an die Messwerte der 1. und 3. Messfahrt mit dem Startwert $\mathbf{a} = \mathbf{1}$. Die wärmetechnischen Parameter werden dabei entsprechend der eigenen Approximation (s. Abschn. 6.3, Tab. 6-02) verwendet. Im ersten Schritt wurde versucht, die Schätzung des Aktivitätsparameters über den gesamten Versuchsreaktor hinweg durchzuführen. Das gelang insofern nicht, als dass sich im 5. Reaktorsegment eine Temperaturspitze („hot spot“) herausbildete, die im weiteren Verlauf immer schmaler und höher wurde („Durchgehen“ des Reaktors). Schließlich brach der Algorithmus zur Modellberechnung an dieser Stelle ab. Als nächstes wurde nur dieses einzelne Reaktorsegment zur Berechnung gewählt, in dem der Effekt des „Durchgehens“ auftrat. Dabei kam es zwar zur Konvergenz des Schätzproblems, allerdings war das angepasste Ergebnis des Aktivitätsparameters negativ. Diese negative Aktivität ist natürlich nicht sinnvoll. Deshalb wurde im nächsten Schritt der Parameter auf positive Werte begrenzt. Das wiederum hatte zur Folge, dass der Schätzalgorithmus den Parameter gegen diese Grenze fuhr, was auch zum Nichterreichen der Konvergenz führte (Zusammenfassung s. Tab. 6-04).

Die Ergebnisse lassen vermuten, dass mit dem hier verwendeten Modell und den realen Messwerten eine Vorausberechnung auf der Grundlage vorheriger Schätzergebnisse einer ausgewählten Messfahrt nicht möglich ist.

Tab. 6-04: Übersicht über die durchgeführten Parameterschätzversuche

Schätzversuch	Ergebnis	Maßnahme
Anpassung des Aktivitätsparameters der 1. und 3. Messfahrt mit Schätzwerten der 2. Messfahrt	Bildung des „hot spot“; Reaktor „geht durch“	<i>Abbruch</i>
wie oben, nur im Einzelsegment	\mathbf{a} negativ, aber Konvergenz	Begrenzung $\mathbf{a} \geq 0$
wie oben, mit begrenztem Bereich für \mathbf{a}	Keine Konvergenz; \mathbf{a} wird gegen Null gefahren	<i>Abbruch</i>

6.5 Ergebnisanalyse und Ausblick

In der Regel gibt man sich in der universitären Forschung mit der Simulation der Versuchsdaten des eingesetzten *durchmesserkonstanten* Integralreaktors zufrieden. Die Simulation dieses Reaktortyps gelingt selbstverständlich wesentlich einfacher und die Parameterschätzprobleme sind geringer als in dieser Arbeit. Es ist allerdings fraglich, ob mit einer solchen Strategie ein extrapolationsfähiges Reaktormodell formulierbar ist.

Das sehr anspruchsvolle Ziel einer reaktionstechnischen Modellierung ist es, ein Reaktormodell aufzustellen, das in weiten Grenzen extrapolierbar ist und das das Betriebsverhalten des technischen Reaktors auch *quantitativ* richtig beschreibt. Nur ein solches Modell kann man als *maßstabsinvariant* bezeichnen.

Als Ersatz für diese Modellierungsaufgaben wurde von dem hier angepassten Modell gefordert, dass es die katalytische Umsetzung einer komplexen (nicht einfachen) Reaktion in neun geometrisch unterschiedlichen Einzelschüttungen bei stets unterschiedlichen Reaktionsbedingungen gleich gut approximiert. Dieses Ziel wurde nicht erreicht, obwohl neue Wege zur Informationsmaximierung und Parameterschätzung zur Anwendung kamen. Die Ursachen dafür werden nachfolgend unter Hinweis auf mögliche weiterführende Arbeiten in drei Aspekten analysiert:

- Modellschwächen
- Unzureichende Informationsdichte und Messgenauigkeiten
- Mathematisch-rechentechnische Schätzprobleme

Modellschwächen:

Das eingesetzte quasihomogene Modell zur Auswertung der Integralreaktordaten ist im Vergleich zu vorgelagerten Arbeiten anderer Forscher sehr anspruchsvoll. Trotzdem weist es Schwächen auf, die seine Approximationsgüte von vornherein stark einschränken. Diese liegen

- im Gesamtmodell,
- im reaktionskinetischen Teilmodell und
- in den verwendeten Korrelationen für die Ermittlung der Wärme- und Stofftransportparameter begründet.

Bezüglich der Modellschwächen des *Gesamtmodells* ist auf folgendes zu verweisen:

- ⇒ Die Messungen ergaben eine starke Anisotropie der Schüttungen, die wegen der unregelmäßigen Anordnung von Hohlzylindern im Vergleich zu regelmäßigen Einkornkugelschüttungen besonders stark ausgeprägt ist. Modelladäquat zur angenommenen Rotationssymmetrie wird dieses reale Verhalten durch eine Mittelung über die Winkelposition auf gleichen Radien nivelliert. Das führt zu örtlich unterschiedlichen Approximationsgüten. Zur Modellverbesserung wä-

re eine Berücksichtigung der Winkelabhängigkeit erforderlich, was aber bei quasihomogenen Modellen kaum sinnvoll ist.

- ⇒ Die tatsächlichen Strömungsverhältnisse, insbesondere aber die unterschiedlich stark ausgeprägte Randgängigkeit wird im verwendeten Pfropfenströmungsmodell nicht berücksichtigt. Diese wirkt sich bei kleinen Segmentdurchmessern (hier 32 mm) bekanntlich im Vergleich zu größeren Durchmessern (z.B. 80 mm) wesentlich stärker verfälschend aus. Eine Modellverbesserung könnte durch die Einbeziehung einer vereinfachten Impulsbilanz, z.B. mit der erweiterten BRINKMANN-Gleichung /8, Teil 2/ in Wandnähe erfolgen. Eine generelle Berücksichtigung der radial ungleichen Geschwindigkeitsverteilung ist allerdings bei Hohlzylinderschüttungen nicht erforderlich, weil die integrale Porositätsverteilung im Kernbereich der Schüttung nur wenig radiusabhängig ist (im Gegensatz zu Einkornkugelschüttungen).
- ⇒ Trotz der Erweiterung des mathematischen Modells durch die Einbeziehung der veränderlichen Katalysatoraktivität und der damit verbundenen Erhöhung des Freiheitsgrades ist es sehr verwunderlich, dass die Schätzung gerade dieses Parameters so extrem schwer fällt. Die erwartete Verbesserung durch die Vorausberechnung einer Messfahrt blieb aus. Damit ist eine umfassende Überprüfung der Einberechnung der Katalysatoraktivität und deren vereinfachende Annahmen erforderlich.

Bezüglich der Modellschwächen des *reaktionskinetischen Teilmodells* ist auf die Problematik der Anpassung von Literaturmodellen hinzuweisen. Diese Vorgehensweise ist bei der Verwendung von Integralreaktordaten gängige Praxis. Da aber in der Regel unterschiedliche Katalysatoren vorliegen, ist die Übernahme solcher Modelle, insbesondere bei komplexen Reaktionen mit umstrittenen Reaktionsschemata, fragwürdig. Wenn man den hohen Aufwand nicht scheut, sollte das adäquate Kinetikmodell für den gleichen Katalysator auf der Grundlage eigener, gradientenfreier Messdaten erarbeitet und später angepasst werden.

Bei der Übernahme von *Literaturkorrelationen*, besonders für die stets unsicheren radialen Wärmetransportparameter, muss man sehr vorsichtig sein. Insbesondere bei kleinen Rohr-/Partikel-Durchmesserverhältnissen sind solche Korrelationen sehr unsicher /42/. Die in dieser Arbeit beschriebene Methodik eigener Untersuchungen dieser Parameter erwies sich zwar als praktikabel, führt aber nicht zwangsläufig zu extrapolationsfähigen Korrelationen. Eine Ursache dafür kann das Gradientenverhalten zwischen der Katalysator- und der Gasphase sein. Diese Gradienten können ohne Reaktion, wie hier angewendet, bei *langsamen* Instationaritäten zwar klein gehalten werden, so dass die Annahme der Quasihomogenität gerechtfertigt ist. Sie vergrößern sich aber bei schnellen Veränderungen, wie beispielsweise in Zeitabschnitt 1 in Abb. 5-06. Es könnte sein, dass die quasihomogene Approximation hier zu grob ist. Ein Ausweg wäre die heterogene Modellierung mit phasendefinierten Temperaturmessungen. Das wirft aber andere Fragestellungen auf, die hier nicht behandelt werden können.

Unzureichende Informationsdichte und Messungenauigkeiten:

Da der Integralversuchsreaktor zwangsläufig nur Informationen liefert, die sich im *integralen* Ergebnis des katalytischen Reaktionsablaufes und der physikalischen Teilvorgänge ergeben, ist die adäquate Beschreibung dieser *Teilvorgänge* von vornherein sehr schwierig. Deshalb ist es wichtig, den Informationsgehalt der Einzelmessungen wesentlich zu erhöhen. Auf diesen Sachverhalt weisen Mathematiker die Ingenieure seit Jahren hin. Es fehlt aber bisher wegen des hohen Aufwandes die experimentelle Umsetzung.

Der hier eingesetzte modulare Integralversuchsreaktor besitzt zwar zur Informationsmaximierung bereits gute Möglichkeiten. Sie reichen aber offensichtlich noch nicht aus. So sollten die „auswertbaren“ Katalysatorschüttungen verlängert und in mehrere Messebenen unterteilt werden, ohne dass eine Störung der Partikelanordnung durch die Messsonden erfolgt. Außerdem sollten die Verhältnisse an der Rohrrinnenwand messtechnisch besonders gut aufgelöst werden, weil sich hier eine große Störung der Partikelanordnung im Vergleich zum Kernbereich der Schüttung vollzieht. Diesbezügliche konstruktive Lösungen werden z. Zt. in der Professur Reaktionstechnik der Universität Halle erarbeitet. Es erfolgte dazu bereits, auch in Ergänzung zu Funktionsmustern, die auf der ACHEMA 2000 mit Erfolg ausgestellt wurden, eine erste Publikation /46/.

Besondere Aufmerksamkeit gilt einer hohen Messgenauigkeit, die stets überprüft bzw. reproduziert werden sollte. Eine Schwachstelle bei komplexen Reaktionen ist, wie in dieser Arbeit wiederholt festgestellt, die Kombination verschiedener Analysemethoden bei Online-Messungen.

Mathematisch-rechentchnische Schätzprobleme:

Die zur Simulation und Parameterschätzung verwendete Software ist in Bezug auf die zugrunde liegenden numerischen Algorithmen und die spezielle Implementierung der konkreten Reaktorgeometrie bereits sehr vorteilhaft. Allerdings ergaben sich während der Anwendung der Software diverse Probleme, die nicht vorhersehbar waren. Diese Probleme werden im folgenden unterteilt in

- Probleme der Rechenzeitminimierung und
- spezielle Probleme während der Parameterschätzung.

Der rechenintensivste Anteil der Parameterschätzung ist, unabhängig von der Anzahl der zu identifizierenden Parameter, die Berechnung des partiellen Differentialgleichungssystems. Wie bereits in Abschnitt 6.1 erläutert, sind für jeden Iterationsschritt der Parameterschätzung ($n_{\text{Par}} + 1$) Modellberechnungen erforderlich. Um die Gesamtrechenzeit für die Parameterschätzung in erträglichen Grenzen zu halten, ist es sinnvoll, rechenzeitintensive Teilalgorithmen innerhalb der Modellberechnung zu identifizieren und geeignete Maßnahmen zu deren *Rechenzeitverminderung* zu ergreifen.

Die Diskretisierung des partiellen Dgl.-systems erfolgt mit zentralen Differenzen nach der Linienmethode. Für die Zeitdiskretisierung ist außerdem die JACOBI-Matrix der rechten Seite des Dgl.-systems

$$\mathbf{J} = \frac{\partial \mathbf{f}}{\partial \mathbf{u}} \quad (6-14)$$

erforderlich, die alle partiellen Ableitungen der rechten Seiten der Differentialgleichungen \mathbf{f} nach den Komponenten des Lösungsvektors \mathbf{u} enthält. Bei geeignet geordnetem Lösungsvektor besitzt die JACOBI-Matrix in der Regel *Bandstruktur* (s. Abb. 6-19 links). Je kleiner die Bandbreite dieses Bands ist, desto geringer ist auch der Rechenaufwand.



Abb. 6-19: Schematische Darstellung einer JACOBI-Matrix
links – typische Bandstruktur
rechts – komplexe Struktur; große Bandbreite

Bei komplexeren Strukturen, z.B. Druckabhängigkeiten, kann es bei entsprechender Diskretisierung zu sehr großen Bandbreiten kommen (s. Abb. 6-19, rechts). Damit steigt der rechentechnische Aufwand zur Erzeugung der JACOBI-Matrix überproportional an. Bei reaktionstechnischen Problemstellungen ist das Band der Jacobi-Matrix allerdings auch bei großen Bandbreiten in der Regel sehr dünn besetzt, d.h. es gibt überdurchschnittlich viele Null-Einträge. Durch genaue Modellanalyse kann das Muster der Nicht-Null-Einträge bestimmt werden. Damit wird ein sog. „Pattern“ generiert. Erfolgt die numerische Differentiation ausschließlich auf diesem „Pattern“, sind Rechenzeiteinsparungen im Vergleich zur Berechnung der kompletten Bandstruktur von bis zu Faktor **10** möglich.

Eine weitere, ganz entscheidende Möglichkeit der Rechenzeitoptimierung besteht in der Verwendung geeigneter Approximationen zu vorgegebenen Berechnungsgleichungen. Der zur Ermittlung der spezifischen Wärmekapazität der einzelnen Gaskomponenten in dieser Arbeit verwendete Ansatz (s. Anhang 2, Gl. A02-06) enthält zwei hyperbolische Funktionen, die im Programm mit den mathematischen Äquivalenten

$$\sinh(\mathbf{x}) = \frac{\exp(\mathbf{x}) - \exp(-\mathbf{x})}{2} \quad (6-15)$$

$$\cosh(\mathbf{x}) = \frac{\exp(\mathbf{x}) + \exp(-\mathbf{x})}{2} \quad (6-16)$$

als vier Exponentialfunktionen berechnet werden. Die Ermittlung *einer* Exponentialfunktion ist schon viel rechenintensiver als andere mathematische Zusammenhänge, wie Potenzieren oder Multiplizieren. Durch die Verwendung einer geeigneten Approximation in Form eines Polynoms 6. Ordnung (s. Anhang 2, Gl. A02-07) wird die Zeit zur Berechnung der spezifischen Wärmekapazität drastisch gesenkt, was in Hinblick auf die Gesamtrechenzeit eine Einsparung um etwa Faktor **5,5** ergibt.

Weitere Möglichkeiten zur Einsparung der Zeit der Modellberechnung sind bei der Anwendung numerischer Lösungssoftware zukünftig genau zu verifizieren. Dazu könnte u.a. die mögliche Parallelisierung einzelner Code-Bausteine auf einem oder mehreren vernetzten Rechnern gehören. Des Weiteren bleibt zu überprüfen, inwieweit die Zeit der Modellberechnung reduziert werden kann, wenn statt der Stoffwertermittlung des Gemisches genauer Zusammensetzung z.B. nur die Stoffwerte von Luft berücksichtigt werden.

Auch wenn die Modellberechnung die zeitintensivste Komponente ist, treten *spezielle Probleme während der Parameterschätzung* auf. Die externe numerische Differentiation approximiert die genaue Bestimmung der Sensitivitätsmatrix durch Parameterperturbation auf folgende Weise:

$$\frac{dy}{dp} \approx \frac{y(p+\Delta p) - y(p)}{\Delta p} \quad (6-17)$$

Dabei wird jeweils ein Parameter p leicht ausgelenkt ($p + \Delta p$). Ist diese Auslenkung relativ groß, wird die Approximation der Sensitivitätsmatrix zu ungenau, ist sie zu klein, wird die Approximation zwar genauer, aber auch rechenintensiver. Eine mögliche Abhilfe schafft hier der sog. „Slave“-Modus für die ausgelenkten Parameter (s. Abb. 6-20). Die primäre Modellberechnung mit nicht ausgelenkten Parameterwerten erfolgt unter Anwendung der Schrittweitenkontrolle. Das bedeutet, dass das Zeitgitter entsprechend des Algorithmus neu generiert wird. Dieses Zeitgitter wird im „Slave“-Modus wiederverwendet, um die Berechnung mit den ausgelenkten Parameterwerten durchzuführen. Damit wird gewährleistet, dass im Gegensatz zu ebenfalls neu generierten Zeitgittern bei ausgelenkten Parametern keine numerischen Störungen auftreten.

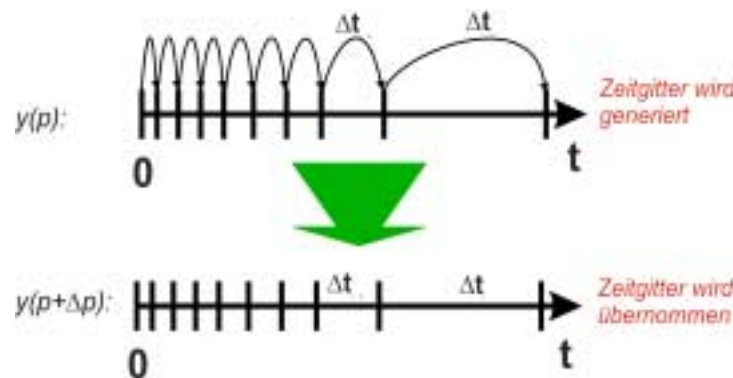


Abb. 6-20: Verdeutlichung des „Slave“-Modus zur Ermittlung der Sensitivitätsmatrix
oben – Gittergenerierung mit *nicht* ausgelenkten Parametern
unten – bei ausgelenkten Parametern wird das Gitter übernommen

Während der internen numerischen Differentiation können die Informationen zur LU-Zerlegung bzw. Vorkonditionierung der JACOBI-Matrix gespeichert und bei Bedarf wiederverwendet werden. Damit wird der Rechenaufwand im Vergleich zur klassischen Parameterschätzung deutlich verringert. Dieser Effekt macht sich bei der Schätzung von mehr als einem Parameter bemerkbar und nimmt mit

steigender Parameteranzahl überproportional zu. Abb. 6-21 verdeutlicht dieses sog. „Informationsrecycling“.

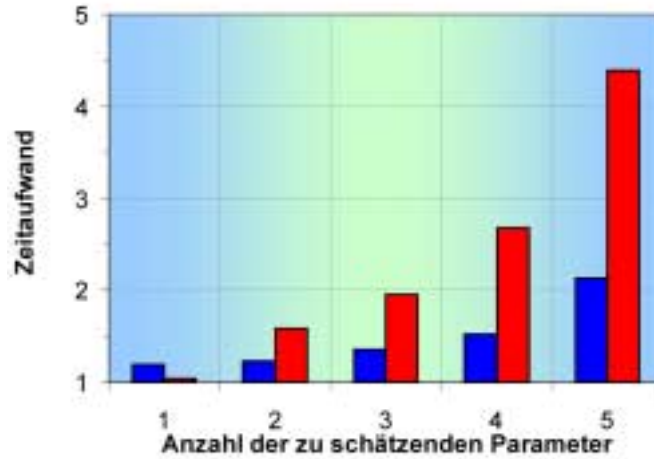


Abb. 6-21: „Informationsrecycling“ durch mehrfache Verwendung numerischer Informationen
 blaue Balken – Parameterschätzung *mit* Informationsrecycling
 rote Balken – klassische Parameterschätzung *ohne* Informationsrecycling

Durch das Lösen diverser numerischer Schwierigkeiten wurde bisher erreicht, dass die Parameterschätzung für einfache Reaktorgeometrien unter Verwendung einfacher kinetischer Ansätze, die zur Überprüfung der jeweiligen Algorithmen als Testrechnungen durchgeführt wurden, durchaus gute Ergebnisse in vertretbarer Zeit hervorbrachte. Für das in dieser Arbeit verwendete *komplexe* reaktionskinetische Modell jedoch war trotz dieser numerisch sinnvollen Mechanismen keine bessere Lösung der Parameterschätzprobleme möglich. Die Gründe dafür können nur durch weiterführende wissenschaftliche Forschung dieses Themenkomplexes gefunden werden.

7 Zusammenfassung

Die Arbeit behandelt die Identifikation von unsicheren Modellparametern auf der Grundlage von Messdaten des Integralversuchsreaktors. Dazu wurde erstmalig zur Erhöhung des Informationsgehalts dieser Daten für die Parameterschätzung ein mit einem a-priori-Modell günstig strukturierter, modularer Versuchsreaktor eingesetzt. Er besteht aus einer Hintereinanderschaltung von neun in Geometrie und thermischer Betriebsweise unterschiedlichen Einzelsegmenten. Direkt in der Schüttung erfolgen – ohne Störung der Partikelanordnung – insgesamt 137 Temperatur-, 34 Konzentrations- und 4 Druckmessungen.

Als Modellreaktion dient die stark exotherme und komplex ablaufende o-Xylol-Oxidation am Vanadiumpentoxid dotierten Hohlzylinderkatalysator technischer Abmessung.

Auswertungsgrundlage ist ein quasihomogenes, instationäres, zweidimensionales Rohrreaktormodell mit gleichzeitiger Berücksichtigung der axialen und der radialen Wärmeleitung bzw. Dispersion. Dieses Modell wird um die Einrechnung einer axial ortsunabhängigen Katalysatoraktivität unter stark vereinfachenden Annahmen erweitert.

Zur Entkopplung von Wärmetransport und Reaktion werden neuartige Versuchs- und Auswertungsstrategien vorgeschlagen und erprobt.

Die Parameterschätzung erfolgt auf der Grundlage eines modular aufgebauten Programmsystems, das in Zusammenarbeit zwischen dem Konrad-Zuse-Zentrum für Informationstechnik Berlin und der Professur Reaktionstechnik der Universität Halle derzeit entwickelt wird. Diese Software wird hier erstmalig unter realen Bedingungen erprobt, wobei die in dieser Arbeit gesammelten Erfahrungen zur weiteren Verbesserung des Programmpakets genutzt werden.

Trotz der neuen experimentellen und Auswertungsstrategien gelingt die Parameteridentifikation nicht in jedem Fall. Es gelingt auch nicht, ein extrapolationsfähiges Reaktormodell, das unterschiedliche Aktivitätszustände beschreibt, zu formulieren. Unter den Aspekten *Modellschwächen*, *Informationsdichte* und *Numerik* erfolgt eine kritische Analyse der Ursachen mit einem Ausblick auf weiterführende Arbeiten.

8 Summary

The identification of uncertain model parameters based on measuring data of the integral reactor is treated in this work. For the first time a well structured, modular test reactor is used to increase the information content of these data to parameter estimation. It consists of nine different single segments, one after the other. These segments differ in geometry and thermal mode of operation. 137 temperature, 34 concentration and 4 pressure measurements take place directly in the fixed-bed, without disorder of particle arrangement.

The strong exothermic and complex oxidation of o-xylene is used as model reaction. This oxidation taking place on a V_2O_5 coated hollow cylinder catalyst with technical dimensions.

The base of evaluation is a pseudohomogeneous, transient, two-dimensional tubular reactor model with regard to axial and radial heat conduction or dispersion. This model extended with an axial, space independent catalyst activity.

New experimental and evaluation strategies proposed and tested to decoupling of heat transfer and reaction.

Parameter estimation taking place on the basis of a modular structured programming system developed in cooperation by „Konrad-Zuse-Zentrum für Informationstechnik“ in Berlin and the professorship of Chemical Reaction Engineering of the University Halle-Wittenberg. This software tested here under real conditions for the first time. The experiences of this work used to further improvement of the software package.

The parameter identification don't succeeded in any case, despite of new experimental and evaluation strategies. Furthermore, the formulation of an extrapolationable reactor model describing different activity states don't succeeded too. A critical analysis of the reasons will done with respect to model weaknesses, information density and numerical simulation with an outlook to further works.

Literaturverzeichnis

- /1/ ADLER, R., NELLES, J.;
Experimentelle und Auswertungsmethoden zur reaktionstechnischen Untersuchung heterogen-
(gas)katalytischer Prozesse
Teil XIII: Gradientenbehafete Reaktoren – Methodische Übersicht
Chem. Techn. **39** (1987) S. 376-379
- /2/ ADLER, R., HELMER, A., SCHMOZ, G., NELLES, J.;
Experimentelle und Auswertungsmethoden zur reaktionstechnischen Untersuchung heterogen-
(gas)katalytischer Prozesse
Teil XIV: Baukastensystem gradientenbehafeter Versuchsreaktoren – Umfang, Bauvarianten
und Funktionsweise
Chem. Techn. **39** (1987) S. 421-423
- /3/ ADLER, R., HELMER, A., SCHMOZ, G., BERND, C., NELLES, J.;
Experimentelle und Auswertungsmethoden zur reaktionstechnischen Untersuchung heterogen-
(gas)katalytischer Prozesse
Teil XVI: Reaktorschüsse des Baukastensystems gradientenbehafeter Reaktoren – Aufbau
und reaktionstechnische Charakterisierung
Chem. Techn. **39** (1987) S. 514-517
- /4/ ADLER, R., SCHMOZ, G., HELMER, A., HEILMANN, U., NELLES, J.;
Experimentelle und Auswertungsmethoden zur reaktionstechnischen Untersuchung heterogen-
(gas)katalytischer Prozesse
Teil XVII: Aufbau von Versuchsreaktoren mit dem Baukastensystem gradientenbehafeter
Reaktoren
Chem. Techn. **40** (1988) S. 69-73
- /5/ FIAND, U.;
Vergleichende Untersuchungen zum Wärmetransport in Schüttschichten mit und ohne
chemische Reaktion
Dissertation, Universität Erlangen-Nürnberg, 1978

- /6/ WOJCIECHOWSKI, B.W.;
The temperature-scanning adiabatic plug-flow reactor
The Canadian Journal of Chemical Engineering (70) 1992, S. 721-726
- /7/ LIEBNER, C.; WOLF, D.; BAERNS, M.; KOLKOWSKI, M.; KEIL, F. J. J.;
A high-speed method for obtaining kinetic data for exothermic or endothermic catalytic reactions under non-isothermal conditions illustrated for the ammonia synthesis
Applied Catalysis A: General (240) 2003, S. 95-110
- /8/ ADLER, R. J.;
Stand der Simulation von heterogen-gaskatalytischen Reaktionsabläufen in Festbettrohrreaktoren
Teil I – Chem. Ing. Tech. **72** (2000), S. 555-564
Teil II – Chem. Ing. Tech. **72** (2000), S. 688-699
- /9/ GÖHLER, W. J.;
Höhere Mathematik - Wissensspeicher
Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie Leipzig, 1989
- /10/ DANCKWERTS, P. V.;
Continuous flow systems
Chemical Engineering Science, **1**, 1953, S. 1-13
- /11/ FROMENT, G. F. J.;
Ind. Eng. Chem., **59/2**, 1967, S. 18
- /12/ RAMACCI, M., BERNARDINI, F. J.;
La Chimica e l'Industria, **48**, 1966, S. 9-17
- /13/ HERTWIG, K. J.;
Reaktionskinetische Untersuchungen im Differential-Kreislauf-Reaktor am Beispiel der katalytischen Gasphasenoxydation von o-Xylol
Dissertation, Technische Hochschule Merseburg, 1970

- /14/ BÖTTGER, G.;
Kinetische Untersuchungen im Integralreaktor am Beispiel der katalytischen Gasphasen-
oxydation von o-Xylol
Dissertation, Technische Hochschule Merseburg, 1970
- /15/ EIGENBERGER, G.;
Modellbildung und Rechnersimulation als Werkzeug der sicheren Reaktionsführung
Chemie-Ingenieur-Technik, **51** 1979, Nr. 11, S. 1105
- /16/ MAREK, M., HLAVACEK, V.;
Entwurf katalytischer Rohrreaktoren mit radialem Wärmetransport
Chemie-Ingenieur-Technik, **40** 1968, Nr. 21,22, S. 1086
- /17/ FRAUHAMMER, J.;
Numerische Lösung von eindimensionalen parabolischen Systemen mit adaptiven Gittern
Diplomarbeit, Universität Stuttgart, 1992
- /18/ MÜLLER-ERLWEIN, E.;
Computeranwendung in der chemischen Reaktionstechnik
VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, 1991
- /19/ KEIL, E; MACKENS, W.; VOB, H.; WERTHER, J.;
Scientific Computing In Chemical Engineering
Springer-Verlag Berlin-Heidelberg-New York, 1996
- /20/ ADLER, R.; HENKEL, K.-D.; HERTWIG, K.; NAGEL, G.;
Modellierung heterogen-gaskatalytischer Prozesse in polytropen Rohrreaktoren (I-X)
Chemische Technik, 1973-1975
- /21/ NAGEL, G.; ADLER, R.;
Anwendung der Kollokationsmethode auf die Berechnung polytroper Rohrreaktoren
Chemische Technik, **23**,1971, Nr. 6, S. 335
- /22/ SOLIMAN, M. A.;
On the solution of the collocation method equations
Chemical Engineering Science, **45**, 1990, Nr 1, S. 360

- /23/ GARDINI, L.; SERVIDA, A.; MORBIDELLI, M.; CARRA, S.;
Use of orthogonal collocation on finite elements with moving boundaries for fixed-bed catalytic reactor simulation
Computers and Chemical Engineering, **9**, 1985, Nr 1, S. 1
- /24/ HOFFMANN, U.;
Auslegung und Analyse stationär betriebener Schüttschichtreaktoren für heterogen-katalytische Gas-Feststoffreaktionen mit Hilfe eines Standardrechenprogramms
Fortschrittsberichte VDI, 1977, Reihe 3, Nr 49
- /25/ NOWAK, U.; FRAUHAMMER, J.; NIEKEN, U.;
A fully adaptive algorithm for parabolic partial differential equations in one space dimension
Computers and Chemical Engineering, **20**, 1996, Nr. 5, S. 547
- /26/ DEUFLHARD, P.;
Newton Techniques for Highly Nonlinear Problems – Theory and Algorithms.
Academic press Inc. (to be published)
- /27/ NOWAK, U.; WEIMANN, L.;
A Family of Newton Codes for Systems of Highly Nonlinear Equations – Algorithm, Implementation, Application.
ZIB, Technical Report TR 90-10, 1991
- /28/ FA. HONEYWELL
SCAN 3000 – Installation Guide, Operators Guide, Configuration & Administration Guide
Honeywell Limited Australia, 1997
- /29/ HENNIG, TH.; SCHREIER, M.; ADLER, R.;
Strukturierung eines heterogen-gaskatalytischen Kombinationsreaktors zur Messdatengewinnung für die Parameterschätzung mit einem a-priori-Modell
Interne Arbeitssitzung der GVC-Fachausschüsse „Technische Reaktionen“ (DECHEMA), „Technische Reaktionsführung“ (GVC), „Thermische Zerlegung von Gas- und Flüssigkeitsgemischen“ (GVC) und „Adsorption“ (DECHEMA/GVC);
Vortrag; Wernigerode 2000

- /30/ BAUER, M.; ADLER, R.;
Kleintechnische Versuchsanlage zur Messdatengewinnung in hintereinander geschalteten
Rohrreaktorsegmenten für die partielle o-Xylol-Oxidation – Sicherheitsdokumentation
MLU Halle, FB IW, Professur Reaktionstechnik, Interne Dokumentation, 2000
- /31/ HÜLSMANN, T. SCHRÖDER, F.;
Messungen zur Rotationssymmetrie in gasdurchströmten Hohlstrang-Katalysatorschüttungen
eines Kombinationsreaktors
Poster (intern), 1998; Messungen von SCHRÖDER, F.
- /32/ BASTILLE, F.;
Konzipierung, Aufbau und Testung der Analytik für eine Versuchsanlage zur partiellen Oxi-
dation von o-Xylen
Diplomarbeit, Fachhochschule Merseburg, FB Chemie- u. Umweltingenieurwesen, 1996 im
Labor und unter Anleitung der Professur Reaktionstechnik der Universität Halle/S.
- /33/ DAUBERT, T. E.; DANNER, R. P.;
Physical and Thermodynamic Properties of Pure Chemicals
Taylor&Francis, 1998
- /34/ WESTMEIER, S. et. al.;
Verfahrenstechnische Berechnungsmethoden
Teil 7: Stoffwerte
Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie Leipzig, 1981
- /35/ WILKE, C. R.;
The Journal of Chemical Physics **18**, 1950,S. 517
- /36/ FA. HOECHST CERAMTEC;
Catalyst Carrier F1/R; Merkblatt für unbeschichtete Ringe
(als Fax erhalten), 1996
- /37/ TSOTSAS, E. ET. AL.;
VDI-Wärmeatlas, 7. Auflage, Abschnitt **Dee**

- /38/ FA. LAUDA;
Badflüssigkeit Ultra-Therm SW 300 N;
Datenblatt, Chemische und physikalische Eigenschaften, 1997
- /39/ GRAH, A.; NOWAK, U.; SCHREIER, M.;
Xylol – Modellierung, Simulation und Parameteridentifikation
Interne Dokumentation ZIB/MLU Halle, 1999-2002
- /40/ NOWAK, U.;
Adaptive Linienmethoden für nichtlineare parabolische Systeme in einer Raumdimension
Technical Report TR 93-14, Konrad-Zuse-Zentrum Berlin (ZIB), 1993
- /41/ GRAH, A.;
Dissertation (in Vorbereitung), MLU Halle-Wittenberg, Professur Reaktionstechnik
- /42/ BAUER, M.;
Theoretische und experimentelle Untersuchungen zum Wärmetransport in gasdurchströmten
Festbettrohrreaktoren
Dissertation, MLU Halle-Wittenberg, Professur Reaktionstechnik, 2001
- /43/ NOWAK, U.;
A fully Adaptive MOL-Treatment of Parabolic 1D-Problems with Extrapolation Techniques;
Applied Numerical Mathematics, 1996, S. 129-141
- /44/ DEUFLHARD, P.; HAIRER, E.; ZUGCK, J.;
Numerical Mathematics;
Applied Numerical Mathematics, 1987
- /45/ NOWAK, U.; DUFF, I.S.;
On Sparse Solvers in a Stiff Integrator of Extrapolation Type;
IMA Journal of Numerical Analysis, 1987, S. 391-405
- /46/ HENNIG, TH.; BAUER, M.; SCHRÖDER, F. SCHREIER, M. ADLER, R.;
Neue modulare Integralversuchsreaktoren zur Informationsgewinnung über festbettkataly-
tische Gasphasenreaktionen
Chem. Ing. Tech. **74** (2002), S. 783-787

Anhang 1 Messstellenverteilung der Messzellen

Die folgenden Abbildungen wurden als Screenshots aus dem Prozessleitsystem /28/ heraus erzeugt. Sie verdeutlichen die axiale und radiale Anordnung der Messsonden. Dabei sind die Temperaturmesssonden (Thermoelemente) gelb, die Konzentrationsmesssonden (Kapillarröhrchen) grün und die Druckmesssonden (ebenfalls Kapillarröhrchen zur Absolut- bzw. Differenzdruckmessung) hellblau dargestellt.

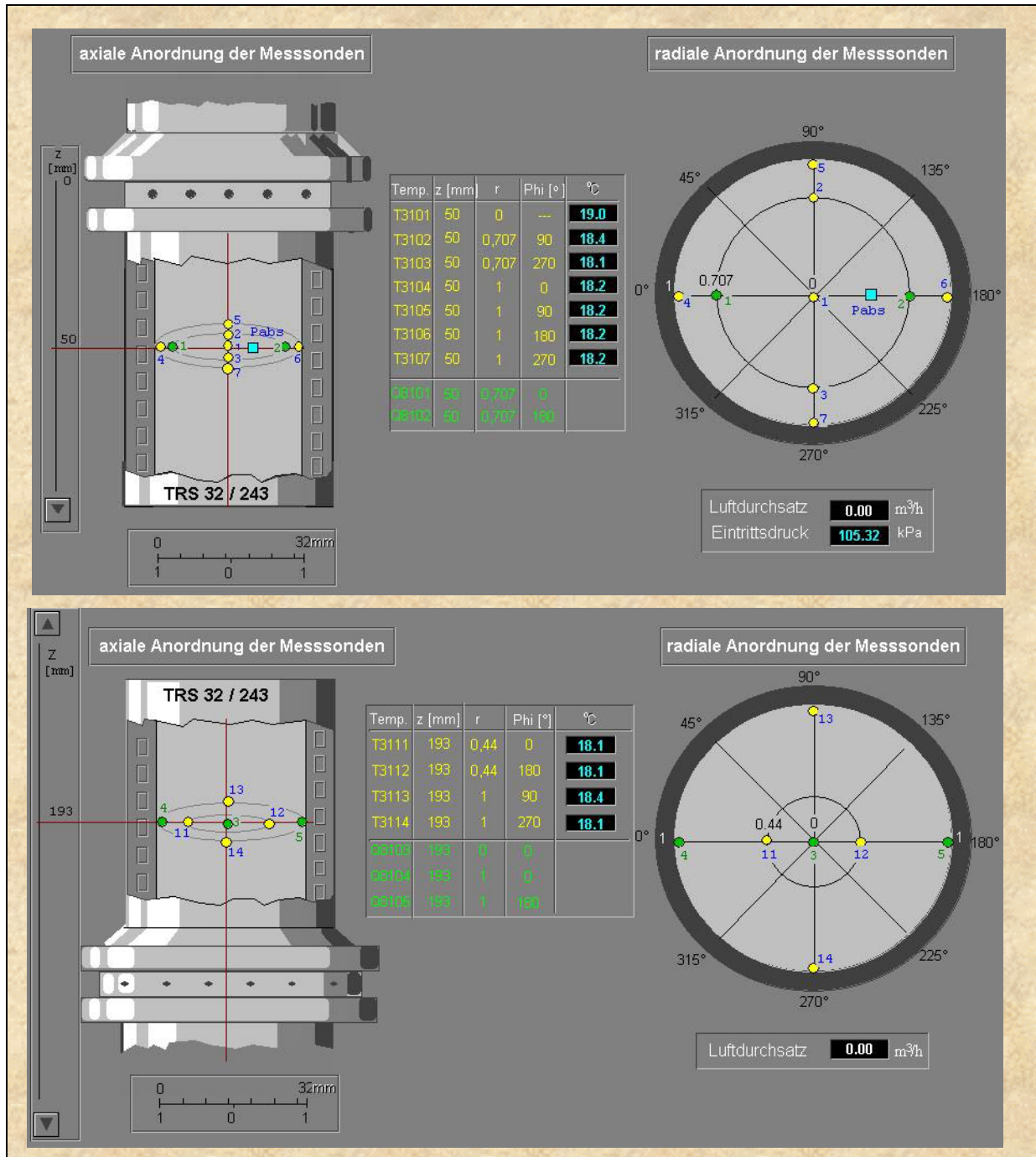


Abb. A01-01: Messstellen im Reaktorsegment 1 (Schüttung zwischen oberer und unterer Messzelle – 100% Katalysator; Rest Inertschüttung)

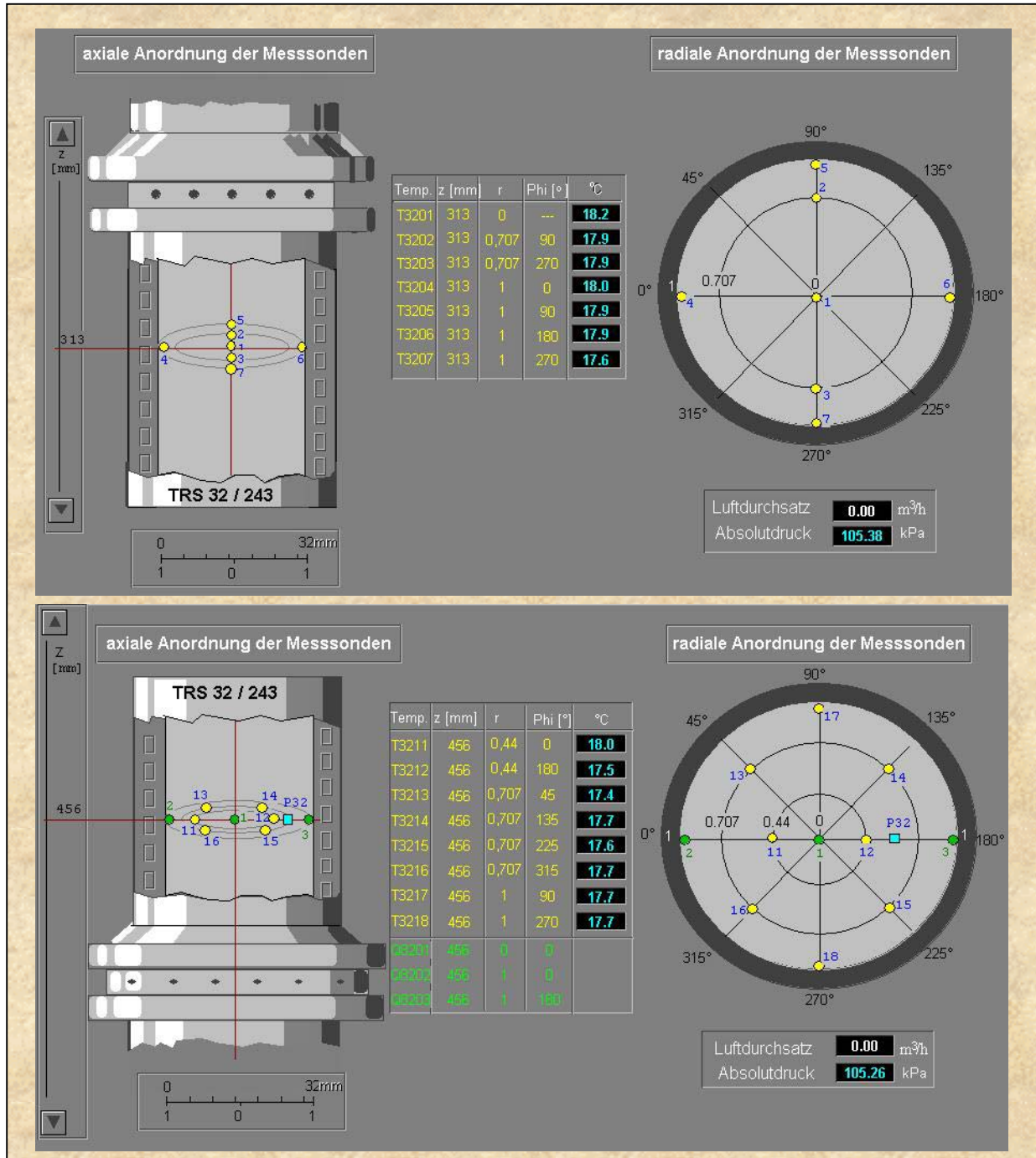


Abb. A01-02: Messstellen im Reaktorsegment 2 (Schüttung zwischen oberer und unterer Messzelle – 100% Katalysator; Rest Inertschüttung)

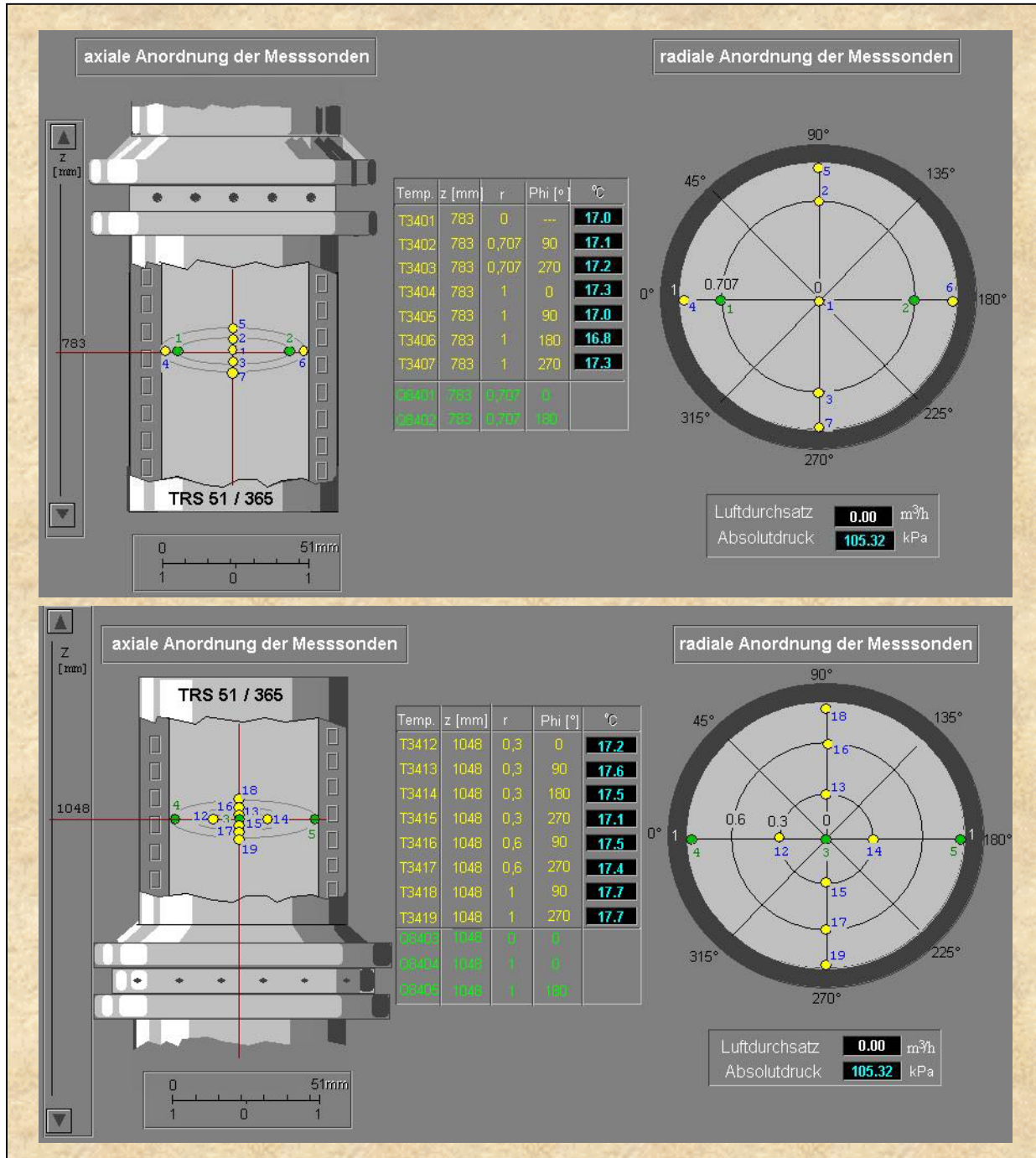


Abb. A01-03: Messstellen im Reaktorsegment 3 (Schüttung zwischen oberer und unterer Messzelle – 100% Katalysator; Rest Inertschüttung)

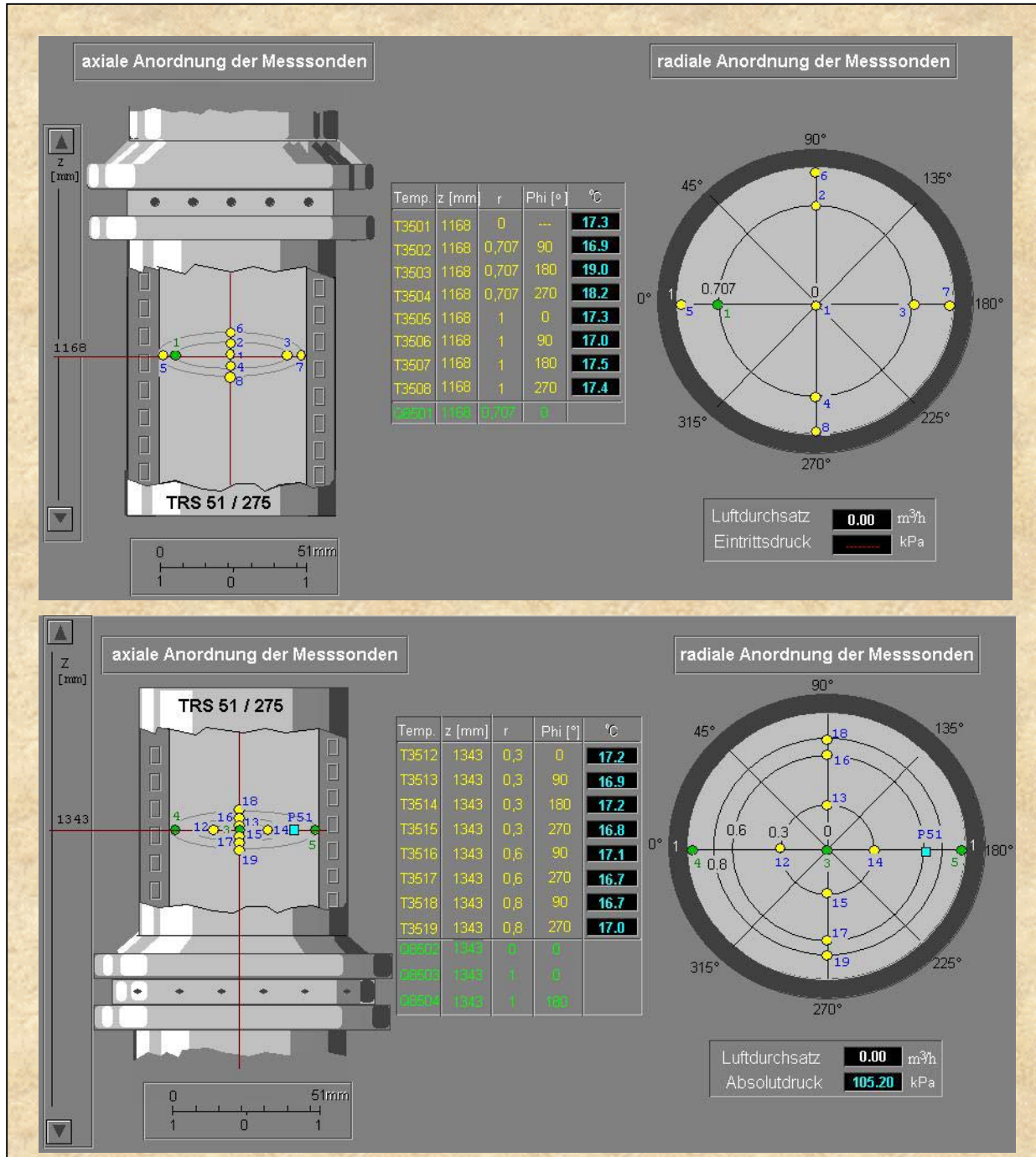


Abb. A01-04: Messstellen im Reaktorsegment 4 (Schüttung zwischen oberer und unterer Messzelle – 50% Katalysator, 50% Inertschüttung; Rest Inertschüttung)

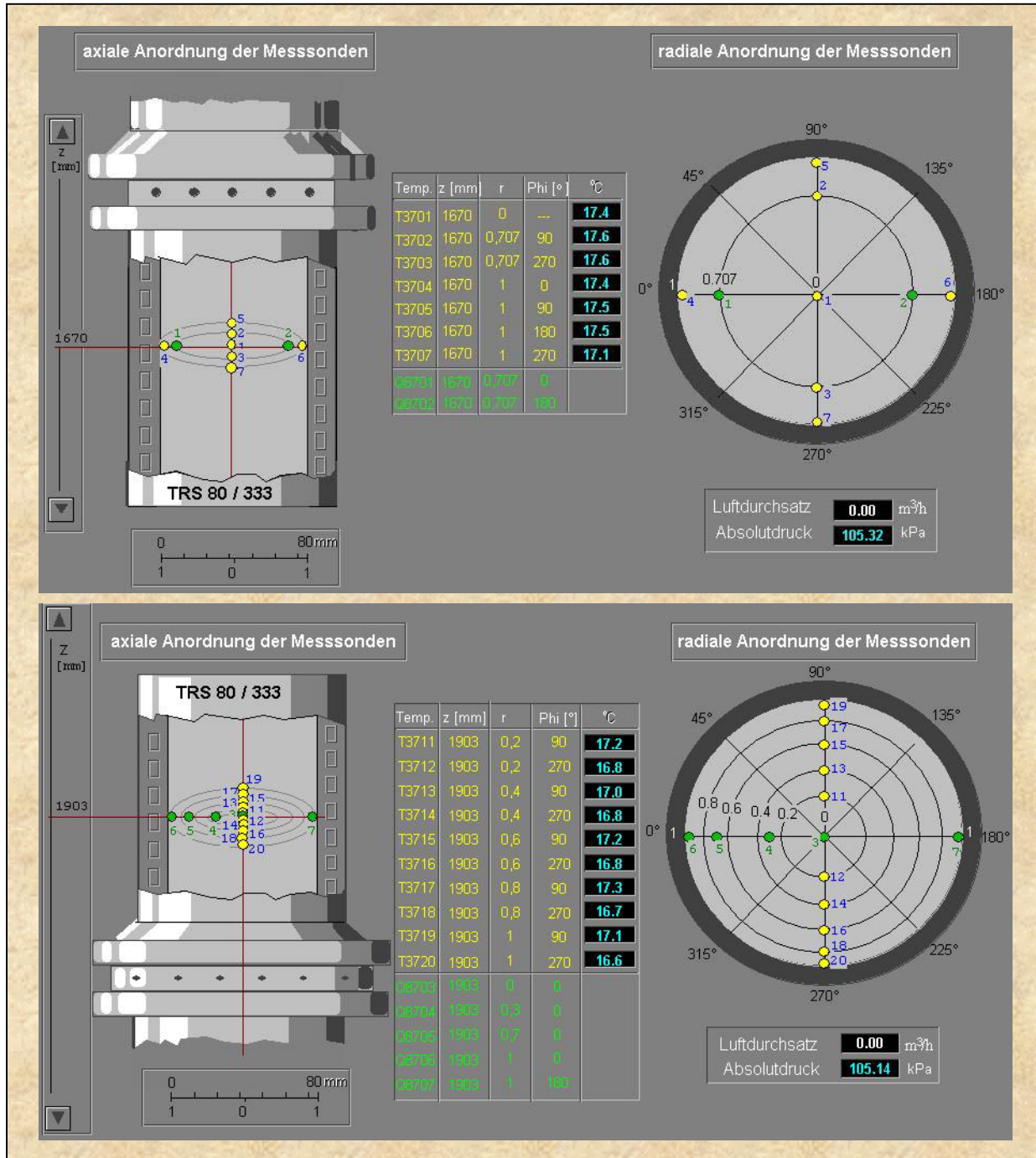


Abb. A01-05: Messstellen im Reaktorsegment 5 (Schüttung zwischen oberer und unterer Messzelle – 100% Katalysator; Rest Inertschüttung)

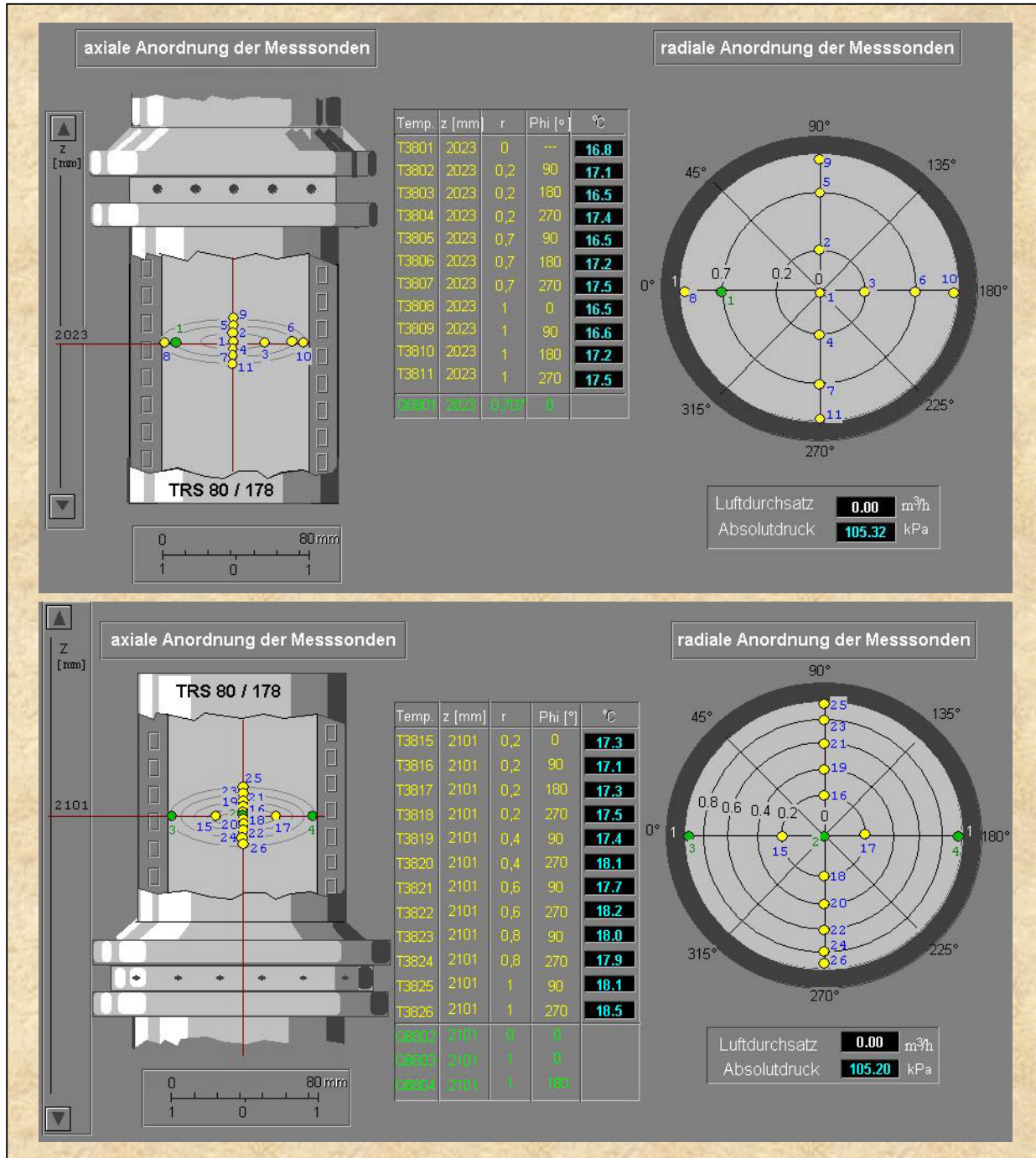


Abb. A01-06: Messstellen im Reaktorsegment 6 (Schüttung zwischen oberer und unterer Messzelle – 50% Katalysator, 50% Inertschüttung; Rest Inertschüttung)

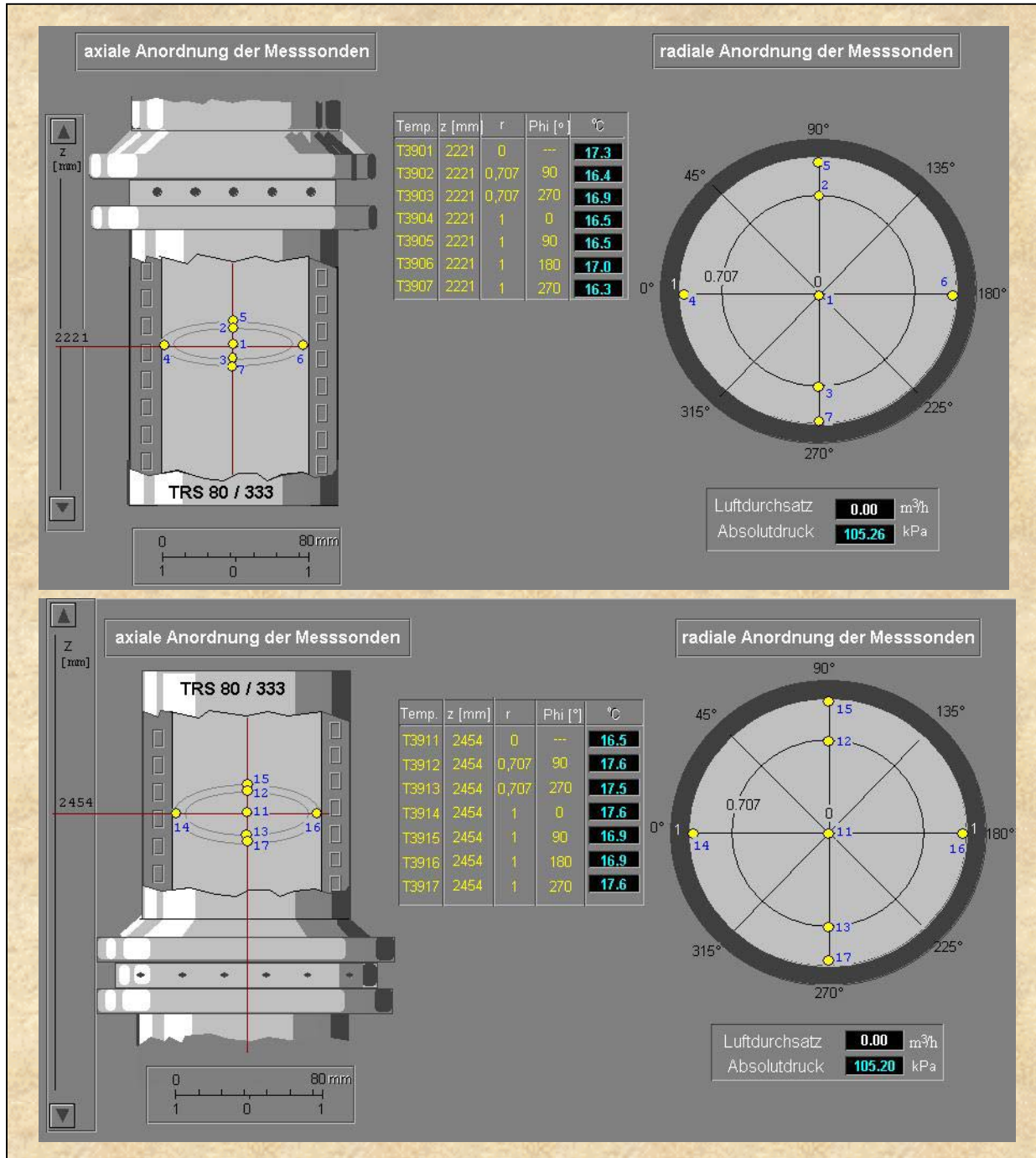


Abb. A01-07: Messstellen im Reaktorsegment 7 (Schüttung zwischen oberer und unterer Messzelle – 100% Inertschüttung; Rest ebenfalls Inertschüttung)

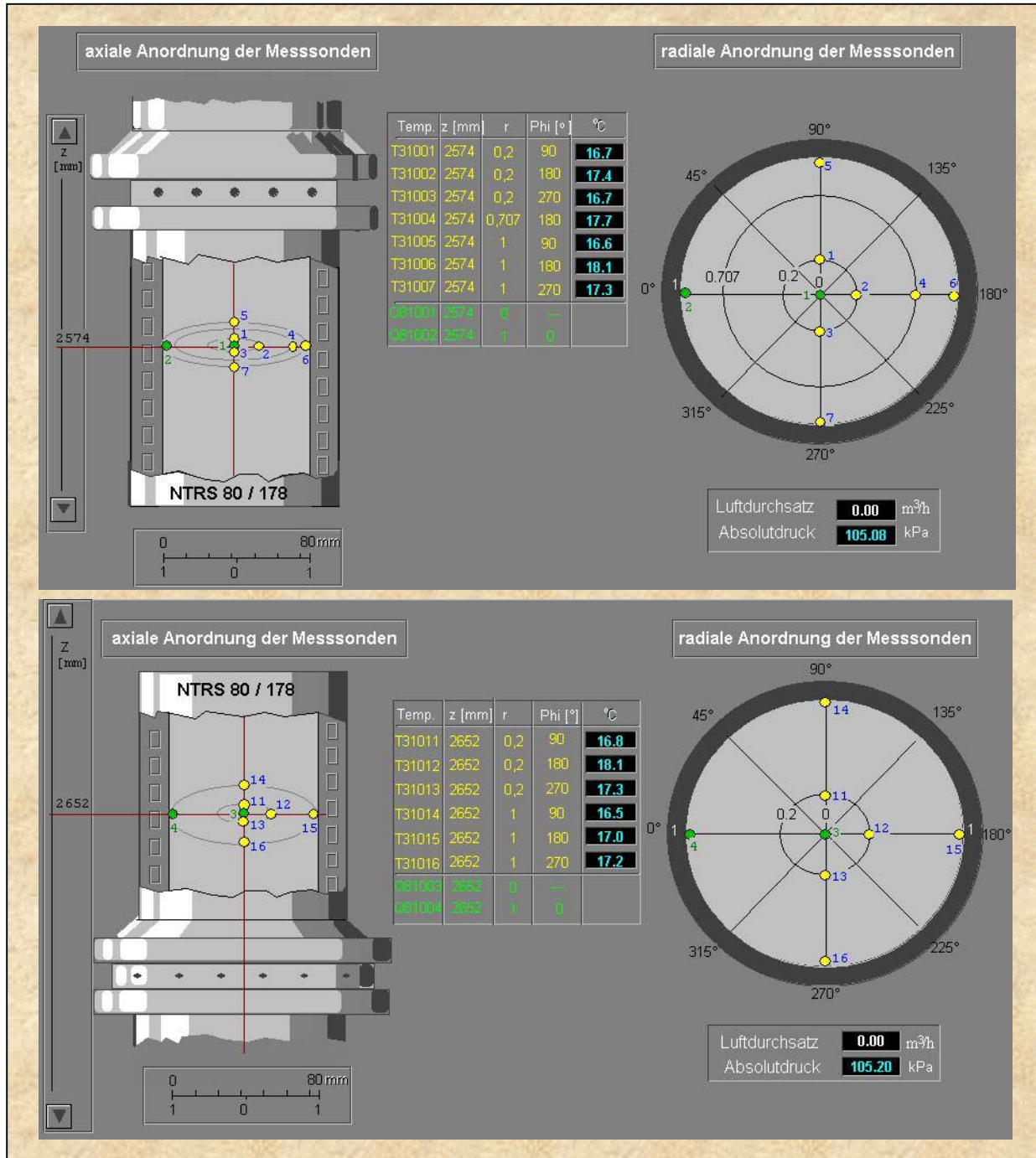


Abb. A01-08: Messstellen im Reaktorsegment 8 (Schüttung zwischen oberer und unterer Messzelle – 100% Katalysator; Rest Inertschüttung; adiabate Fahrweise – nicht temperiert)

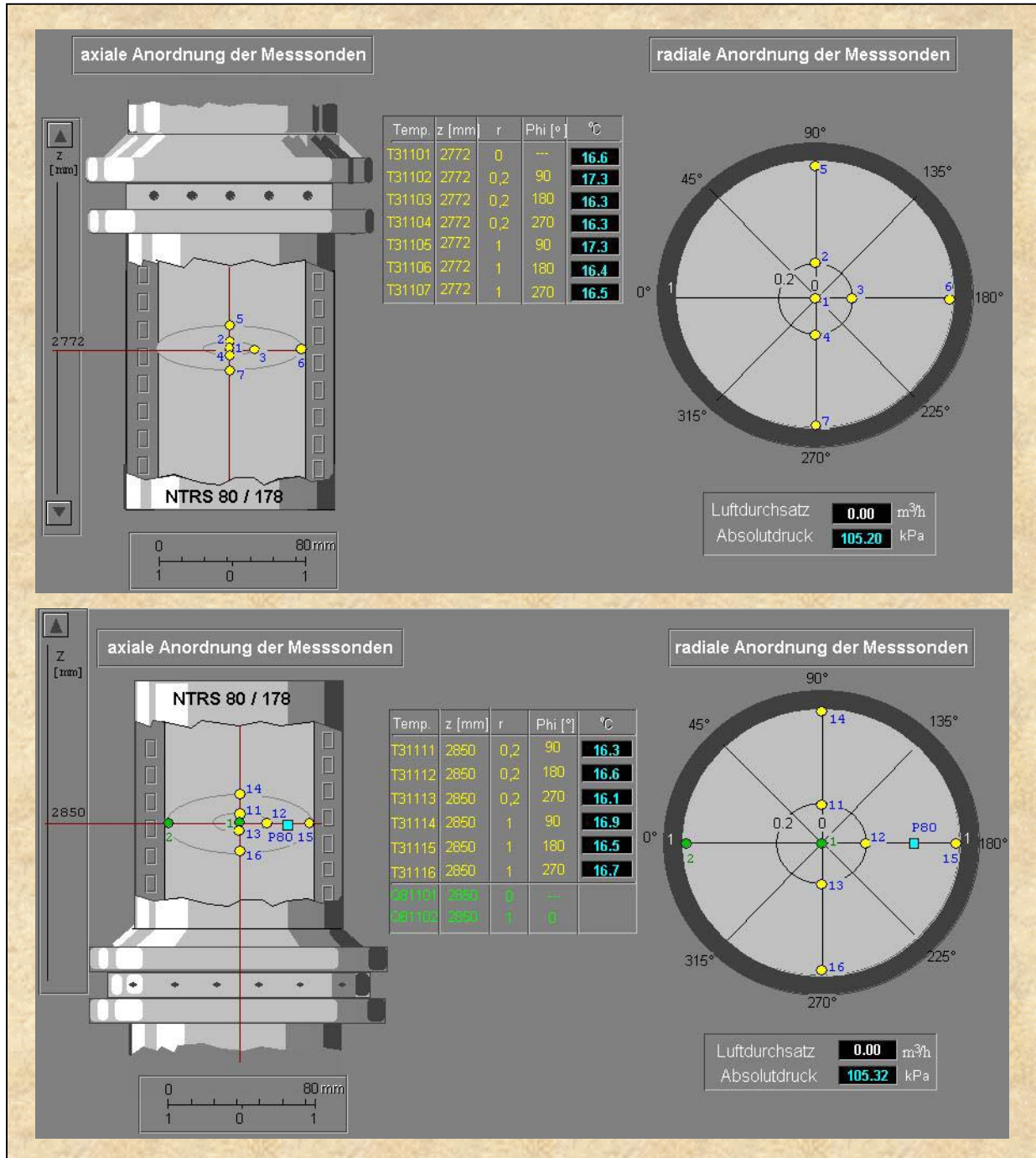


Abb. A01-09: Messstellen im Reaktorsegment 9 (Schüttung zwischen oberer und unterer Messzelle – 100% Katalysator; Rest Inertschüttung; adiabate Fahrweise – nicht temperiert)

Anhang 2 Stoffwerte der Komponenten und Ermittlung der Transportparameter

Die Stoffwerte der verwendeten Komponenten entstammen /33/.

Dynamische Viskosität der Gasphase:

Berechnung:
$$\eta = \frac{A \cdot T^B}{1 + \frac{C}{T} + \frac{D}{T^2}} \quad (\eta \text{ in Pa} \cdot \text{s}; T \text{ in K}) \quad (A02-01)$$

Tabelle A02-01: Koeffizienten zur Berechnung der dynamischen Viskosität /33/

Komponente	A	B	C	D
o-Xylol	8.3436E-07	4.9713E-01	3.6586E+02	0.0
PSA	4.3511E-08	9.0800E-01	1.0273E+02	0.0
o-TA	3.5371E-08	9.3781E-01	3.3433E+01	0.0
CO	1.1127E-06	5.3380E-01	9.4700E+01	0.0
CO ₂	2.1480E-06	4.6000E-01	2.9000E+02	0.0
O ₂	8.0380E-07	6.0478E-01	7.0300E+01	0.0
H ₂ O	6.1839E-07	6.7779E-01	8.4723E+02	-7.3930E+04
N ₂	7.6320E-07	5.8823E-01	6.7750E+01	0.0
Luft	1.4250E-06	5.0390E-01	1.0830E+02	0.0

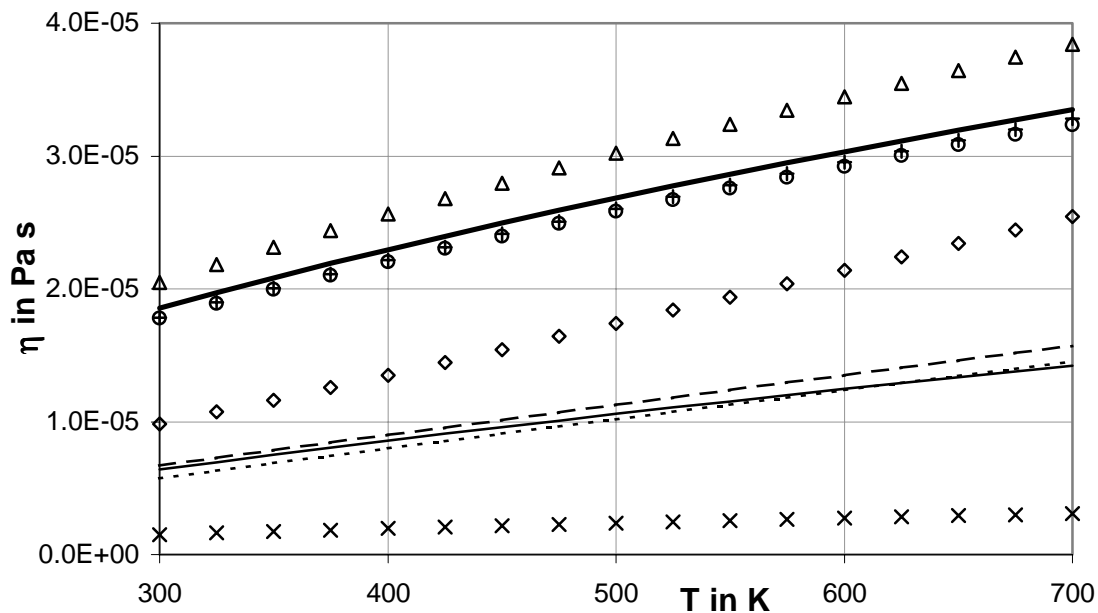


Abb. A02-01: Dynamische Viskosität der Komponenten als Funktion der Temperatur im Bereich von 300 K bis 700 K

o-Xylol	—	CO	○	H ₂ O	◇
PSA	⋯	CO ₂	×	N ₂	+
o-TA	- - -	O ₂	△	Luft	—

Mittelung der dynamischen Viskosität nach der Gaszusammensetzung:

Als Ansatz wird die WILKE-Gleichung /34, 35/ verwendet:

$$\bar{\eta} = \frac{\sum_{i=1}^{N'} \eta_i \cdot x_i}{\sum_{k=1}^{N'} x_k \cdot \phi_{ik}} \quad \text{mit} \quad \phi_{ik} = \frac{\left(1 + \sqrt{\frac{\eta_i}{\eta_k}} \cdot \sqrt[4]{\frac{M_k}{M_i}}\right)^2}{2 \cdot \sqrt{2} \cdot \sqrt{1 + \frac{M_i}{M_k}}} \quad (A02-02)$$

Wegen der Verwendung der Massenanteile g_i müssen diese noch in Molanteile umgewandelt werden. Gl. A02-03 zeigt die Ermittlung von Molanteilen aus Massenanteilen. Auf die Darstellung der Herleitung dieser Gleichung wurde verzichtet.

$$x_i = \frac{\frac{g_i}{M_i}}{\sum_{k=1}^{N'} \frac{g_k}{M_k}} \quad (A02-03)$$

Wärmeleitfähigkeit der Gasphase:

Berechnung: $\lambda = \frac{A \cdot T^B}{1 + \frac{C}{T} + \frac{D}{T^2}} \quad \left(\lambda \text{ in } \frac{\text{W}}{\text{m} \cdot \text{K}}; T \text{ in K} \right) \quad (A02-04)$

Tabelle A02-02: Koeffizienten zur Berechnung der Wärmeleitfähigkeit /33/

Komponente	A	B	C	D
o-Xylol	4.9707E-06	1.3787E+00	-2.2564E+02	6.6786E+04
PSA	5.9300E-05	1.0460E+00	7.6550E+02	0.0
o-TA	-6.9026E+03	5.0733E-01	-3.3781E+09	0.0
CO	8.3900E-04	6.4090E-01	8.6050E+01	0.0
CO₂	3.6900E+00	-3.8380E-01	9.6400E+02	1.8600E+06
O₂	4.9430E-04	7.3400E-01	7.0000E+01	0.0
H₂O	2.1606E-03	7.6839E-01	3.9405E+03	-4.4534E+05
N₂	3.5100E-04	7.6520E-01	2.5767E+01	0.0
Luft	3.1417E-04	7.7860E-01	-7.1160E-01	2.1217E+03

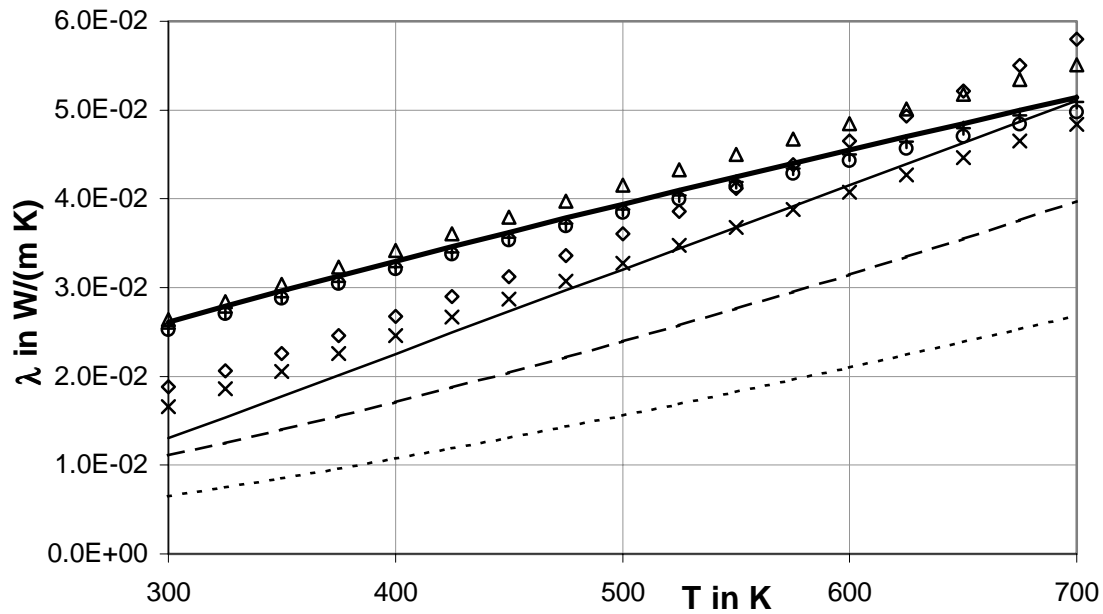


Abb. A02-02: Wärmeleitfähigkeit der Komponenten als Funktion der Temperatur im Bereich von 300 K bis 700 K

o-Xylol	—————	CO	○	H ₂ O	◇
PSA	CO ₂	×	N ₂	+
o-TA	- - - - -	O ₂	△	Luft	—————

Mittelung der Wärmeleitfähigkeit nach der Gaszusammensetzung:

Für die mittlere Wärmeleitfähigkeit wird der Ansatz für mäßig komprimierte Gasgemische /34/ verwendet.

$$\bar{\lambda} = \frac{\sum_{i=1}^{N'} x_i \cdot \lambda_i \cdot (M_i)^{1/3}}{\sum_{k=1}^{N'} x_k \cdot (M_k)^{1/3}} \quad (A02-05)$$

Bei dieser Mittelung werden ebenfalls die Molanteile benötigt (s. Gl. A02-03).

Spezifische Wärmekapazität der Gasphase:

Berechnung der molaren Wärmekapazität nach /33/:

$$c_p = A + B \cdot \left(\frac{C}{T} \right)^2 + D \cdot \left(\frac{E}{T} \right)^2 \quad \left(c_p \text{ in } \frac{\text{J}}{\text{kmol} \cdot \text{K}}; T \text{ in K} \right) \quad (A02-06)$$

Tabelle A02-03: Koeffizienten zur Berechnung der molaren Wärmekapazität /33/

Komponente	A	B	C	D	E
o-Xylol	8.5210E+04	3.2954E+05	1.4944E+03	2.1150E+05	-6.7580E+02
PSA	7.3640E+04	2.5440E+05	1.0852E+03	8.0800E+04	5.7300E+02
o-TA	1.0499E+05	3.5125E+05	2.0875E+03	2.6026E+05	8.6943E+02
CO	2.9108E+04	8.7730E+03	3.0851E+03	8.4553E+03	1.5382E+03
CO₂	2.9370E+04	3.4540E+04	-1.4280E+03	2.6400E+04	5.8800E+02
O₂	2.9103E+04	1.0040E+04	2.5265E+03	9.3560E+03	1.1538E+03
H₂O	3.3363E+04	2.6790E+04	2.6105E+03	8.8960E+03	1.1690E+03
N₂	2.9105E+04	8.6149E+03	1.7016E+03	1.0347E+02	9.0979E+02
Luft	2.8958E+04	9.3900E+03	3.0120E+03	7.5800E+03	1.4840E+03

Die o.a. Berechnung mit *sinh*- und *cosh*-Ansatz ist sehr rechenintensiv, da jede hyperbolische Funktion prinzipiell durch zwei Exponentialfunktionen dargestellt werden kann und im Programm auch so berechnet wird. Untersuchungen des Rechenprogramms hinsichtlich der Aufteilung der CPU-Zeit ergaben einen sehr großen Anteil für die Berechnung der molaren Wärmekapazität mit diesem Ansatz. Aus diesem Grund wurde diese Funktion in eine Polynom-Funktion überführt.

Polynom-Ansatz:

$$c_p = A + B \cdot T + C \cdot T^2 + D \cdot T^3 + E \cdot T^4 + F \cdot T^5 + G \cdot T^6 \quad \left(c_p \text{ in } \frac{\text{J}}{\text{kmol} \cdot \text{K}}; T \text{ in K} \right) \quad (A02-07)$$

Tabelle A02-04a: Koeffizienten zur Berechnung der molaren Wärmekapazität – Polynom-Ansatz

Komponente	A	B	C	D
o-Xylol	5.0723873E+04	-1.8122708E+01	1.8265695E+00	-3.7191870E-03
PSA	1.4713669E+05	-1.0122324E+03	4.9956131E+00	-9.0570322E-03
o-TA	1.9492249E+05	-1.4591183E+03	7.3965817E+00	-1.4576305E-02
CO	2.8901823E+04	5.2048719E+00	-3.9745204E-02	1.1697507E-04
CO₂	3.0959094E+04	-5.6948341E+01	4.9757126E-01	-1.0989396E-03
O₂	2.9321086E+04	-3.1433241E+00	-9.4973247E-04	7.2993247E-05
H₂O	3.3997386E+04	-8.2995565E+00	2.4953015E-02	1.3234817E-06
N₂	2.8925717E+04	4.5588202E+00	-3.2940290E-02	9.0440402E-05
Luft	2.8823691E+04	3.9289001E+00	-3.2943492E-02	1.0285025E-04

Tabelle A02-04b: Koeffizienten zur Berechnung der molaren Wärmekapazität – Polynom-Ansatz (Fortsetzung)

Komponente	E	F	G
o-Xylol	3.4961383E-06	-1.6218785E-09	2.9812937E-13
PSA	8.5158909E-06	-4.1607087E-09	8.3868230E-13
o-TA	1.4733665E-05	-7.5322826E-09	1.5447231E-12
CO	-1.3261536E-07	6.7422422E-11	-1.2949400E-14
CO ₂	1.1475522E-06	-5.8009875E-10	1.1398339E-13
O ₂	-1.2450563E-07	7.8691553E-11	-1.7522675E-14
H ₂ O	-2.5021512E-08	1.8803970E-11	-4.4947109E-15
N ₂	-9.5380256E-08	4.5238784E-11	-8.1396779E-15
Luft	-1.1965595E-07	6.2002074E-11	-1.2101398E-14

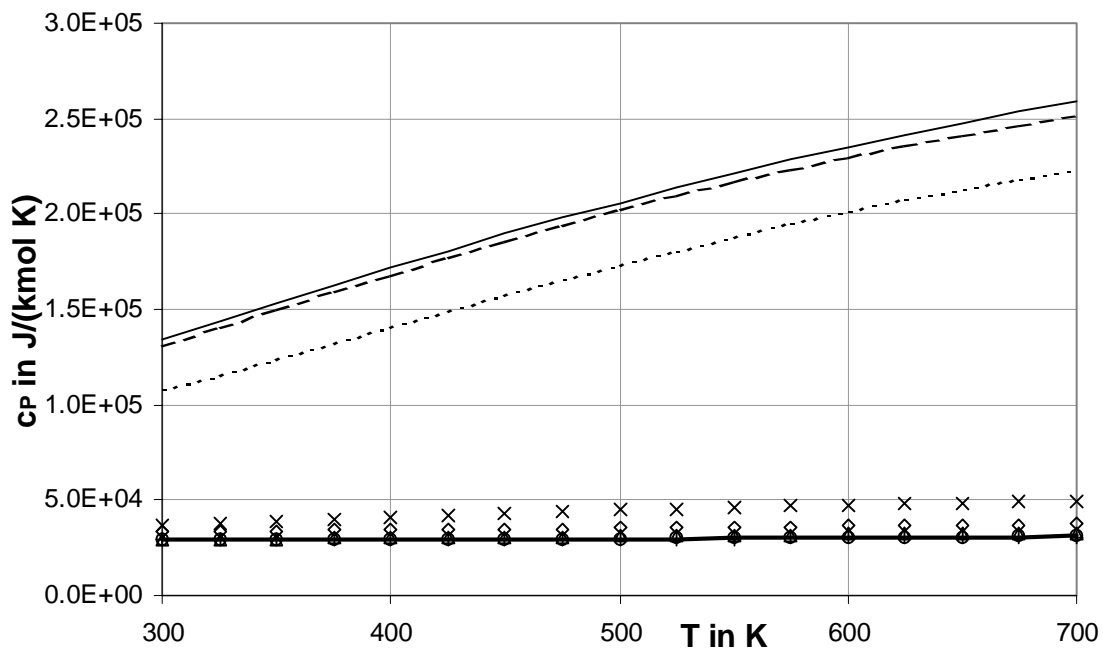


Abb. A02-03: Molare Wärmekapazität der Komponenten als Funktion der Temperatur im Bereich von 300 K bis 700 K (Polynom-Ansatz)

o-Xylol	—	CO	○	H ₂ O	◇
PSA	⋯	CO ₂	×	N ₂	+
o-TA	- - - -	O ₂	△	Luft	—

Mittlung der molaren Wärmekapazität nach der Gaszusammensetzung:

Die molare Wärmekapazität wird entsprechend /34/ mit den Molanteilen gemittelt. Im mathematischen Modell wird jedoch die spezifische Wärmekapazität benötigt, die mit den Massenanteilen gemittelt werden muss. Für die Bestimmung der mittleren spezifischen Wärmekapazität des Gasgemisches gilt

dann, unter Berücksichtigung der Umrechnungsbeziehung von Massenanteilen in Molanteile (Gl. A02-03) und der Berechnung der mittleren molaren Masse, folgender Zusammenhang:

$$\bar{c}_{p, \text{spez}} = \sum_{i=1}^{N'} \frac{g_i \cdot c_{pi}}{M_i} \quad (\text{A02-08})$$

Dichte des Gasgemisches:

Bei der Berechnung der Dichten der einzelnen Komponenten geht man näherungsweise vom idealen Gasgesetz aus. Mit dessen Hilfe ermittelt man sich mit

$$p \cdot V = n \cdot R \cdot T \quad (\text{A02-09a})$$

$$p \cdot V = \frac{m}{M} \cdot R \cdot T \quad (\text{A02-09b})$$

$$p \cdot M = \frac{m}{V} \cdot R \cdot T \quad (\text{A02-09c})$$

$$p \cdot M = \rho \cdot R \cdot T \quad (\text{A02-09d})$$

$$\rho^N = \frac{p^N \cdot M}{R \cdot T^N} \quad (\text{A02-09e})$$

die Normdichte der Komponenten.

Des weiteren folgt aus dem idealen Gasgesetz

$$\frac{\rho \cdot T}{p} = \frac{M}{R} = \text{const.} \quad (\text{A02-10a})$$

und somit für zwei verschiedene Zustände der gleichen Komponente:

$$\frac{\rho_1 \cdot T_1}{p_1} = \frac{\rho_2 \cdot T_2}{p_2} \quad (\text{A02-10b})$$

Daraus ergibt sich mit

$$\rho = \rho^N \cdot \frac{T^N}{T} \cdot \frac{p}{p^N} \quad (\text{A02-10c})$$

die Dichte der Komponente in Abhängigkeit der Temperatur und des Druckes (Normdichten der Komponenten s. Tab. A02-05).

Tabelle A02-05: Normdichten der Komponenten (aus Idealgasgesetz bestimmt)

Komponente	ρ^N in $\frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$
o-Xylol	4.73691
PSA	6.60866
o-TA	5.36084
CO	1.24974
CO ₂	1.96362
O ₂	1.42772
H ₂ O	0.80378
N ₂	1.24992
Luft	1.29172

Mittelung der Dichte nach der Gaszusammensetzung:

Wegen der Verwendung der Massenanteile g_i im mathematischen Modell ergibt sich folgende Mittelung für die Berechnung der Dichte des Gasgemisches:

$$\bar{\rho} = \frac{1}{\sum_{i=1}^{N'} \frac{g_i}{\rho_i}} \quad (A02-11)$$

Partikeleigenschaften:

Sowohl die verwendeten Katalysatorpartikel als auch die inerten Partikel sind Hohlzylinderstränge (s. Abb. 2-03 in Abschnitt 2). Das Trägermaterial besteht aus Magnesium-Silikat (Steatit). Sowohl die mit V₂O₅ beschichteten als auch die unbeschichteten Partikel wurden von der Fa. HOECHST-CERAMTEC bezogen /36/.

Durch eigene Hilfsexperimente wurden charakteristische Größen der Partikel ermittelt (s. Tab. A02-06). Die Hilfsexperimente umfassten die Messung von Außen-, Innendurchmesser und Länge mit einer Feinmessschraube im 1/100 mm-Bereich, die Wägung von Partikeln mit einer Laborwaage im mg-Bereich und die Ermittlung von Porositäten verschiedener Durchmesser als Volumendifferenzmessung. Dabei wurden bei jedem Hilfsexperiment eine definierte Zahl Partikel zufällig aus einer sehr großen Menge herausgenommen, die Werte für die Einzelpartikel bestimmt und anschließend arithmetisch gemittelt. Die gleichen Hilfsexperimente sind mehrmals wiederholt worden, um systematische Fehler zu vermeiden. Die am Ende bestimmten Mittelwerte sind als charakteristische Größen *aller* Partikel postuliert.

Tabelle A02-06: Abmessungen der Partikel und Werte für die Schüttungsporosität ϵ_{32} , ϵ_{51} , ϵ_{80} , – mittlere Porosität für Reaktorsegmente mit Nenn- \varnothing 32mm, 51mm und 80mm

d_a	7,19 mm
d_i	3,78 mm
h	7,18 mm
m^P	0.488 g
ϵ_{32}	0.6206
ϵ_{51}	0.5957
ϵ_{80}	0.5578

Die Partikeldichte ρ^P ergibt sich auf der Grundlage dieser Werte zu:

$$\rho^P = \frac{m^P}{\frac{\pi}{4} \cdot (d_a^2 - d_i^2) \cdot h} = 2314 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3} \quad (\text{A02-12})$$

Der Katalysatorhersteller gibt als Wert für die Partikeldichte $\rho^P = 2600 \text{ kg/m}^3$ an /36/. Dieser Wert ist ein repräsentativer Mittelwert. Für die Verwendung im mathematischen Modell wird allerdings die selbst berechnete Partikeldichte (Gl. A02-12) verwendet.

Weiterhin gibt der Katalysatorhersteller für die spezifische Wärmekapazität und die Wärmeleitfähigkeit der Partikel folgende Bereiche an:

$$c_p^P = (790 \dots 920) \frac{\text{J}}{\text{kg} \cdot \text{K}} \quad (\text{A02-13})$$

$$\lambda^P = (2,3 \dots 2,8) \frac{\text{W}}{\text{m} \cdot \text{K}} \quad (\text{A02-14})$$

Es wäre zwar möglich gewesen, diese Kenngrößen analog zur Partikeldichte ebenfalls durch Hilfsexperimente experimentell bestimmen zu können, darauf wurde allerdings wegen des nicht unerheblichen Aufwandes verzichtet. Als Zahlenwert für die Verwendung im mathematischen Modell wurde der Mittelwert dieser Bereiche gewählt und als konstant angesehen:

$$c_p^P \text{ gewählt} = 855 \frac{\text{J}}{\text{kg} \cdot \text{K}} \quad (\text{A02-15})$$

$$\lambda^P \text{ gewählt} = 2,55 \frac{\text{W}}{\text{m} \cdot \text{K}} \quad (\text{A02-16})$$

Berechnung der effektiven radialen Wärmeleitfähigkeit λ_r /37/:

$$\lambda_r = \bar{\lambda}^G \cdot (\mathbf{K}_{\lambda_r,A} + \mathbf{K}_{\lambda_r,B} \cdot \mathbf{Pe}) \quad (\text{A02-17})$$

Der statische Anteil $\mathbf{K}_{\lambda_r,A}$ wird dabei wie folgt berechnet:

$$\mathbf{K}_{\lambda_r,A} = (1 - \sqrt{1 - \epsilon}) \cdot \epsilon \cdot \left[(\epsilon - 1 + k_G^{-1})^{-1} + k_{\text{rad}} \right] + \sqrt{1 - \epsilon} \cdot [\phi \cdot k_p + (1 - \phi) \cdot k_c] \quad (\text{A02-18})$$

Dazu werden folgende Größen benötigt:

ϵ – Porosität der Schüttung

k_G – Druckabhängigkeit (SMOLUCHOWSKI-Effekt)

k_{rad} – Einfluss der Wärmestrahlung

ϕ – Abflachungskoeffizient

k_p – Wärmetransporthemmung durch Oxidationsschicht

k_c – Hilfsgröße, wird folgendermaßen berechnet:

$$k_c = \frac{2}{N} \left\{ \frac{\mathbf{B}(k_p + k_{\text{rad}} - 1)}{N^2 k_G k_p} \cdot \ln \frac{k_p + k_{\text{rad}}}{\mathbf{B}[k_G + (1 - k_G)(k_p + k_{\text{rad}})]} + \dots \right. \\ \left. \dots + \frac{\mathbf{B} + 1}{2\mathbf{B}} \left[\frac{k_{\text{rad}}}{k_G} - \mathbf{B} \left(1 + \frac{1 - k_G}{k_G} k_{\text{rad}} \right) \right] - \frac{\mathbf{B} - 1}{N k_G} \right\} \quad (\text{A02-19})$$

$$\text{mit } N = \frac{1}{k_G} \left(1 + \frac{k_{\text{rad}} - \mathbf{B} k_G}{k_p} \right) - \mathbf{B} \left(\frac{1}{k_G} - 1 \right) \left(1 + \frac{k_{\text{rad}}}{k_p} \right) \quad (\text{A02-19a})$$

$$\text{und } \mathbf{B} = C_f \left(\frac{1 - \epsilon}{\epsilon} \right)^{10/9} \quad (\text{A02-19b})$$

$$\text{sowie dem Formfaktor } C_f = 2.50 \left[1 + \left(\frac{d_i^P}{d_a^P} \right)^2 \right] \quad (\text{A02-19c})$$

Berechnung des Druckabhängigkeitskoeffizienten k_G :

$$k_G = \frac{1}{1 + \frac{\xi}{d^P}} \quad (\text{A02-20})$$

mit der modifizierten freien Weglänge der Gasmoleküle:

$$\xi = 2 \frac{2-\gamma}{\gamma} \sqrt{\frac{2\pi\tilde{R}T}{\bar{M}}} \frac{\bar{\lambda}}{p \left(2\bar{c}_p - \frac{\tilde{R}}{\bar{M}} \right)} \quad (A02-20a)$$

und dem Akkomodationskoeffizienten:

$$\gamma = \frac{1}{1 + 10 \left(\frac{0.6 - \frac{T}{1000K + 1}}{C_{Mol}} \right)} \quad (A02-20b)$$

Dabei hängt die Größe C_{Mol} von der Molmasse des Gases ab (für Luft gilt $C_{Mol} = 2,8$).

Berechnung des *Wärmestrahlungskoeffizienten* k_{rad} :

$$k_{rad} = \frac{4\sigma}{\epsilon_{Emission} - 1} T^3 \frac{d^p}{\bar{\lambda}} \quad (A02-21)$$

mit $\sigma = 5.67 \cdot 10^{-8} \frac{W}{m^2 K^4}$ als Strahlungskoeffizient des schwarzen Körpers

und $\epsilon_{Emission} = 0.85$ als Emissionskoeffizient der Partikeloberfläche.

Berechnung des *Koeffizienten für die Wärmetransporthemmung* k_p :

$$k_p = \frac{\lambda_s}{\bar{\lambda}} \frac{1}{1 + Bi_{ox}} \quad (A02-22)$$

$$\text{mit } Bi_{ox} = \frac{s_{ox} \lambda_s}{\lambda_{ox} d^p} \quad (A02-22a)$$

Dabei ist $\frac{s_{ox}}{\lambda_{ox}} = 0.15 \cdot 10^{-3} \frac{m^2 K}{W}$ (empfohlener Wert).

Die Größe λ_s ist die Wärmeleitfähigkeit der Beschichtung. Diese ist abhängig vom eingesetzten Partikelmaterial und wird in dieser Arbeit mit $\lambda_s = 1.3 W/(m \cdot K)$ angenommen.

Der in Gl. (A02-18) vorhandene Abflachungskoeffizient ϕ ist von der Partikelform und dem Partikelmaterial abhängig. Der Zahlenwert wird festgelegt auf $\phi = 0.0077$.

Der strömungsabhängige Anteil $K_{\lambda r, B}$ ergibt sich aus:

$$K_{\lambda r, B} = \frac{1}{K_r} \quad (A02-23)$$

mit

$$K_r = K_{r, \infty} \cdot f\left(\frac{D}{d}\right) \quad (A02-23a)$$

Für die eigentlich nur empirisch zu ermittelnde Funktion $f(D/d)$ wird zum praktischen Gebrauch

$$f\left(\frac{D}{d}\right) = 2 - \left(1 - \frac{d}{R}\right)^2 \quad (A02-23b)$$

empfohlen. Der Faktor $K_{r, \infty}$ ist abhängig von der Partikelform. Die Werte für die gebräuchlichsten Partikelformen zeigt Tabelle A02-07.

Tabelle A02-07: partikelformabhängige Werte für $K_{r, \infty}/37$

Partikelform	$K_{r, \infty}$
Kugeln	8
Vollzylinder	4,6
Hohlzylinder	$\frac{8}{1.75 \Delta \psi_1 + 3.46 (1 - \Delta \psi_1) \left(\frac{1}{d_a}\right)^{2/3}}$ $\Delta \psi_1 = \left[1 + \frac{1 - \psi_1}{\psi_1} \left(\frac{d_i}{d_a}\right)^2\right]^{-1}$ $\psi_1 = 0.39 + 0.02 \left[\frac{1}{d_a} - 0.85\right]^{4/3}$
gebrochenes Gut	5,7

Berechnung der effektiven axialen Wärmeleitfähigkeit λ_z /37/:

$$\lambda_z = \bar{\lambda}^G \cdot (\mathbf{K}_{\lambda_z,A} + \mathbf{K}_{\lambda_z,B} \cdot \mathbf{Pe}) \quad (\text{A02-24})$$

Dabei ergibt sich der statische Anteil zu:

$$\mathbf{K}_{\lambda_z,A} = \mathbf{K}_{\lambda_r,A} \quad (\text{A02-24a})$$

und der strömungsabhängige Anteil zu:

$$\mathbf{K}_{\lambda_z,B} \approx 5 \cdot \mathbf{K}_{\lambda_r,B} \quad (\text{A02-24b})$$

Ermittlung der PECLET-Zahl:

$$\mathbf{Pe} = \mathbf{Re} \cdot \mathbf{Pr} \quad (\text{A02-25})$$

Ermittlung der REYNOLDS-Zahl:

$$\mathbf{Re} = \frac{\mathbf{G} \cdot d^P}{\bar{\eta}} \quad (\text{A02-25a})$$

mit $\mathbf{G} = \frac{\dot{m}^{\text{Gas}}}{A}$ als Massenstromdichte des Gasgemisches

Ermittlung der PRANDTL-Zahl:

$$\mathbf{Pr} = \frac{\bar{\eta} \cdot \bar{c}_p}{\lambda} \quad (\text{A02-25b})$$

(Anmerkung: Bei der Berechnung der PECLET-Zahl im Programm wurden modifizierte REYNOLDS- und PRANDTL-Zahlen berechnet. Die Modifikation bestand darin, dass auf die Berechnung der Viskosität verzichtet wurde, da sich diese Größe bei der Produktbildung von REYNOLDS- und PRANDTL-Zahl kürzt. Diese Modifikation brachte bezüglich der Rechengeschwindigkeit einen sehr deutlichen Vorteil ein.)

Berechnung des Wandwärmübergangskoeffizienten α_w :

$$\alpha_w = \frac{\mathbf{Nu}_w \cdot \bar{\lambda}}{d^P} \quad (\text{A02-26})$$

Dabei wird die NUSSELT-Zahl an der Wand nach folgender Empfehlung /37/ berechnet:

$$\mathbf{Nu}_w = \left(1.3 + \frac{5}{D/d^P} \right) \cdot \mathbf{K}_{\alpha,A} + 0.19 \mathbf{Re}^{0.75} \mathbf{Pr}^{1/3} \quad (\text{A02-26a})$$

Der Parameter $K_{\alpha,A}$ entspricht dabei dem Parameter $K_{\lambda,r,A}$ und D dem Rohrdurchmesser.

Berechnung der Dispersionskoeffizienten D_{ir} und D_{iz} /34,37/:

Im Bereich großer REYNOLDS-Zahlen ($Re > 100$) gilt:

$$D_{i,r} = \frac{w^{Gas} \cdot d^P}{10} \quad D_{i,z} = \frac{w^{Gas} \cdot d^P}{2} \quad (A02-27)$$

Im Bereich kleinerer REYNOLDS-Zahlen gilt hingegen:

$$D_{i,r} = w^{Gas} \cdot d^P \cdot \left(\frac{0.73\varepsilon}{Re \cdot Sc_i} + 0.1 \right) \quad (A02-27a)$$

$$D_{i,z} = w^{Gas} \cdot d^P \cdot \left(\frac{0.73\varepsilon}{Re \cdot Sc_i} + \frac{0.45}{1 + \frac{9.7\varepsilon}{Re \cdot Sc_i}} \right) \quad (A02-27b)$$

Dabei wird die SCHMIDT-Zahl Sc_i berechnet aus:

$$Sc_i = \frac{\bar{\eta}}{\rho \cdot D_i^M} \quad (A02-27c)$$

Der mittlere Diffusionskoeffizient D_i^M ergibt sich zu:

$$D_i^M = \frac{1 - x_i}{\sum_{j=1, j \neq i}^{N'} \frac{x_j}{D_{ij}}} \quad (A02-27d)$$

Die in Gl. A02-27d auftretenden Diffusionskoeffizienten sind streng genommen nur *binäre* Diffusionskoeffizienten. Bei Gemischen mit mehr als zwei Komponenten sind die Diffusionskoeffizienten nicht so einfach berechenbar. Wegen des sehr großen Luftüberschusses im Reaktor werden die binären Diffusionskoeffizienten D_{ij} als binär bezüglich der Komponente Luft angesehen. Diese binären Diffusionskoeffizienten werden aus folgender Beziehung ermittelt:

$$D_{ij} = \frac{1.013 \cdot 10^{-3} \cdot T^{1.75} \cdot \sqrt{\frac{M_i + M_j}{M_i \cdot M_j}}}{p \cdot \left(\sqrt[3]{\sum v_i} + \sqrt[3]{\sum v_j} \right)^2} \quad (A02-27e)$$

In Gl. A02-27e ist der Druck p in bar und die Temperatur T in Kelvin einzusetzen. Die Diffusionsvolumina v_i sind abhängig von der atomaren Struktur der Moleküle (s. Tab. A02-08). Der Diffusionskoeffizient D_{ij} ergibt sich dann in der Einheit cm^2/s .

Tabelle A02-08: Diffusionsvolumina für einfache Moleküle und für strukturelle Inkremente zur Summation des Diffusionsvolumens /37/

Diffusionsvolumen für einfache Moleküle	
Luft	20,1
H ₂ O	12,7
CO	18,9
CO ₂	26,9
N ₂	17,9
O ₂	16,6
Strukturelle Inkremente für Diffusionsvolumen	
C	16,5
H	1,98
O	5,48
aromatischer Ring	-20,2
Diffusionsvolumen für organische Produkte	
o-Xylol	131,6
Phthalsäureanhydrid	136,16
o-Toluylaldehyd	133,12

Stoffwerte des Wärmeträgers:

Die Stoffwerte des Wärmeträgers entstammen einem Datenblatt der Fa. LAUDA /38/. Dabei wurden die Zahlenwerte aus den Diagrammen abgelesen und jeweils eine Ausgleichskurve als funktioneller Zusammenhang der Stoffwerte bezüglich der Temperatur gebildet.

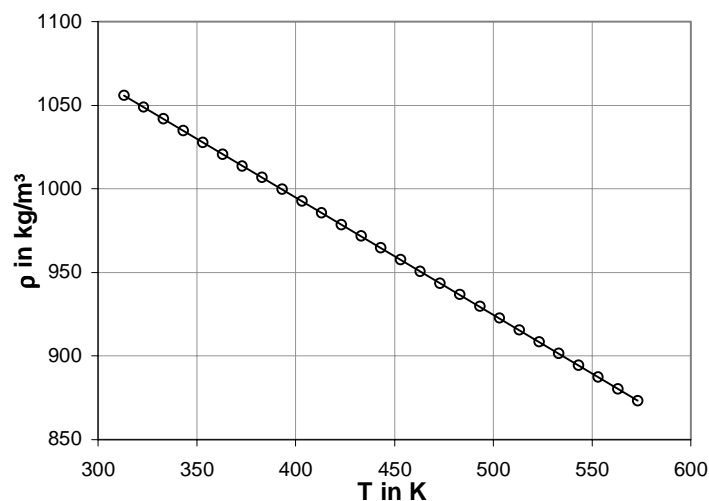


Abb. A02-04: Dichte des Wärmeträgers ρ in Abhängigkeit der Temperatur
 o Werte der Fa. LAUDA /38/
 – Ausgleichskurve

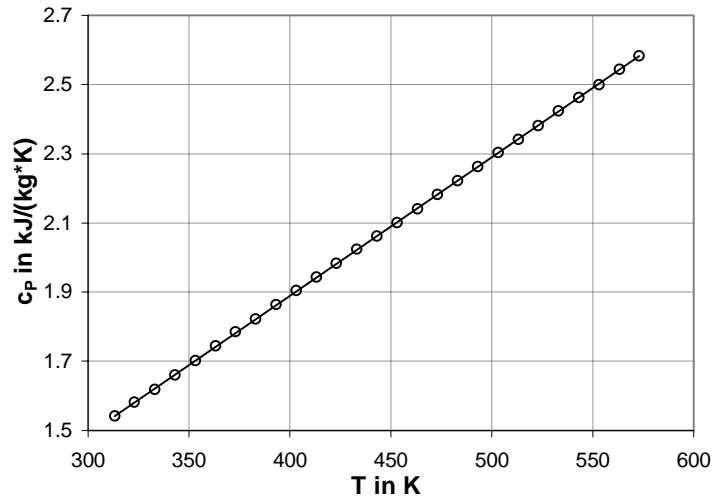


Abb. A02-05: Spezifische Wärmekapazität des Wärmeträgers c_p in Abhängigkeit der Temperatur
o Werte der Fa. LAUDA /38/
– Ausgleichskurve

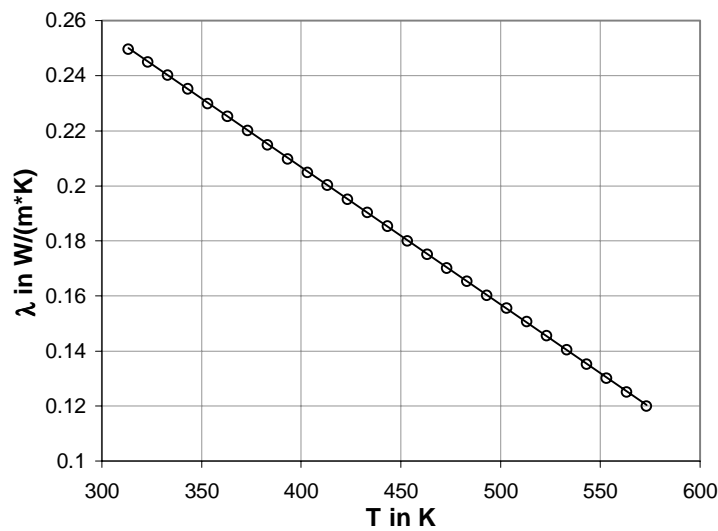


Abb. A02-06: Wärmeleitfähigkeitskoeffizient des Wärmeträgers λ in Abhängigkeit der Temperatur
o Werte der Fa. LAUDA /38/
– Ausgleichskurve

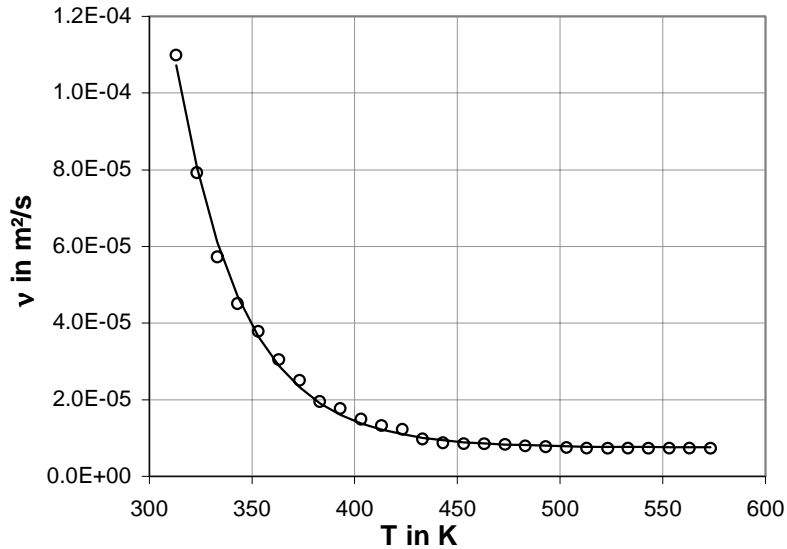


Abb. A02-07: Kinematische Viskosität des Wärmeträgers ν in Abhängigkeit der Temperatur
 o Werte der Fa. LAUDA /38/
 – Ausgleichskurve

Für die Dichte, die spezifische Wärmekapazität und den Wärmeleitfähigkeitskoeffizienten des Wärmeträgers ergeben sich damit die folgenden linearen Zusammenhänge (s. *Abbn. A02-04, A02-05, A02-06*):

$$\frac{\rho}{[\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}]} = -0.70175 \cdot \frac{T}{[\text{K}]} + 1275.6 \quad (\text{A02-28})$$

$$\frac{c_p}{[\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}]} = 0.004002 \cdot \frac{T}{[\text{K}]} + 0.28884 \quad (\text{A02-29})$$

$$\frac{\lambda}{[\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}]} = -0.00049868 \cdot \frac{T}{[\text{K}]} + 0.40611 \quad (\text{A02-30})$$

Für die kinematische Viskosität kann kein linearer Zusammenhang angesetzt werden (s. *Abb. A02-07*); der funktionale Zusammenhang ergibt sich wie folgt:

$$\frac{\nu}{[\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}]} = a_0 \cdot \left(\frac{T}{[\text{K}]} \right)^{a_1} \cdot \exp \left\{ a_2 \cdot \frac{T}{[\text{K}]} \right\} + a_3 \quad (\text{A02-31})$$

Die Koeffizienten a_i aus der Approximation der vorgegebenen Zahlenwerte an die Funktion (Gl. A02-31) werden folgendermaßen definiert:

$$\mathbf{a} = \begin{pmatrix} 119.106956 \\ -0.89556138 \\ -0.02825415 \\ 7.59144 \cdot 10^6 \end{pmatrix} \quad (\text{A02-32})$$

Anhang 3 Ausgewählte Schaltungen des Prozessleitsystems (PLS) /28/

Nachfolgend werden einige ausgewählte Software-Verschaltungen des Prozessleitsystems aufgezeigt, die zum sicheren Betrieb der Anlage beitragen.

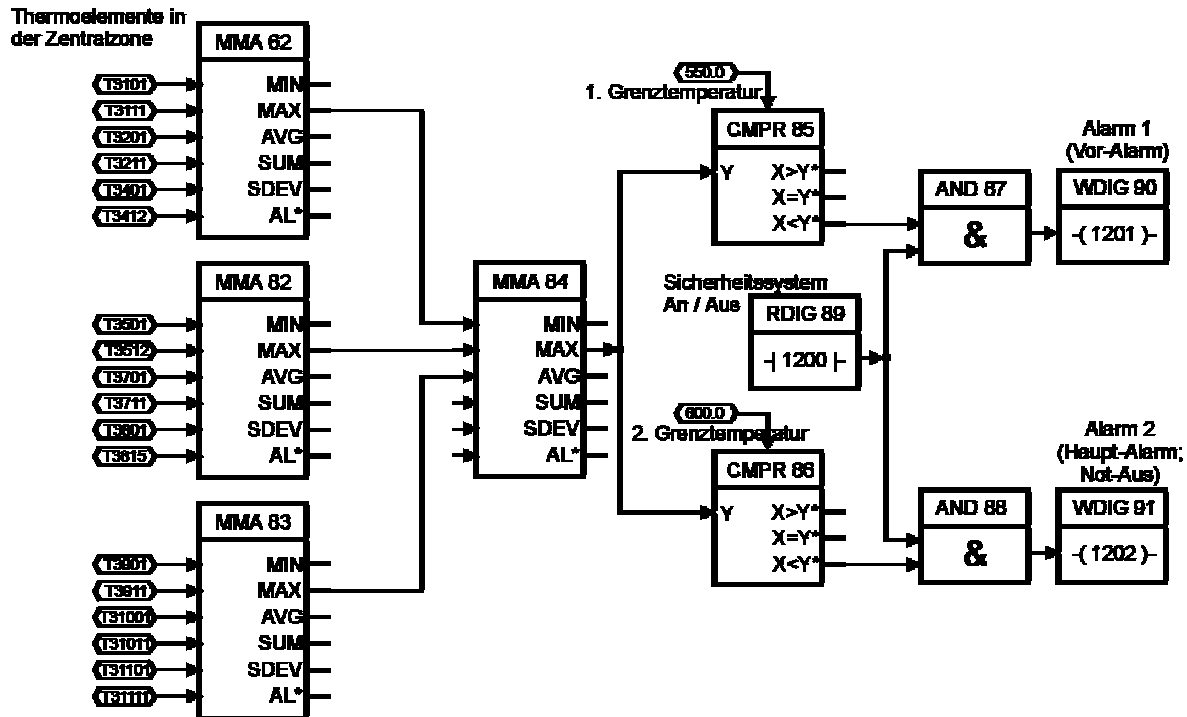


Abb. A03-01: Erzeugung von Alarmmeldungen bei Überschreitung entsprechender Grenztemperaturen
 AND – Boole'scher Operator, logische UND-Verknüpfung
 CMPR – Compare – Vergleich zweier Zahlenwerte X und Y
 MMA – Min/Max/Average – Multioptionselement
 RDIG – digitales binäres Leseregister
 WDIG – digitales binäres Schreibregister

Abb. A03-01 stellt die Erzeugung zweier verschiedener Alarmmeldungen des PLS dar. Dabei werden ausgewählte Temperaturen in der Zentralzone des Reaktors ständig abgefragt. Aus diesen (hier 18) Temperaturen wird die Maximaltemperatur mit Hilfe der Min/Max/Average-Multioptionselemente (MMA) bestimmt. Diese Maximaltemperatur wird mit einer ersten Grenzttemperaturen verglichen (s. Abb. A03-01, oben rechts). Bei Überschreitung dieser Grenzttemperaturen wird der sog. Alarm 1 ausgelöst und innerhalb des PLS als Boole'scher Wert „1“ gespeichert (WDIG 90). Bei der zweiten Grenzttemperaturen (s. Abb. A03-01, unten rechts), die natürlich größer ist als die erste, wird analog dazu der sog. Alarm 2 ausgelöst (WDIG 91). Das Auslösen der beiden Alarmmeldungen geschieht

allerdings nur, wenn über einen Software-Schalter im PLS das Sicherheitssystem eingeschaltet ist (RDIG 89).

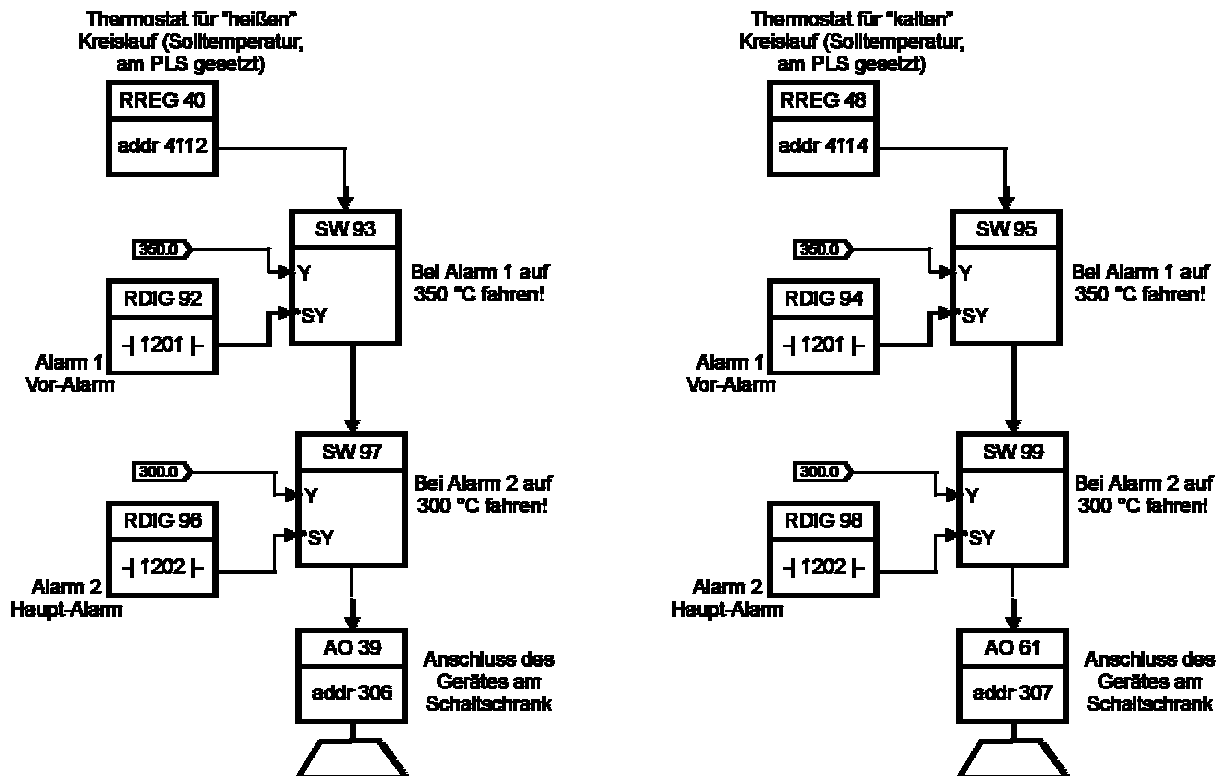


Abb. A03-02: Ansteuerung der Thermostaten für die Wärmeträgerkreisläufe (links „heißer“, rechts „kalter“ Kreislauf) unter Berücksichtigung etwaiger Alarmierung durch das PLS
 AO – Analog Output; Anschluss der Thermostaten im Schaltschrank
 RDIG – digitales binäres Leseregister
 RREG – Leseregister; hier am PLS eingegebene Solltemperatur
 SW – Schalter (switch), der bei anliegendem Binärsignal bei *SY den Wert für Y weitergibt

Die Ansteuerung der Thermostaten der beiden Wärmeträgerkreisläufe am Reaktor ist in Abb. A03-02 verdeutlicht. Die Solltemperaturen der Thermostaten, die man über RREG 40 bzw. RREG 48 als Zahlenwert am PLS eingibt, werden im Normalbetrieb durch die Binärschalter SW 93, SW 97 bzw. SW 95, SW 99 hindurch an die entsprechenden Anschlüsse im Schaltschrank (AO 39 bzw. AO 61) geleitet. Sollte der Voralarm (Alarm 1) ausgelöst worden sein (s.o.), wird an Stelle des eingegebenen Sollwertes ein festgelegter kleinerer Wert (hier 350 °C), im Falle von Alarm 2 ein noch niedrigerer Wert (hier 300 °C) als Sollwert an die Thermostaten geschickt.

Da der Molanteil o-Xylol am Eintritt in den Reaktor aus sicherheitstechnischem Aspekt wegen der Unterschreitung der unteren Ex.-Grenze eine wichtige Rolle spielt, wurde dessen Berechnung im PLS zusätzlich implementiert (s. Abb. A03-03). Auf dem Übersichtsbild der Versuchsanlage am PLS-Monitor wird der Zahlenwert dafür separat angezeigt. Die Grundlage zur Berechnung bilden die Istwerte der Durchflüsse des o-Xylol- und des Luftreglers am Eintritt. Es müssen diverse Umrechnungen (Einrechnung von Dichten und Molmassen, Konformität der Einheiten) berücksichtigt werden. Diese

Umrechnungen sind in Abb. A03-04 durch verschiedene mathematische Bausteine (Addition, Multiplikation, Division) realisiert.

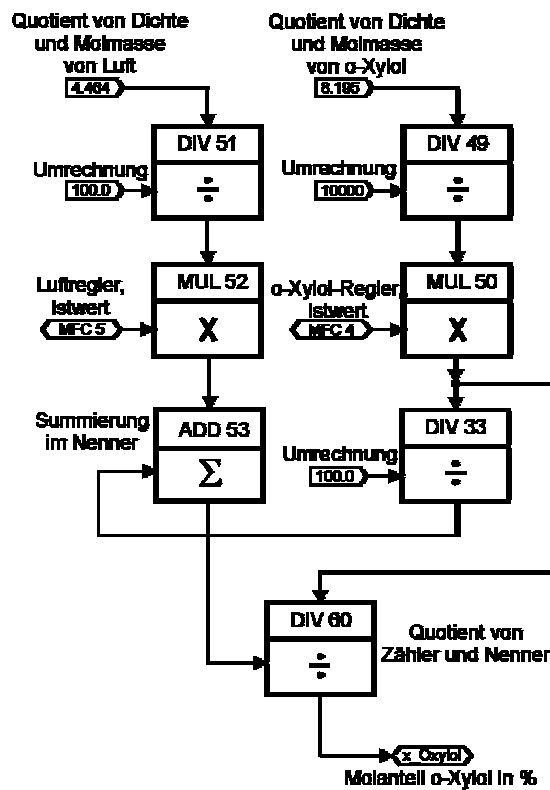


Abb. A03-03: Berechnung des Molanteils von o-Xylool am Eintritt unter Bezug auf die Istwerte von o-Xylool- und Luftregler
ADD – mathematischer Baustein, Addition
DIV – mathematischer Baustein, Division
MUL – mathematischer Baustein, Multiplikation

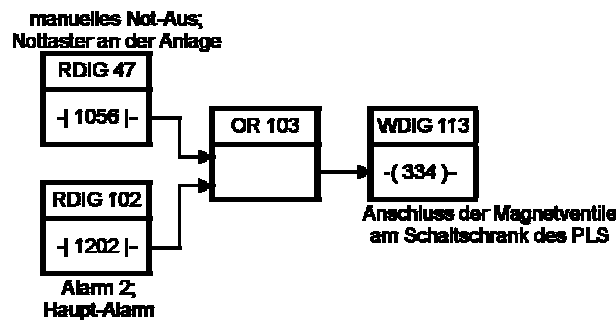


Abb. A03-04: Ansteuerung der Magnetventile bei manuellem Not-Aus bzw. Alarm 2
OR – Boole'scher Operator, logische ODER-Verknüpfung
RDIG – digitales binäres Leseregister
WDIG – digitales binäres Schreibregister

Abb. A03-04 verdeutlicht die Not-Aus-Funktion der Versuchsanlage. Dabei erfolgt der Anschluss der Magnetventile, die die o-Xylool-Zufuhr stoppen und gleichzeitig den Reaktor mit Stickstoff fluten, im Schaltschrank des PLS an Adresse 334, die mit WDIG 113 verbunden ist. Sowohl bei Auslösen des

Haupt-Alarm (Alarm 2, RDIG 102) als auch bei manuellem Betätigen der an der Versuchsanlage befindlichen Nottaster bekommt WDIG 113 das Signal „1“, das die Magnetventile betätigt.

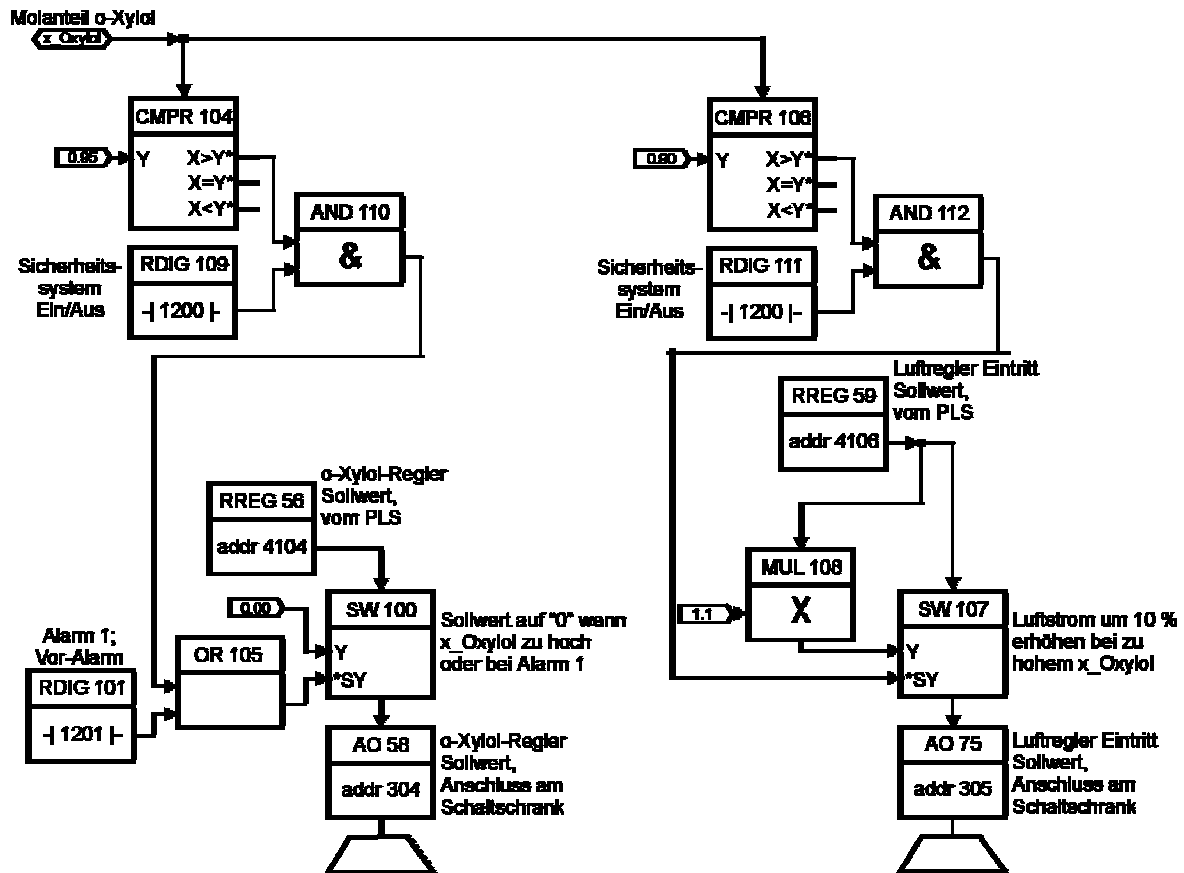


Abb. A03-05: Ansteuerung von o-Xylol-Regler und Luftregler am Eintritt unter Berücksichtigung sicherheitstechnischer Aspekte

- AND – Boole'scher Operator, logische UND-Verknüpfung
- AO – Analog Output; Anschluss der Regler im Schaltschrank
- CMPR – Compare – Vergleich zweier Zahlenwerte X und Y
- MUL – mathematischer Baustein, Multiplikation
- OR – Boole'scher Operator, logische ODER-Verknüpfung
- RDIG – digitales binäres Leseregister
- RREG – Leseregister; hier am PLS eingegebener Solldurchsatz
- SW – Schalter (switch), der bei anliegendem Binärsignal bei *SY den Wert für Y weitergibt

Die Ansteuerung sowohl des o-Xylol-Reglers als auch des Luftreglers am Eintritt durch das PLS verdeutlicht Abb. A03-05. Hierbei wird der am PLS eingegebene Durchfluss-Sollwert (RREG 56 bzw. RREG 59) an die jeweilige Klemmstelle des Schaltschranks (AO 58 bzw. AO 75) weitergeleitet. Für den Fall, dass der Vor-Alarm ausgelöst wird (RDIG 101) oder bei aktiviertem Sicherheitssystem (RDIG 109) der Molanteil o-Xylol über 95% ansteigt (CMPR 104), wird der Sollwert des o-Xylol-Durchflusses durch den Schalter SW 100 auf Null gesetzt. Überschreitet der Molanteil o-Xylol die 90%-Marke (CMPR 106), wirkt diese Sicherheitsschaltung insofern dagegen, als dass der eintretende Luftstrom um 10% erhöht wird (RREG 59, MUL 108, SW 107).

In Abb. A03-06 wird die Ansteuerung der Zahnradpumpen in den Wärmeträgerkreisläufen dargestellt. Dabei realisiert ein PID-Regler das Zusammenwirken von Wärmeträgerdurchsatz (Flow_Warm bzw. Flow_Kalt) und Drehzahl der zugehörigen Zahnradpumpe (AO 14 bzw. AO 15).

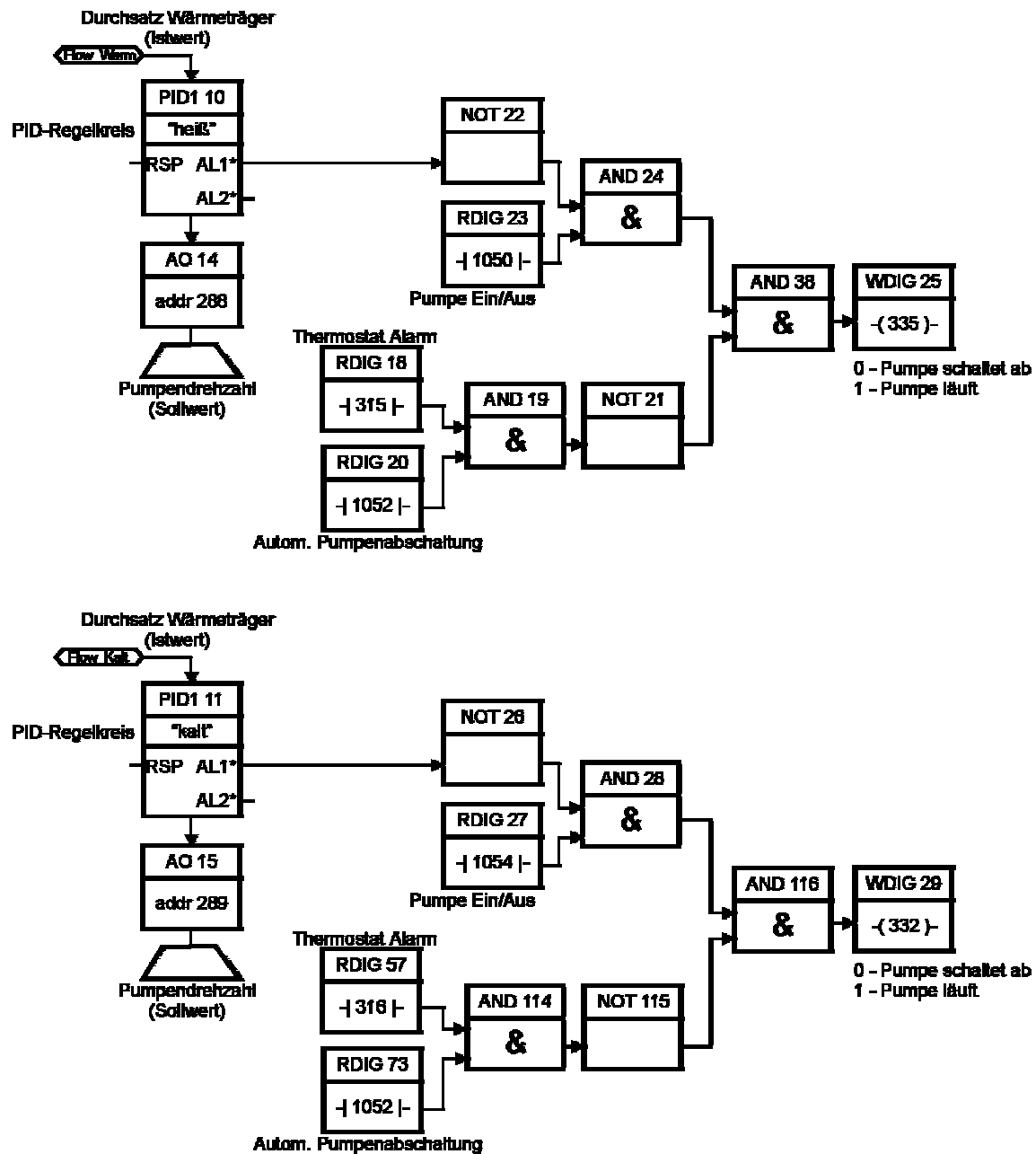


Abb. A03-06: Ansteuerung der Zahnradpumpen für den „heißen“ (oben) und den „kalten“ Kreislauf (unten)
 AND – Boole'scher Operator, logische UND-Verknüpfung
 AO – Analog Output; Anschluss der Regler im Schaltschrank
 NOT – Boole'scher Operator, Negation
 PID – PID-Regelkreis
 RDIG – digitales binäres Leseregister
 WDIG – digitales binäres Schreibregister

Als Referenz-Sollwert für den PID-Regelkreis wird der am PLS einzugebende Durchfluss-Sollwert des Wärmeträgers genutzt. Dieser wird direkt an den PID-Regelkreis geliefert und ist in der Abbildung nicht angegeben. Die angeschlossene Sicherheitsschaltung muss dabei wie folgt interpretiert werden:

- Für den Fall, dass die im PID-Regler angegebenen Grenzwerte über- bzw. unterschritten werden (AL1* bei PID1-10 bzw. PID1-11), wird ein binäres Signal „1“ an den Negator NOT22 bzw. NOT26 geschickt, der dieses zu „0“ wandelt und dem nachfolgenden logischen UND-Glied AND24 bzw. AND28 übergibt. Wegen des binären „0“-Signals am Eingang liegt am Ausgang des UND-Gliedes ebenfalls „0“ an. Analog dazu liefert das nachfolgende UND-Glied (AND38 bzw. AND116) ein „0“-Signal an WDIG25 bzw. WDIG29. Auf Grund dieses „0“-Signals wird die Zahnradpumpe abgeschaltet.
- Falls das manuelle Ausschalten der Zahnradpumpe gewünscht ist (z.B. nach Versuchsende zum Abfahren der Anlage), so kann man den entsprechenden Software-Button am PLS betätigen. Dieser setzt RDIG23 bzw. RDIG27 auf „0“, das nachfolgende UND-Glied AND24 bzw. AND28 erhält am Ausgang „0“ usw. wie im ersten Fall.
- Fällt der im gleichen Wärmeträgerkreislauf befindliche Thermostat aus, sendet dieser eine Alarmmeldung, die RDIG18 bzw. RDIG57 auf „1“ setzt. Das binäre Signal der „Automatischen Pumpenabschaltung“ steht immer auf „1“, so dass bei Alarmmeldung des Thermostaten das UND-Glied AND19 bzw. AND114 das Signal „1“ an den nachfolgenden Negator (NOT21 bzw. NOT115) schickt. Das Signal wird negiert und liegt am unteren Eingang von AND38 bzw. AND116 als „0“ vor, was dazu führt, dass WDIG25 bzw. WDIG29 ebenfalls „0“ erhält und die Zahnradpumpe wiederum abschaltet.

Anhang 4 Beschreibung des Auswerteprogramms der Messwerte der Gasanalyse

Das zur Berechnung der Massenanteile bzw. Umsätze und Ausbeuten verwendete Auswertungsprogramm lag zur Analyse im Labor der Professur Reaktionstechnik der Universität Halle bereits vor. Es wurde überarbeitet und auf die Gegebenheiten der in dieser Arbeit verwendeten Versuchsanlage angepasst. Der Aufwand für die Änderungen im Quelltext (incl. Fehlerbehandlungsroutinen, die vorher nicht implementiert waren) war nahezu genauso groß wie für die Erstellung eines neuen Programms.

Hier wird nun die Vorgehensweise der Ermittlung der Gaszusammensetzung Schritt für Schritt erklärt.

Das EXCEL-Makro-Programm berechnet die Konzentrationen der Komponenten auf der Grundlage der Eichdatei, einer Messdatei vom GC für die jeweilige Probe, der Werte vom IR-Spektroskop und Stoffwerte, wie Molmassen und Normdichten der Komponenten. Aus der Eichdatei und der jeweiligen Messdatei, die beide von der GC-Software MAESTRO erstellt werden, liest das Programm die Peakflächen sowie die Retentionszeiten heraus. Durch den Vergleich der Retentionszeiten zwischen Messwertdatei und Eichdatei kann die Zuordnung der einzelnen Peaks zu den Komponenten erfolgen.

Da am Eintritt des Reaktors nur die Komponenten o-Xylol und Luft vorliegen, können die Molenströme dieser beiden Komponenten aus den Volumenströmen, den Normdichten sowie den Molmassen bestimmt werden (s. Gln. A04-01 und A04-02).

$$\dot{n}_{\text{Luft}}^0 = \frac{\rho_{\text{Luft}}^N \cdot \dot{V}_{\text{Luft}}^N}{M_{\text{Luft}}} \quad (\text{A04-01})$$

$$\dot{n}_{\text{o-Xylol}}^0 = \frac{\rho_{\text{o-Xylol}}^N \cdot \dot{V}_{\text{o-Xylol}}^N}{M_{\text{o-Xylol}}} \quad (\text{A04-02})$$

Der Eintrittsmolenstrom von Sauerstoff ergibt sich als Anteil des Molenstromes Luft. Unter der Voraussetzung, dass man näherungsweise mit idealem Gas rechnen kann, ergibt sich:

$$\dot{n}_{\text{O}_2}^0 = x_{\text{O}_2}^0 \cdot \dot{n}_{\text{Luft}}^0 \approx \varphi_{\text{O}_2}^0 \cdot \dot{n}_{\text{Luft}}^0 \quad (\text{A04-03})$$

Am Austritt, d.h. an der Messstelle, die gerade ausgewertet wird, können auch die anderen Komponenten vertreten sein. Zuerst wird eine GC-Bilanz zur Ermittlung der organischen Komponenten aufgestellt. Dabei ergeben sich die Molanteile der organischen Komponenten zu:

$$x_i = \frac{\frac{A_{\text{Peak},i} \cdot f_i}{M_i}}{\sum_{i=\text{org.Komp}} \frac{A_{\text{Peak},i} \cdot f_i}{M_i}} \quad (\text{A04-04})$$

$$f_i = \frac{m_i^{\text{Eich}}}{A_{\text{Peak},i}^{\text{Eich}}} \quad (\text{A04-05})$$

In Gln. A04-04 und A04-05 bedeuten $A_{\text{Peak},i}$ die Peakfläche der Komponente i in der Messdatei, M_i die Molmasse der Komponente i , m_i^{Eich} die Dosiermasse der Komponente i im Eichgemisch und $A_{\text{Peak},i}^{\text{Eich}}$ die Peakfläche der Komponente i in der Eichdatei. Mit diesen errechneten Molanteilen der organischen Komponenten wird die folgende GC-Bilanz aufgestellt:

$$\dot{n}^{\text{GC}} = \dot{n}_1 + \dot{n}_2 + \dot{n}_3 + \dot{n}_4 + \dot{n}_5 \quad (\text{A04-06})$$

wobei hier den organischen Komponenten die Indizes 1 bis 5 zugewiesen werden.

Aus dem Ansatz für den Molanteil

$$x_i = \frac{\dot{n}_i}{\dot{n}^{\text{GC}}} \quad (\text{A04-07})$$

folgt

$$\dot{n}^{\text{GC}} = \frac{\dot{n}_1}{x_1} = \frac{\dot{n}_2}{x_2} = \frac{\dot{n}_3}{x_3} = \frac{\dot{n}_4}{x_4} = \frac{\dot{n}_5}{x_5} \quad (\text{A04-08})$$

und weiter, vorausgesetzt, o-Xylol ist in jeder Messung vorhanden:

$$\dot{n}^{\text{GC}} = \dot{n}_1 \cdot \left(1 + \frac{x_2}{x_1} + \frac{x_3}{x_1} + \frac{x_4}{x_1} + \frac{x_5}{x_1} \right) \quad (\text{A04-09})$$

Um nun die Stoffmengenströme aller Komponenten berechnen zu können, wird eine Kohlenstoff-Atom-Bilanz aufgestellt. Eine Übersicht der beteiligten Komponenten mit den zugehörigen C- und O-Atomen ist in Tabelle A04-01 dargestellt.

Tabelle A04-01: Summenformeln, Anzahl Kohlenstoff- und Sauerstoffatome der Komponenten

Komponente	Summenformel	Anzahl C-Atome	Anzahl O-Atome
o-Xylol	C₈H₁₀	8	0
Phthalsäureanhydrid	C₈H₄O₃	8	3
o-Toluylsäure	C₈H₈O₂	8	2
o-Toluylaldehyd	C₈H₈O	8	1
Phthalid	C₈H₆O₂	8	2
Kohlenmonoxid	CO	1	1
Kohlendioxid	CO₂	1	2
Sauerstoff	O₂	0	2
Wasser	H₂O	0	1

Kohlenstoff-Atom-Bilanz:

$$8\dot{n}_{\text{ox}}^0 = 8\dot{n}_{\text{ox}} + 8\dot{n}_{\text{PSA}} + 8\dot{n}_{\text{oTA}} + 8\dot{n}_{\text{oTS}} + 8\dot{n}_{\text{Ph}} + \dot{n}_{\text{CO}} + \dot{n}_{\text{CO}_2} \quad (\text{A04-10})$$

Wird jetzt die Kohlenstoff-Atom-Bilanz (Gl. A04-10) durch 8 dividiert und Gl. A04-09 eingesetzt, ergibt sich

$$\dot{n}_{\text{ox}}^0 = \dot{n}_{\text{ox}} \cdot \left(1 + \frac{x_2}{x_1} + \frac{x_3}{x_1} + \frac{x_4}{x_1} + \frac{x_5}{x_1} \right) + \frac{\dot{n}_{\text{CO}_2}}{8} + \frac{\dot{n}_{\text{CO}}}{8} \quad (\text{A04-11})$$

Als nächstes macht es sich erforderlich, die Molenströme CO₂ und CO auszurechnen. Dazu werden die abgelesenen Messwerte am IR-Spektroskop (Vol.-%) für diese Messstelle verwendet (näherungsweise Idealgas-Verhalten).

$$\dot{n}_{\text{CO}_2} = \frac{\rho_{\text{CO}_2} \cdot \dot{V}_{\text{Luft}}^N \cdot \Phi_{\text{CO}_2}}{M_{\text{CO}_2}} \quad (\text{A04-12})$$

$$\dot{n}_{\text{CO}} = \frac{\rho_{\text{CO}} \cdot \dot{V}_{\text{Luft}}^N \cdot \Phi_{\text{CO}}}{M_{\text{CO}}} \quad (\text{A04-13})$$

Mit den Werten aus Gln. A04-12 und A04-13 lässt sich Gl. A04-11 nach dem Molenstrom der Komponente o-Xylol an der Messstelle umstellen.

$$\dot{n}_{\text{oX}} = \frac{\dot{n}_{\text{oX}}^0 - \frac{\dot{n}_{\text{CO}_2}}{8} - \frac{\dot{n}_{\text{CO}}}{8}}{\left(1 + \frac{x_2}{x_1} + \frac{x_3}{x_1} + \frac{x_4}{x_1} + \frac{x_5}{x_1}\right)} \quad (\text{A04-14})$$

Nach Gl. A04-09 ergibt sich damit der Gesamtmolenstrom aller am GC detektierten Komponenten:

$$\dot{n}_{\text{GC}} = \dot{n}_{\text{oX}} \cdot \left(1 + \frac{x_2}{x_1} + \frac{x_3}{x_1} + \frac{x_4}{x_1} + \frac{x_5}{x_1}\right) \quad (\text{A04-15})$$

Die restlichen organischen Komponenten lassen sich wie folgt berechnen:

$$\dot{n}_i = x_i \cdot \dot{n}_{\text{GC}} \quad (\text{A04-16})$$

wobei i stellvertretend für die Komponenten Phthalsäureanhydrid (PSA), o-Toluyaldehyd (o-TA), o-Toluylsäure (o-TS) und Phthalid steht.

Mit einer Sauerstoff-Atom-Bilanz kann man schließlich die verbleibenden Komponenten Sauerstoff und Wasser bestimmen. Analog zur Kohlenstoff-Atom-Bilanz (Gl. A04-10) ergibt sich mit den Werten aus Tab. A04-01 folgende Sauerstoff-Atom-Bilanz:

$$2 \cdot \dot{n}_{\text{O}_2}^0 = 3 \cdot \dot{n}_{\text{PSA}} + \dot{n}_{\text{oTA}} + 2 \cdot \dot{n}_{\text{oTS}} + 2 \cdot \dot{n}_{\text{PHT}} + 2 \cdot \dot{n}_{\text{CO}_2} + \dot{n}_{\text{CO}} + 2 \cdot \dot{n}_{\text{O}_2} + \dot{n}_{\text{H}_2\text{O}} \quad (\text{A04-17})$$

Um den Molenstrom Sauerstoff zu ermitteln, setzt man die Gleichung A04-03 und die Gleichung

$$\dot{n}_{\text{O}_2} = x_{\text{O}_2} \cdot \dot{n}_{\text{Luft}}^0 \approx \varphi_{\text{O}_2} \cdot \dot{n}_{\text{Luft}}^0 \quad (\text{A04-18})$$

über \dot{n}_{Luft}^0 gleich. Man erhält:

$$\frac{\dot{n}_{\text{O}_2}^0}{\varphi_{\text{O}_2}^0} = \frac{\dot{n}_{\text{O}_2}}{\varphi_{\text{O}_2}} \quad (\text{A04-19})$$

Stellt man nun Gl. A04-19 nach dem Molenstrom Sauerstoff an der Messstelle um, so kommt man auf:

$$\dot{n}_{\text{O}_2} = \dot{n}_{\text{O}_2}^0 \cdot \frac{\varphi_{\text{O}_2}}{\varphi_{\text{O}_2}^0} \quad (\text{A04-20})$$

Aus der Sauerstoff-Atom-Bilanz (Gl. A04-17) lässt sich schließlich der Molenstrom der Komponente Wasser bestimmen. Dieser ergibt sich dann zu:

$$\dot{n}_{\text{H}_2\text{O}} = 2 \cdot \dot{n}_{\text{O}_2}^0 - 3 \cdot \dot{n}_{\text{PSA}} - \dot{n}_{\text{oTA}} - 2 \cdot \dot{n}_{\text{oTS}} - 2 \cdot \dot{n}_{\text{PHT}} - 2 \cdot \dot{n}_{\text{CO}_2} - \dot{n}_{\text{CO}} - 2 \cdot \dot{n}_{\text{O}_2} \quad (\text{A04-21})$$

Ein besser vorstellbares Maß der Gaszusammensetzung als die Molenströme der Einzelkomponenten bildet der Umsatz bzw. die Ausbeute. Deshalb wird für jede Messstelle aus den oben berechneten Molenströmen der Komponenten der o-Xylol-Umsatz und die PSA-Ausbeute bestimmt. Der o-Xylol-Umsatz wird ermittelt aus

$$U_{\text{oX}}^{\text{U}} = \frac{\dot{n}_{\text{oX}}^0 - \dot{n}_{\text{oX}}}{\dot{n}_{\text{oX}}^0} \quad (\text{A04-22})$$

und die PSA-Ausbeute aus

$$U_{\text{PSA}}^{\text{A}} = \frac{\dot{n}_{\text{PSA}}}{\dot{n}_{\text{oX}}^0} \quad (\text{A04-23})$$

Eidesstattliche Erklärung

Ich erkläre hiermit an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig und ohne fremde Hilfe verfasst, andere als die von mir angegebenen Quellen und Hilfsmittel nicht benutzt und die den benutzten Werken wörtlich oder inhaltlich entnommenen Stellen als solche kenntlich gemacht habe.

Die Arbeit wurde bisher weder im Inland noch im Ausland in gleicher oder ähnlicher Form als Dissertation eingereicht und ist als Ganzes auch noch nicht veröffentlicht.

Halle/S., den 24. Oktober 2003

Thomas Hennig

Lebenslauf

Thomas Hennig
Am Beuditzer Weg 8
06184 Großkugel

Persönliche Angaben:

Geburtsdatum, -ort: 18. November 1966 in Leipzig
Staatsangehörigkeit: deutsch
Familienstand: verheiratet, 2 Kinder

Schulbildung:

09.1973 – 08.1983 Polytechnische Oberschulen in Leipzig und Lutherstadt Wittenberg

Berufsausbildung

09.1983 – 02.1986 Werkzeugmacherlehre in Transportmechanik Wittenberg

Wehrdienst

04.1986 – 03.1989 Wehrdienst in Berlin

Studium

09.1989 – 07.1992 Maschinenbau/Technologie an der Ingenieurschule für Schwermaschinenbau
Rosswein/Sa.

07.1992 Abschluss als „Maschineningenieur“; Erwerb der speziellen Hochschulzu-
gangsberechtigung

09.1992 – 02.1998 Verfahrenstechnikstudium an der TH Merseburg (04.1993 in die Martin-
Luther-Universität Halle-Wittenberg integriert)

02.1998 Abschluss als „Diplomingenieur“

Titel der Diplomarbeit: *„Modellierung der axialen Rückvermischung in katalysatorgefüllten
Rohrreaktorsegmenten des Baukastensystems gradientenbehafteter Reaktoren“*

Berufsweg

04.1989 – 08.1989 Werkzeugmacher in Transportmechanik Wittenberg

11.1996 – 02.1997 Ingenieurpraktikum in BSL Schkopau

03.1998 – 02.2003 Wissenschaftlicher Mitarbeiter der Professur RT (FB IW) an der MLU Halle
03.2003 – 05.2003 arbeitslos

seit 05.2003 Wissenschaftlicher Mitarbeiter der Professur RT (FB IW) an der MLU Halle