elektronisches dokument
ULB Sachsen-Anhalt

Entwicklung und Anwendung modularer Software zur Simulation und Parameterschätzung in gaskatalytischen Festbettreaktoren

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

Dipl.-Ing. Aleksander Grah
geb. am 14.3.1969 in Ljubljana (Slowenien)

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

Gutachter:

1. Prof. Dr. R. Adler (MLU Halle-Wittenberg)
2. Prof. Dr. J. Lang (TU Darmstadt)
3. Prof. Dr. Dr. h. c. F. Keil (TU Hamburg-Harburg)

Halle (Saale), den 4. Mai 2004

urn:nbn:de:gbv:3-000006763
[http://nbn-resolving.de/urn/resolver.pl?urn=nbn%3Ade%3Agbv%3A3-000006763]

Vorwort

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Konrad-Zuse-Zentrum für Informationstechnik Berlin (ZIB) und 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. Herrn Dr.-Ing. M. Schreier und Dr.rer.nat. U. Nowak danke ich für die gewissenhafte Unterstützung und gute Zusammenarbeit.

Weiterhin möchte ich mich bei allen Mitarbeitern des Konrad-Zuse-Zentrums und der Professur Reaktionstechnik, insbesondere bei Herrn Dipl.-Ing. Thomas Hennig, sowohl für die fachliche als auch menschliche Unterstützung bedanken.

Einen großen Dank möchte ich meiner Frau Beate aussprechen, nicht nur für das gewissenhafte Korrekturlesen, sondern auch für die Kraft, die sie mir gegeben hat.

Mein Promotionsverfahren wurde durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG) gefördert, hierfür möchte ich mich recht herzlich bedanken.

Nicht zuletzt möchte ich mich für die Gastfreundschaft und die Aufgeschlossenheit aller Freunde und Kollegen in Berlin und Merseburg bedanken, die mir als Slowene zuteil wurde.

26. Mai 2004 Aleksander Grah

Erklärung an Eides statt

Hiermit erkläre ich an Eides statt, dass ich, Aleksander Grah, die vorliegende Dissertation entsprechend den in der Promotionsordnung des Bereiches Ingenieurwissenschaften der Mathematisch-Naturwissenschaftlich-Technischen Fakultät der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg festgelegten Regeln, ohne Mitwirkung Fremder und nur mit den angegebenen Hilfsmitteln angefertigt habe. Die Arbeit wurde bisher weder im Inland noch im Ausland in gleicher oder ähnlicher Form als Dissertation eingereicht und ist als Ganzes noch nicht veröffentlicht.

26. Mai 2004 Aleksander Grah

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung und Zielsetzung **1**

2 Stand des Wissens und Defizite **3**

2.1 Das instationäre, quasihomogene, zweidimensionale Reaktormodell . . 4

2.2 Wärme- und Stofftransport in durchströmten Festbetten ohne chemische Reaktion 6

2.2.1 Radialer Wärmetransport nach dem VDI-Wärmeatlas 6

2.2.2 Wärmetransportparameter nach Bauer 7

2.2.3 Radiale Wärmeleitung nach Winterberg 9

2.3 Lokale Leerrohrgeschwindigkeit nach Giese 10

2.4 Radialer Wärmetransport und chemische Reaktion in durchströmten Festbetten nach Fiand 11

2.5 Bestimmung der effektiven Dispersionskoeffizienten 13

3 Entwicklung des Softwarepakets **15**

3.1 Anforderungen aus Anwendersicht 15

3.2 Universelles Reaktorkonzept und dessen Modellierung als Voraussetzung zur Softwareentwicklung 15

3.2.1 Die Reaktormodule 17

3.2.2 Temperierungskonzept und Modellierung der Reaktorwand . . . 22

3.2.3 Koppelungsmodelle 25

3.3 Mathematisch-Numerische Aufgabestellungen und Lösungen 26

3.3.1 Generierung des Diskretisierungsgitters 27

3.3.2 Ortsdiskretisierung 29

3.3.3 Lösung des DAE-Systems 30
3.3.4 Strukturen der Jacobi-Matrix des DAE-Systems 33
3.3.5 Berechnung der Jacobi-Matrix des DAE-Systems 37
3.3.6 Sensitivitätsanalyse 39
3.3.7 Externe numerische Differentiation 40
3.3.8 Interne numerische Differentiation 41
3.3.9 Lösung der Variationsgleichung 42
3.3.10 Analyseverfahren für die Sensitivitätsmatrix 44
3.3.11 Parameterschätzung, Gauß-Newton-Verfahren 47
3.4 Das Softwarepaket MoreSeePack 51
3.4.1 Die Modellbeschreibung 54
3.4.2 Die grafische Benutzeroberfläche 55

4 Anwendung I: Gestaltung einer günstigen Reaktorstruktur 58

5 Anwendung II: Parameterschätzung aus instationären Wärmetransportversuchen ohne Reaktion 64

5.1 Methodik und experimentelle Daten 65
5.2 Formulierung eines integrierenden Modells für den radialen Wärmetransport 67
5.3 Erläuterungen zur Modellierung und numerischen Implementierung der Wärmetransportmodelle 71
5.4 Vergleich der Ansätze 73

6 Anwendung III: Parameterschätzung aus stationären Wärmetransportversuchen mit Reaktion 76

6.1 Methodik und experimentelle Daten 76
6.2 Sensitivitätsanalyse für die Modellparameter 77
6.3 Gewinnung der Startwerte zur Parameterschätzung 79
6.4 Schätzung der Wärmetransportparameter durch Entkoppelung 80
6.5 Schätzung der kinetischen und der Transportparameter 82
6.6 Studien zur Messwertqualität und Kompatibilität 90

7 Fazit **95**

Literatur **98**

Anlagen **105**

A Paritätsdiagramme für die Wärmetransportmodelle (Anwendung II) **105**

B MoreSeePack-Strukturdiagramm **106**

C Stoffwerte für Luft **108**

D Wärmeleitfähigkeit von Schüttschichten **109**

E Übersicht über die Versuche von Bauer [14] **111**

F Übersicht über die Versuche von Fiand [37] **113**

Lebenslauf **114**

Symbolverzeichnis

Lateinische Symbole

A	Jacobi-Matrix des Gleichungssystems	[...]
A	Fläche	[m^2]
A_A	Außenfläche der Reaktorwand	[m^2]
A_{TM}	Querschnittsfläche des Temperierkanals	[m^2]
A_W	Querschnittsfläche der Reaktorwand	[m^2]
a	Element der Jacobi-Matrix	[...]
B	Koeffizient des zeitabhängigen Terms	[...]
C	Koeffizient des strömungsabhängigen Terms	[...]
C_G	Formfaktor	[-]
c	Steigungsparameter der Dämpfungsfunktion	[m]
c	Exponent zur Approximation der Diffusionsterme	[-]
c_p	spezifische isobare Wärmekapazität der Gasphase	[J/kgK]
D	Dispersionskoeffizient	[m^2/s]
D_{iz}	axialer Dispersionskoeffizient (Komponente i)	[m^2/s]
D_{ir}	radialer Dispersionskoeffizient (Komponente i)	[m^2/s]
D	Rohrdurchmesser	[m],[mm]
d	(kugeläquivalenter) Partikeldurchmesser	[m],[mm]
d_a	Partikel-Außendurchmesser (Hohlzylinder)	[m],[mm]
d_i	Partikel-Innendurchmesser (Hohlzylinder)	[m],[mm]
E_A	Aktivierungsenergie	[J/mol]
f	rechte Seiten des DAE-Systems	[-]
f	Dämpfungsfunktion	[-]
f_1	D'Arcy-Term der Brinkman-Gleichung	[kg/m^3s]
f_2	Forchheimer-Term der Brinkman-Gleichung	[kg/m^4]
G	spezifischer Massenstrom	[kg/m^2s]
g	Massenbruch	[kg/kg]
H_R	Reaktionsenthalpie	[J/mol]
H	Anfangsschrittweite (LIMEX-Extrapolation)	[...]
h	Schrittweite	[m,s]
K_1	Konstante in Gl. (18)	[-]
K_r	Schüttungscharakteristik	[-]
K_λ	Anpassungsparameter für λ_r	[-]
K_δ	Anpassungsparameter für δ	[-]
k	bezogene Wärmeleitfähigkeit	[-]
k	Geschwindigkeitskonstante	[kmol/m^3s]

Lateinische Symbole (Fortsetzung)

k	Gitterpunktindex	[-]
k_D	Wärmedurchgangskoeffizient	[W/m^{2}K]
k_∞	Stoßfaktor	[kmol/m^{3}s]
L	Reaktorlänge bzw. Schüttschichtlänge	[m]
l	Partikel-Länge (Hohlzylinder)	[m],[mm]
l	Laufvariable	[...]
M	Molmasse	[g/mol]
M'	Anzahl der chemischen Reaktionen	[-]
m	Dimension des Lösungsvektors	[-]
$\dot{m}$	Massenstrom	[g/s]
n	System-Dimension	[-]
$\dot{n}$	Stoffstrom	[mol/s]
p	Druck	[kPa]
p	Modellparameter	[...]
$pert$	Parameterstörung (engl. perturbation)	[...]
Q	orthogonale Matrix	[...]
$\dot{Q}$	Wärmestrom	[W]
R	Reaktorradius (innen)	[m]
R	obere Dreiecksmatrix	[m]
R	Quellterm der Differentialgleichung	[m]
R_A	Außenradius des Reaktormantels	[m]
R_{Gas}	allgemeine Gaskonstante	[J/mol K]
R_{TM1}	Innenradius des Temperiermittelkanals	[m]
R_{TM2}	Außenradius des Temperiermittelkanals	[m]
r	Reaktionsgeschwindigkeit	[mol/kg s]
r	radiale Koordinate	[m]
r'	reduzierte radiale Koordinate	[m]
r	Radius	[m]
r	Diagonalelemente der Dreiecksmatrix	[...]
S	Sensitivitätsmatrix	[-]
s	relative Sensitivität	[-]
sc	Subkondition	[-]
T	Temperatur	[K]
T_A	Außentemperatur	[K]
T_{TM}	Temperiermitteltemperatur	[K]
T_W	Wandtemperatur	[K]
T	Approximation (LIMEX-Extrapolation)	[...]

Lateinische Symbole (Fortsetzung)

U	orthogonale Matrix	[...]
u	Vektor der lokalen Zustandsgrößen	[...]
V	orthogonale Matrix	[...]
$\dot{V}$	Volumenstrom	[Nl/h]
w	Leerrohrgeschwindigkeit	[m/s]
$\overline{w}$	mittlere Leerrohrgeschwindigkeit	[m/s]
w_c	Kern-Leerrohrgeschwindigkeit (*core*)	[m/s]
x	Molenbruch	[mol/mol]
y	Lösungsvektor des DAE-Systems	[...]
z	axiale Koordinate	[m]

Griechische Symbole

α_W	Wandwärmeübergangskoeffizient	[W/m^2 K]
β	Stoffübergangskoeffizient	[m/s]
γ	Akkommodationskoeffizient	[-]
γ	Flanschwinkel des Reaktormantels	[-]
δ	Grenzschichtdicke	[m]
Δ	Differenz	[...]
ε	Leervolumenanteil	[-]
ϵ_{rad}	Emissionskoeffizient	[-]
κ	Konditionszahl	[-]
λ	Dämpfungsfaktor im Gauß-Newton-Verfahren	[-]
λ	Wärmeleitfähigkeit der Gasphase	[W/m K]
λ_{bed}	Wärmeleitfähigkeit der Schüttung	[W/m K]
λ_r	effektive radiale Wärmeleitfähigkeit	[W/m K]
λ_z	effektive axiale Wärmeleitfähigkeit	[W/m K]
μ	dynamische Viskosität	[kg/m s]
ν	stöchiometrischer Koeffizient	[-]
ξ	allgemeine Raumkoordinate	[m]
ρ	Dichte	[kg/m^3]
ρ_S^P	Partikelschüttdichte	[kg/m^3]
Σ	Diagonalmatrix	[...]
σ	Singulärwert	[-]
φ	Abflachungskoeffizient	[-]

Indizes unten

A	Außen
a	Austritt
bed	Festbett, Schüttung
Kon	Konvektiv
c	im Kernbereich der Schüttung (core)
e	Eintritt
eff	effektiv
f	Fluid
i	Laufindex der Komponente
j	Laufindex der Reaktion
ox	oxidiert, mit Oxidschicht
p	Parameter
R	Reaktion
rel	relativ
abs	absolut
$trsh$	Schwellenwert (*threshold*)
w	Wand
WL	Wärmeleitung
ZG	Zustandsgröße(n)

Indizes oben

G	Gas
P	Partikel

Dimensionslose Kennzahlen

$Nu = \frac{\alpha d}{\lambda}$	Nußeltzahl
$Pe = RePr$	Pecletzahl
$Pr = \frac{\mu c_p}{\lambda}$	Prandtlzahl
$Re = \frac{Gd}{\mu}$	Reynoldszahl
$Sh = \frac{\beta d}{D}$	Sherwoodzahl
$Sc = \frac{\mu}{\rho D_i}$	Schmidtzahl

Abkürzungen

DAE	Differential Algebraic Equation
HZ	Hohlzylinder
K	Kugeln
ME	Messebene
MZ	Messzelle
PDE	Partial Differential Equation
TRS	Temperierter Reaktorschuss
VRSZ	Vermischungsreaktorschuss mit Zwischeneinspeisung
ZR	Zwischenring

1 Einleitung und Zielsetzung

Die mathematische Modellierung von heterogen-gaskatalytischen Reaktionsabläufen in Festbett-Rohrreaktoren hat durch die numerisch-rechentechnischen Fortschritte und die weiterentwickelten experimentellen Methoden und Auswertungstechniken in den letzten Jahren einen Stand erreicht, der es nun ermöglicht, eine anspruchsvolle, universell einsetzbare und trotzdem anwenderfreundliche Berechnungssoftware zu erarbeiten. Dieses ist der zentrale Gegenstand der vorliegenden Arbeit. Dabei werden die zwei wichtigsten Einsatzfälle

- *Reaktorsimulation* bzw. Vorausberechnung (Scaleup) und
- simultane *Parameterschätzung* aus integralen Versuchsdaten

berücksichtigt.
Als Modellierungsgrundlage dient ein quasihomogenes Reaktormodell, welches instationäre Reaktionsabläufe beschreibt, den in der Praxis oft benötigten stationären Betriebszustand ($t \to \infty$) aber als Grenzfall enthält. Zusätzlich berücksichtigt das Modell radiale und axiale Wärmeleitung und Dispersion. Wahlweise kann auch eine radiale Strömungsungleichverteilung angewendet werden. Diese anspruchsvolle Reaktormodellierung ist gegenwärtig in noch keinem adäquaten Softwarepaket realisiert.
Bezüglich der *Reaktorsimulation* werden zwei Ziele verfolgt. Das Modell soll komplexe Versuchsreaktorstrukturen zur Gewinnung integraler Daten für die Reaktionskinetik und den Wärmetransport beschreiben. Es soll diesbezüglich für ein in der Fachliteratur publiziertes und an der Professur Reaktionstechnik der Universität Halle-Wittenberg vorhandenes Baukastensystem spezifiziert werden. Es kann damit zur günstigen Strukturierung von Einzelsegmenten und Messfühlerverteilung Anwendung finden. Außerdem ist es die Auswertungsgrundlage für die Parameterschätzung aus herkömmlich bekannten, durchmesserkonstanten oder neuen, strukturierten Integralversuchsreaktoren. Selbstverständlich soll hiermit auch die Vorausberechnung bzw. Simulation technischer Reaktoren (z.B. Rohrbündelreaktoren) vereinfacht werden können.
Da neu entwickelte Programme sorgfältig getestet werden müssen, erfolgt dieser Aspekt anhand von drei unterschiedlichen, repräsentativen und anspruchsvollen Beispielen:

- Gestaltung einer günstigen Reaktorstruktur für die CO-Oxidation als *Simulationsbeispiel*.

- *Parameterschätzung* aus bekannten Wärmetransportversuchen ohne Reaktion als Beispiel für die Auswertung instationärer Versuche mit großen Datenmengen.
- Parameterschätzung aus bekannten stationären Wärmetransportversuchen mit Reaktion als Beispiel zum Problemkreis der *simultanen Schätzprobleme*, ebenfalls am Beispiel der CO-Oxidation.

Das erste und dritte Beispiel sollen außerdem nachweisen, wie leistungsfähig die numerische Lösungssoftware ist. Dazu wurde die CO-Oxidation als katalytische Reaktion ausgewählt, weil bekanntlich in dieser klassischen Modellreaktion sehr steile Gradienten mit Brennzonen (hot spots) in der Schüttschicht auftreten können.
Bezüglich der zwei Beispiele zur Parameterschätzung werden neben der Programmerprobung noch weitere wissenschaftliche Ziele verfolgt. Bei dem zweiten Beispiel, der Auswertung von Untersuchungen zum Wärmetransport ohne Reaktion, soll die in der Fachliteratur umstrittene Fragestellung der adäquaten Beschreibung der Vorgänge an der inneren Rohrwand geklärt werden. Das Beispiel belegt außerdem die Eignung des Softwarepakets zur Bewältigung sehr großer Datenmengen, wie sie bei der Vermessung instationärer Vorgänge auftreten können.
Bei der Auswahl des dritten Beispiels geht es aus wissenschaftlicher Sicht um methodische Fragestellungen, die bei der simultanen Schätzung von reaktionskinetischen *und* Wärmetransportparametern immer wieder auftreten und als bisher ungelöstes Problem eingeordnet werden mussten.

2 Stand des Wissens und Defizite

Die Auslegung und Simulation katalytischer Festbettreaktoren ist das klassische Forschungsgebiet der chemischen Reaktionstechnik. Die größte Bedeutung besitzen hierbei heterogen-gaskatalytische Reaktionen in Rohrreaktoren. Die Katalysatoren werden vorzugsweise in Form von Schüttungen in die Reaktionszone eingebracht und von dem Reaktionsgemisch kontinuierlich durchströmt. Die Katalysatorpartikeln der Schüttung, die sehr unterschiedliche Formen aufweisen (Kugeln, (Hohl-)Zylinder, Stränge...), werden von dem Fluid umströmt. Es treten somit zwei Phasen auf, Fluid und Feststoff. Zwei bekannte Modelle sind das traditionell verwendete *quasihomogene* und das *heterogene* Reaktormodell (Adler, Bauer [6, 7, 13]).
Als naheliegende Modellierung erscheint hierbei zunächst die heterogene Betrachtungsweise (Zweiphasenmodell). Die Gas- und Katalysatorphase werden getrennt bilanziert. Die Kopplung wird durch Phasenübergangsterme mit Hilfe der Gradienten der Zustandsgrößen hergestellt. Die Abbildung der Realität ist durch diese „Auflösung auf Partikelebene“ im Vergleich zur quasihomogenen Modellierung deutlich besser. Ein wesentlicher Vorteil besteht in der quantitativen Beschreibung dynamischer Vorgänge durch die Berücksichtigung des unterschiedlichen Speichervermögens der Gas- und Feststoffphase. Es können detaillierte Erkenntnisse über das Reaktionsgeschehen gewonnen werden. Insbesondere soll hier die Möglichkeit zur genauen Lokalisierung von „Hot Spots“ (katalysatorgefährdende Überhitzungszonen) erwähnt werden. Auch kann man die Charakteristika des eingesetzten Katalysators in die Modellbeschreibung explizit mit einbeziehen. Trotz dieser Vorteile hat sich die heterogene Modellierung in der Praxis bisher nicht durchsetzen können. Das hohe Maß an Komplexität erfordert auch einen hohen theoretischen und programmiertechnischen Aufwand. Obwohl die rasante Entwicklung der Computertechnik die Rechenzeiten drastisch reduziert hat, besteht weiterhin ein hoher Anspruch an die Modellausgestaltung. Auch scheinen die Fragen zur Modellparameterermittlung und eindeutigen Beschreibung der Partikelverteilung in der Schüttung bislang nicht zufriedenstellend beantwortet zu sein. Hierbei wirft insbesondere die Vielfalt der möglichen Zufallsschüttungen (Schüttungsanisotropie) Schwierigkeiten auf. Das bislang verwendete Modell einer repräsentativen Einheitskugelschüttung verringert jedoch nachhaltig die Genauigkeit der heterogenen Modellierung. Sichere Korrelationen zur Berechnung der benötigten Wärme- und Stofftransportparameter gibt es nicht. Auf Grund dieser Nachteile wird hier auf heterogene Modelle nicht weiter eingegangen.
Bei der quasihomogenen Reaktormodellierung wird das heterogene Zweiphasensystem

als ein *Quasikontinuum* betrachtet und modelliert. Auf eine Differenzierung zwischen der Gas- und Feststoffphase wird hierbei verzichtet. Transportvorgänge für Wärme und Stoff werden durch bekannte Ansätze beschrieben. Die erforderlichen Transportparameter können auf Grund der „künstlichen Homogenisierung“ des Systems nicht theoretisch fundiert berechnet, sondern müssen auf experimentellem Wege angepasst werden. Ein großer Vorteil ist die Zugänglichkeit der Transportparameter über in der Fachliteratur empfohlene Korrelationen, die allerdings nicht immer sicher sind. Die Forschung auf diesem Gebiet hat daher eine vergleichsweise umfangreiche Anzahl solcher Korrelationsbeziehungen ergeben.
Die homogene Beschreibung des Zweiphasensystems geht mit einer erheblichen Vereinfachung und deutlichen Reduktion der Anzahl der benötigten Bilanzgleichungen einher, so dass praxisrelevante Aussagen über Ausbeute und Umsetzungsverhalten von Reaktoren in der Regel getroffen werden können. Andererseits ermöglicht die undifferenzierte Behandlung beider Stoffphasen in diesen Modellen nicht die Beschreibung von (schnellen) dynamischen Vorgängen. Der Grund dafür liegt in der Vernachlässigung der Unterschiede im Speichervermögen der beiden Phasen. Auch die Berücksichtigung individueller Katalysatoreigenschaften sowie die Lokalisierung und Quantifizierung von „Hot Spots“ ist nur eingeschränkt möglich. Die Vorteile der homogenen Modellierung werden hier jedoch als maßgebend betrachtet, daher erfolgt eine Beschränkung auf dieses Reaktormodell. Auf Grund der kaum überschaubaren Fülle von Publikationen zu diesem Forschungsgebiet wird hier nur auf solche eingegangen, die einen unmittelbaren Bezug zur eigenen Arbeit haben.

2.1 Das instationäre, quasihomogene, zweidimensionale Reaktormodell

Die Wärme- und Stoffbilanzen für das instationäre, zweidimensionale quasihomogene Modell sollen in zylindrischen Koordinaten aufgestellt werden [6, 7, 21, 32]. Die Koordinate z ist dabei die Reaktorrohrlänge und r der Radius. Die Instationarität des Modells muss hierbei jedoch auf *langsam instationäre Vorgänge* beschränkt werden. Der Grund dafür liegt in der Vernachlässigung des Unterschiedes der Wärmekapazitäten der fluiden und der Feststoffphase, die im vorangegangenen Abschnitt bereits erwähnt wurde. Eine langsam instationäre Fahrweise von Reaktoren kann als eine Reihe quasistationärer Zustände aufgefasst werden. Die geringen zeitlichen Temperaturveränderungen führen zu vernachlässigbaren Temperaturgradienten zwischen den Phasen und somit

zu vergleichsweise geringen Fehlern. Die Darstellung des Reaktorraums als Quasikontinuum erlaubt die Annahme einer Rohrsymmetrie, die Bilanzgleichungen ergeben sich hiermit zu:

$$\begin{aligned}&[\rho c_p \varepsilon + \rho^P c_p^P (1-\varepsilon)]\frac{\partial T}{\partial t} = \\ &\frac{\partial}{\partial z}(\lambda_z \frac{\partial T}{\partial z}) + \frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r}(r\lambda_r \frac{\partial T}{\partial r}) - \rho c_p w \frac{\partial T}{\partial z} + \sum_{j=1}^{M'} r_j \rho_S^P (-\Delta H_j) \quad ,\end{aligned} \tag{1}$$

$$\frac{\partial g_i}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z}(D_{i,z}\frac{\partial g_i}{\partial z}) + \frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r}(rD_{i,r}\frac{\partial g_i}{\partial r}) - w\frac{\partial g_i}{\partial z} + \frac{M_i}{\rho}\sum_{j=1}^{M'}\nu_{ij} r_j \rho_S^P \quad . \tag{2}$$

Zur Lösung der Differentialgleichungen werden im Allgemeinen Anfangs- und Randbedingungen verwendet, diese sind in Gl. (3) dargestellt. So müssen Temperatur- und

$$\begin{array}{llll} t=0: & T = T_0\ (z,r) & & \\ & g_i = g_{i,0}(z,r) & & \\ z=0: & T = T_E\ (t,r) & z=L: & \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} = 0 \\ & g_i = g_{i,E}(t,r) & & \frac{\partial^2 g_i}{\partial z^2} = 0 \\ r=0: & \frac{\partial T}{\partial r} = 0 & r=R: & \lambda_r \frac{\partial T}{\partial r} = \alpha_W (T_W - T) \\ & \frac{\partial g_i}{\partial r} = 0 & & \frac{\partial g_i}{\partial r} = 0 \end{array} \tag{3}$$

Konzentrationsfelder am Anfang ($t = 0$) bekannt sein. Am Eintritt ($z = 0$) werden die Bedingungen durch das einströmende Gas bzw. durch eine experimentell ermittelte Anfangsverteilung festgelegt. Alternativ kann auch die Danckwerts'sche Randbedingung mit einem Sprung von Zustandsgrößen am Reaktoreintritt durch den axialen Rückstrom verwendet werden. An der Systemgrenze am Austritt ($z = L$) wird die zweite Ableitung zu Null gesetzt. In der Reaktorachse ($r = 0$) gilt die Rohrsymmetriebedingung, es gibt also keinen Wärme- und Stofftransport über diese Systemgrenze. An der Reaktorwand ($r = R$) wird die wichtigste Randbedingung durch die Wärmetransportgleichung beschrieben, auf die im Folgenden noch genauer eingegangen wird; diese ist in der Literatur umstritten. Dazu folgt in Abschnitt 5 eine integrierende Modellierung. Einen Stoffstrom über die Systemgrenzen gibt es hier nicht (vgl. auch [12]).

2.2 Wärme- und Stofftransport in durchströmten Festbetten ohne chemische Reaktion

Der radiale Wärmetransport in durchströmten Schüttschichten findet im Allgemeinen durch Wärmeleitung, Strahlung und strömungsbedingte Quervermischung statt. Letztere nimmt mit der Strömungsgeschwindigkeit zu. Die daraus resultierende effektive Leitfähigkeit wird in Wandnähe allerdings gehemmt, da sich dort eine unvermischte Unterschicht bildet und Wärme im Wesentlichen durch molekulare Leitung übertragen wird. In der Fachliteratur finden sich unterschiedliche Interpretationen der erwähnten Effekte, die im Folgenden kurz dargestellt werden.
In herkömmlichen Modellen wird der durch die unvermischte Unterschicht beeinflusste Wärmeübergang an der Reaktorwand mit einem Übergangskoeffizienten beschrieben (α_W-Modell). Dabei nimmt man entsprechend den Randbedingungen für das quasihomogene Modell (Gl.1-3) gasseitig in unmittelbarer Wandnähe einen Temperatursprung gegenüber der Wandtemperatur (T_W) an, weil die Grenzschichtdicke in Schüttschichten nicht bekannt und diese klein gegenüber dem Rohrradius ist. Dies wird durch die Wärmetransportgleichung

$$\lambda_r \frac{\partial T}{\partial r} = \alpha_W \ (T_W - T) \tag{4}$$

ausgedrückt. Die radiale effektive Leitfähigkeit ist hierbei konstant über dem Rohrradius.
Neuere Arbeiten wiederum gehen von einer Temperaturidentität an der Rohrwand und einer radiusabhängigen effektiven Leitfähigkeit aus ($\lambda_r(r)$-Modell). Der Entwicklungsstand wird gemäß der aktuellen Fassung des VDI-Wärmeatlas im nächsten Abschnitt zusammengefasst.

2.2.1 Radialer Wärmetransport nach dem VDI-Wärmeatlas

Das im VDI-Wärmeatlas [69] erläuterte α_W-Modell geht, wie bereits kurz angesprochen, von einer Temperatur-Diskontinuität an der Wand und einer über dem Rohrradius konstanten effektiven radialen Wärmeleitfähigkeit der Schüttung aus. Beide Wärmetransportparameter werden als Summe eines konstanten und eines strömungsabhängigen Beitrags ausgedrückt:

$$Nu \ = \ \frac{\alpha_W \ d}{\lambda} = \left(1.3 + \frac{5}{D/d}\right) \frac{\lambda_{bed}}{\lambda} + 0.19 \ Re^{0.75} Pr^{1/3} \ , \tag{5}$$

$$\frac{\lambda_r}{\lambda} = \frac{\lambda_{bed}}{\lambda} + \frac{Pe}{K_r} \quad . \tag{6}$$

Die Intensität der Quervermischung wird durch die Größe K_r über $f(D/d)$ charakterisiert:

$$K_r = K_{r,\infty}\, f(D/d) \tag{7}$$

$$f(D/d) = 2 - \left(1 - \frac{2}{D/d}\right)^2 \quad . \tag{8}$$

Es gilt $K_{r,\infty} = 8$ für unendlich ausgedehnte Kugelschüttungen mit kugelförmigen Füllkörpern. Für Hohlzylinder (Länge l, Innen- und Außendurchmesser d_i und d_a) erfolgt die Berechnung für $K_{r,\infty}$ entsprechend den Gleichungen (9)-(11):

$$K_{r,\infty} = 8 \left[1.75\ \Delta\varepsilon_1 + 3.46(1 - \Delta\varepsilon_1)\left(\frac{l}{d}\right)^{2/3}\right]^{-1} \tag{9}$$

$$\Delta\varepsilon_1 = \left[1 + \frac{1 - \varepsilon_1}{\varepsilon_1}\left(\frac{d_i}{d_a}\right)^2\right]^{-1} \tag{10}$$

$$\varepsilon_1 = 0.39 + 0.02\left|\frac{l}{d_a} - 0.85\right|^{4/3} \quad . \tag{11}$$

Die Größe d ist hierbei der Durchmesser einer volumengleichen Kugel. Die Ungleichverteilung der Partikel ist somit in Abhängigkeit vom Durchmesserverhältnis und der Partikelform ausgedrückt. Die Berechnung der Wärmeleitfähigkeit der undurchströmten Schüttung λ_{bed} erfolgt nach dem Modell von Zehner/Schlünder [69], worauf in Anhang D genauer eingegangen wird.
Der Schwachpunkt dieser Korrelation ist die ungenügende Beachtung der äußerst komplexen Verhältnisse in Nähe der Rohrwand auf Grund der Randgängigkeit des Fluids. Auf diesen Effekt wird im Folgenden genauer eingegangen.

2.2.2 Wärmetransportparameter nach Bauer

Von Bauer [14] wurden auf der Grundlage eines neuen messtechnischen Konzeptes Anpassungen der beiden radialen Wärmetransportparameter durchgeführt. Dieses sind die radiale effektive Wärmeleitfähigkeit λ_r in Gl. (1) und der Wärmeübergangskoeffizient an der Wand α_W in Gl. (4). Die radiale effektive Wärmeleitfähigkeit wird dabei als konstant über dem Radius angenommen. Zur Durchführung der Experimente

kamen Füllkörper in der Form von Kugeln als Repräsentant einer homogenen Einkornschüttung und Hohlzylindern als Repräsentant einer unikaten, inhomogenen Zufallsschüttung zur Verwendung. Die Bettporosität ε hat man auf Grund des kleinen Rohr-Partikeldurchmesserverhältnisses D/d als konstant über dem Rohrradius angenommen. Die Geschwindigkeit wurde unter Annahme einer Kolbenströmung als Leerrohrgeschwindigkeit aufgefasst. Eine Beschreibung der experimentellen Methodik erfolgt in Kapitel 5.1.
Das α_W-Modell wird von BAUER [14] auf Grund des gemessenen Temperatursprunges im wandnahen Bereich postuliert, aber nicht wissenschaftlich auf Adäquatheit überprüft.
Die Korrelationen für die geschätzten Parameter werden für unterschiedliche Reaktor-Durchmesser D und Füllkörperformen angegeben. Dabei werden ähnliche Abhängigkeiten bezüglich der Strömungsgeschwindigkeit aufgestellt, wie sie bereits für den VDI-Ansatz diskutiert worden sind. Der spezifische Massenstrom G geht linear in die Korrelationen für die effektive radiale Wärmeleitfähigkeit und den Wärmeübergangskoeffizienten ein,

$$\lambda_r = K_{1\lambda} + K_{2\lambda}\, G \tag{12}$$

$$\alpha_W = K_{1\alpha} + K_{2\alpha}\, G \quad , \tag{13}$$

mit den halbempirischen Gleichungen für die Korrelationskoeffizienten

$$K_{1\lambda} = e\,\varepsilon + f \ , \tag{14}$$

$$K_{2\lambda} = c + a\,\varepsilon^b \ , \tag{15}$$

$$K_{1\alpha} = l\left(\frac{D}{d}\right)^m + k \ , \tag{16}$$

$$K_{2\alpha} = g\left(\frac{D}{d}\right)^2 + h\left(\frac{D}{d}\right) + i \quad . \tag{17}$$

Angepasst wurden die Parameter dieser linearen und nichtlinearen Funktionen. Die angepassten Parameter, die in Tabelle 1 dargestellt sind, wurden [14, 16] entnommen. Ein Schwachpunkt auch dieser Korrelation ist die ungenügende Beachtung der Verhältnisse in Nähe der Rohrwand. Es postuliert die Gültigkeit des α_w- und des λ_r-Modells als Zwangsbedingung, die Randgängigkeit des Fluids findet keine Beachtung.

Tabelle 1: Korrelationsparameter für Kugel- und Hohlzylinderschüttungen

Parameter	Kugeln	Zylinder	Parameter	Kugeln	Zylinder
a	0.025	0.0002	h	11.8	-226
b	-4	-18	i	30	438
c	0	0.15	k	1064-223.4 D/d	107
e	-0.745	-0.381	l	0.336	11630
f	0.65	0.5	m	3.85	-5.94
g	-0.86	31.7			

2.2.3 Radiale Wärmeleitung nach WINTERBERG

Der Berechnungsvorschlag von WINTERBERG [68, 70] sieht sowohl eine radiusabhängige Porositätsverteilung als auch ein entsprechendes Geschwindigkeitsprofil vor, wobei insbesondere die Randgängigkeit der Schüttung berücksichtigt wird. An der Rohrwand geht man von der Bildung einer unvermischten Unterschicht aus, die jedoch nicht durch einen Temperatursprung modelliert wird. Die starken Temperaturgradienten in diesem Bereich sollen vielmehr durch die radiusabhängige radiale effektive Wärmeleitfähigkeit berücksichtigt werden.
Die radiale effektive Leitfähigkeit ergibt sich aus der Ruhebettleitfähigkeit als strömungsunabhängigem Anteil und einer Funktion der Strömungsgeschwindigkeit:

$$\lambda_r(r) = \lambda_{bed} + K_1 \; Pe \frac{w_c}{\overline{w}} f(R-r)\lambda \quad . \tag{18}$$

Die Größe $f(R-r)$ ist die in Wandnähe wirksame Dämpfungsfunktion

$$f(R-r) = \begin{cases} \left(\frac{R-r}{K_2 d}\right)^n & ; \quad 0 \;<\; R-r \;\leq\; K_2 d \\ 1 & ; \quad K_2 d \;<\; R-r \;\leq\; R \quad . \end{cases} \tag{19}$$

Dabei ist R der Rohrdurchmesser, r die radiale Koordinate und d der Partikeldurchmesser. Die Größen K_1, K_2 und n sind Anpassungsparameter. K_1 ist ein Steigungsparameter, der im strömungsabhängigen Anteil der Gl. (18) die Größe der effektiven radialen Wärmeleitfähigkeit λ_r im Kern der Schüttung bestimmt. K_2 ist ein Dämpfungsparameter, der durch Multiplikation mit dem Partikeldurchmesser d die Dicke der undurchströmten Unterschicht ergibt. Der Exponent n bestimmt den Grad der Dämpfung zur Wand hin.

Die Berechnung der Bettleitfähigkeit der Schüttung λ_{bed} erfolgt nach dem Modell von ZEHNER/SCHLÜNDER [69] (Anhang D).
Die Pecletzahl $Pe = \overline{w}\ d\ \rho\ c_p/\lambda$ ist mit Hilfe der mittleren Leerrohrgeschwindigkeit $\overline{w}$ und den Stoffwerten des Gases definiert. Der Term $w_c/\overline{w}$ in Gl. (18) ist das Verhältnis der lokalen zur mittleren Leerrohrgeschwindigkeit. Hierbei wird nicht mit der lokalen Strömungsgeschwindigkeit $w(r)$, sondern lediglich mit der im Rohrzentrum vorliegenden Leerrohrgeschwindigkeit w_c gerechnet. Dies wird damit begründet, dass es wenig sinnvoll sei, zunächst durch die Berücksichtigung des Wandmaximums der lokalen Leerrohrgeschwindigkeit auch bei der radialen effektiven Wärmeleitfähigkeit ein Wandmaximum zu erzeugen, dieses aber dann wieder durch eine starke Dämpfungsfunktion zu nivellieren. Die lokale Leerrohrgeschwindigkeit $w(r)$ wird unter Verwendung der erweiterten Brinkman-Gleichung entsprechend Kapitel 2.3 berechnet, wobei der Parameter ε_∞ so gewählt werden soll, dass die Mittelung über den Rohrdurchmesser die experimentell erhobene mittlere Porosität $\bar{\varepsilon}$ ergibt.
Für die beschriebenen Anpassungsparameter werden von WINTERBERG [68] folgende Zusammenhänge hergeleitet:

$$K_1 = 1/8 \ , \tag{20}$$

$$K_2 = 0.44 + 4\ \exp\left(-\frac{Re}{70}\right) \quad \text{und} \tag{21}$$

$$n = 2 \ . \tag{22}$$

Ein Nachteil dieser Korrelationen ist der erhebliche Zusatzaufwand durch die Berechnung des lokalen Leerrohrgeschwindigkeitsfeldes. Hierbei können sich die verwendeten konstanten Stoffwerte besonders nachteilig auswirken. Für sehr kleine Rohr-Partikeldurchmesserverhältnisse erscheint die Verwendung einer radialen Geschwindigkeitsverteilung nicht sinnvoll. Auch erklärt die postulierte Temperaturidentität nicht die Verhältnisse im Eintrittsbereich, in dem bei unterschiedlicher Wand- und Gaseintrittstemperatur zwangsläufig ein Temperatursprung auftreten muss.

2.3 Lokale Leerrohrgeschwindigkeit nach GIESE

Die lokale Leerrohrgeschwindigkeit $w(r)$ kann unter Verwendung der erweiterten Brinkman-Gleichung nach GIESE, entsprechend der Darstellung im VDI-WÄRMEATLAS [70]

$$\frac{\Delta p}{\Delta z} = -f_1 w - f_2 w^2 + \frac{\mu_{eff}}{r}\frac{\partial}{\partial r}\left(r\frac{\partial w}{\partial r}\right) \quad , \tag{23}$$

berechnet werden, wobei die ersten beiden Terme auf der rechten Seite der Gleichung den Druckverlust auf Grund der Partikeln berücksichtigen, während der letzte die Reibung an der Wand modelliert. Die effektive Viskosität μ_{eff} wird mit Hilfe der Funktion

$$\frac{\mu_{eff}}{\mu} = 2 \exp\,(2\ 10^{-3} Re) \tag{24}$$

nach Giese [40] bestimmt, wobei die Reynoldszahl durch $Re = \rho\ \overline{w}\ d/\mu$ definiert ist. Die effektive Viskosität stellt allerdings lediglich einen Parameter zur Kompensation von Modellunzulänglichkeiten dar. Eine physikalische Bedeutung hat diese Größe nicht. Hierbei handelt es sich um eine empirische Korrelation, die auf Grund von Erfahrungen mit Flüssigkeiten hergeleitet worden ist.
Für die Faktoren f_1 (D'Arcy-Term) und f_2 (Forchheimer-Term) in Gl. (23) gilt:

$$f_1 = 150\ \frac{[1-\varepsilon(r)]^2}{[\varepsilon(r)]^3}\ \frac{\mu}{d^2} \quad \text{und} \tag{25}$$

$$f_2 = 1.75\ \frac{1-\varepsilon(r)}{[\varepsilon(r)]^3}\ \frac{\rho}{d} \quad . \tag{26}$$

Dabei ist die radiusabhängige Porosität

$$\varepsilon(r) = \varepsilon_\infty \left(1 + 1.36\ \exp\left[-5\ \frac{R-r}{d}\right]\right) \quad , \tag{27}$$

wobei die Porosität der unendlich ausgedehnten Schüttung $\varepsilon_\infty = 0.4$ ist. Weitere Informationen können bei Giese [40] gefunden werden.

2.4 Radialer Wärmetransport und chemische Reaktion in durchströmten Festbetten nach Fiand

Gegenstand der Untersuchung der Arbeit von Fiand [37] ist die gegenseitige Beeinflussung von Reaktionskinetik und Wärmetransport am Beispiel der irreversiblen, exothermen CO-Oxidation

$$CO + \frac{1}{2}O_2 \Rightarrow CO_2 \qquad (\Delta H_R = 290 \cdot 10^3\ \text{kJ/kmol}) \tag{28}$$

am CuO-Katalysator. Die effektive Reaktionsgeschwindigkeit erster Ordnung

$$r_{eff} = k\ x_{CO} \tag{29}$$

wird mit dem CO-Molenbruch sowie mit der effektiven Geschwindigkeitskonstanten

$$k = k_\infty\ \exp\frac{-E_A}{R\ T} \tag{30}$$

ausgedrückt. Untersucht wurden die beiden kinetischen Parameter, die Aktivierungsenergie E_A und der Stoßfaktor k_∞ sowie die Wärmetransportparameter λ_r und α_w (Gl. 1, 3). Bei der Schätzung der Parameter wird in der Arbeit von FIAND in zwei Schritten vorgegangen. Zunächst werden im hinteren Bereich der Schüttung, in dem nahezu ausschließlich Wärmeleitung stattfindet, die Wärmetransportparameter λ_r und α_W bestimmt. Daran anschließend folgt eine gleichzeitige Schätzung aller untersuchten Parameter im gesamten Reaktorbereich. Um den Einfluss der Reaktion auf die Wärmetransportparameter zu erfassen, werden diese mit Korrekturfaktoren $RLAM$ und $RALF$ versehen. Diese Faktoren sind zusammen mit den kinetischen Parametern simultan im gesamten Reaktorbereich geschätzt worden. Die Korrekturfaktoren $RLAM$ und $RALF$ geben die scheinbare Beschleunigung des Wärmetransportes wieder. Die von FIAND bestimmten Wärmetransportparameter λ_r/λ und α_W (ohne Reaktion) sind hierbei aus Diagrammen (Abb. 21 und 22 in [37]) ermittelt worden. Die Zahlenwerte (einschließlich der in den Versuchsprotokollen angegebenen spezifischen Massenströmen G) sind in Tabelle 2 zusammengefasst. Die vom Autor vorgeschlagenen Korrelationsgeraden liegen ebenfalls lediglich als graphische Darstellung vor. Unter Berücksichtigung dieser Abbildungen und des spezifischen Massenstroms G können die Korrelationsglei-

Tabelle 2: Wärmetransportparameter λ_r/λ und α_w für Experimente mit unterschiedlichen spezifischen Massenströmen (Abb. 21 und 22 in [37])

Exp.-Nr.	G [kg/m^{2}s]	λ_r/λ [-]	α_w [W/m^{2}K]
4	0.2643	7.47	47.92
2	0.3542	8.11	77.08
1	0.4610	9.84	68.75
5	0.5220	10.89	89.58
3	0.5931	11.79	94.79

chungen für die Wärmetransportparameter als

$$\begin{aligned} \frac{\lambda_r}{\lambda} &= 3.53 + 13.93\ G \quad [\text{-}] \\ \alpha_w &= 29.03 + 110.88\ G \quad [\text{W/m}^2\text{K}] \end{aligned} \tag{31}$$

ausgedrückt werden. Die von FIAND geschätzten kinetischen und Wärmetransportparameter für das gesamte Temperatur- und Konzentrationsfeld bei fünf Experimenten sind in Tabelle 3 dargestellt. Als Defizit kann die Verwendung des Simplexverfahrens

Tabelle 3: Kinetische und Wärmetransportparameter für 5 Experimente [37]

Experiment-Nr.	4	2	1	5	3
G [kg/m^{2}s]	0.2643	0.3542	0.4610	0.5220	0.5931
$k_\infty 10^{-10}$ [kmol/m^{3}s]	0.206643	0.184062	0.188444	0.189349	0.190348
$E_A 10^{-8}$ [J/kmol]	0.88937	0.874627	0.871579	0.874566	0.871697
$RLAM$ [-]	1.03938	1.01219	1.10785	1.26099	1.16862
$RALF$ [-]	1.26344	1.27871	1.37819	1.28179	0.96909

zur Parameterschätzung in dieser Arbeit angesehen werden. Durch dieses Verfahren können nicht alle Abhängigkeiten zwischen Modellparametern erkannt werden. Die scheinbare Beschleunigung des Stofftransportes durch die Reaktion könnte auf die Unzulänglichkeiten der Parameterschätzung zurückgeführt werden.

2.5 Bestimmung der effektiven Dispersionskoeffizienten

Die effektiven Dispersionskoeffizienten D_{iz} und D_{ir} [1, 69] (für die Stoffkomponente i) können für kleinere Reynoldszahlen ($Re < 100$) durch die Beziehungen

$$D_{ir} = w\ d \left(\frac{0.73\ \varepsilon}{Re\ Sc_i} + 0.1 \right) \quad , \tag{32}$$

$$D_{iz} = w\ d \left(\frac{0.73\ \varepsilon}{Re\ Sc_i} + \frac{0.45}{1 + \dfrac{9.7\ \varepsilon}{Re\ Sc_i}} \right) \tag{33}$$

in Abhängigkeit von der Reynolds- und der Schmidtzahl ($Re = Gd/\mu$, $Sc_i = \mu/\rho D_i$) ausgedrückt werden. Hierbei ist der mittlere Diffusionskoeffizient eines Stoffgemisches

mit N' Komponenten

$$D_i = \frac{1 - x_i}{\sum\limits_{j=1, j\neq i}^{N'} \frac{x_j}{D_{ij}}} \tag{34}$$

und der molekulare Dispersionskoeffizient (bezüglich der Überschusskomponente)

$$D_{ij} = \frac{1.013 \cdot 10^{-3}\ T^{1.75} \sqrt{\frac{M_i + M_j}{M_i M_j}}}{p\left(\sqrt[3]{\sum v_i} + \sqrt[3]{\sum v_j}\right)^2} \tag{35}$$

in cm^2/s. Hierbei sind der Druck p in bar und die Temperatur T in Kelvin einzusetzen. Die Diffusionsvolumina v sind Funktionen der atomaren Struktur der Moleküle [69] ($v_{Luft} = 20.1$, $v_{CO} = 18.9$, $v_{CO_2} = 26.9$, $v_{N_2} = 17.9$, $v_{O_2} = 16.6$).

3 Entwicklung des Softwarepakets

3.1 Anforderungen aus Anwendersicht

Zur Untersuchung, zum Vergleich und zur Weiterentwicklung einiger der in Kapitel 2 vorgestellten Ansätze wurde zunächst ein Softwarepaket zur Simulation und Parameterschätzung in gaskatalytischen Festbettreaktoren entwickelt. In diesem Kapitel werden auch die mathematischen Methoden und Hilfsmittel vorgestellt, die hierin implementiert wurden. Da deren Wahl und Anwendung stark von der jeweiligen Problemstellung abhängen, soll zunächst das allgemeine Konzept beschrieben werden.
Die erforderliche Software sollte außer einer möglichst einfachen Bedienung auch einen breiten Anwendungsbereich abdecken, insbesondere zur

- Simulation technischer Einzelrohre (z.B. von Rohrbündelreaktoren),
- Simulation durchmesserkonstanter (herkömmlicher) Integralreaktoren,
- Simulation und Strukturierung neuer modularer Integralreaktoren (Kombinationsreaktoren),
- Messdatenerfassung und deren Auswertung in Integralreaktoren zur Parameterschätzung.

Die Softwareentwicklung stützte sich auf ein modulares Reaktorkonzept, das an der MLU Halle-Wittenberg entwickelt worden ist und über neue messtechnische Möglichkeiten verfügt. Auf das Konzept und seine mathematische Beschreibung wird im Folgenden detailliert eingegangen. Auf Grund seiner Allgemeingültigkeit können auch die oben genannten Anwendungen als Sonderfälle spezifiziert werden.

3.2 Universelles Reaktorkonzept und dessen Modellierung als Voraussetzung zur Softwareentwicklung

In diesem Kapitel wird ein universelles Reaktorkonzept sowie die technischen Eigenschaften der Einzelsegmente beschrieben. Hierbei wird auch auf die Konsequenzen für

die mathematische Modellierung hingewiesen, die sich aus der Konstruktion der Bauteile ergeben. Der Schwerpunkt liegt auf der Betrachtung thermodynamischer und chemischer Prozesse, während Strömungseigenschaften nach Möglichkeit vereinfacht werden. Das Konzept des modularen Kombinationsreaktors basiert auf einem Baukastensystem verschiedener Reaktormodule („Reaktorschüsse") mit unterschiedlichen Dimensionen, chemischen Eigenschaften und Aufgaben [2, 3, 4, 5]. Die Kombinierbarkeit unterschiedlichster Reaktormodule erlaubt es, eine Vielzahl von Reaktorstrukturen zu realisieren. So können Reaktoren mit vergleichsweise geringem Aufwand nahezu beliebigen Reaktionsführungen angepasst werden. Das erweiterbare Baukastensystem ist mit einigen Standardmodulen ausgerüstet.
Die wichtigsten sind die Reaktorschüsse, die mit aktiver Katalysatorschüttung gefüllt sind, in denen die chemische Reaktion abläuft. Diese Katalysatoren oder Aktivitäten können von Schuss zu Schuss unterschiedlich gewählt werden. Eine Füllung mit Inertmaterial ermöglicht die separate Untersuchung von Wärmetransportvorgängen. Es besteht die Möglichkeit, jeden Schuss separat zu temperieren bzw. ihn adiabatisch zu betreiben. Die Führung des Temperiermittels wurde dabei so gewählt, dass eine gleichmäßige Temperaturverteilung an der Rohrwand und in den begrenzenden Flanschbereichen vorliegt. Mischmodule („Vermischungsschüsse") sorgen sowohl für den Abbau radialer Temperatur- und Konzentrationsgradienten als auch für die Kombinierbarkeit von Schüssen mit unterschiedlichen Durchmessern. Messmodule („Messzellen") ermöglichen das Einbringen von Messfühlern an nahezu jedem beliebigen Ort innerhalb des Reaktors bei minimaler Beeinflussung der Partikelanordnung. Weitere Informationen zu diesem Gebiet sind auch in [8, 19, 20, 42, 44, 47, 50, 67] zu finden. Die der Programmentwicklung zu Grunde liegende mathematische Modellierung der einzelnen Reaktormodule soll in diesem Kapitel genauer dargestellt werden.
Die Module des Reaktors werden in ihrer Reihenfolge in Strömungsrichtung des Fluids definiert. Im Folgenden sollen zwei hintereinander geschaltete Module auch als das „linke" und das „rechte" Modul bezeichnet werden, wobei eine Fluid-Strömungsrichtung von links nach rechts angenommen wird. Zwischen je zwei Modulen muss ein Koppelmodell verwendet werden, um eine Verbindung mit den gewünschten Koppelbedingungen herzustellen. Bei der Definition des Koppelmodells müssen die Eigenschaften der zu verbindenden Module beachtet werden. Die Eigenschaften der Koppelmodelle werden in Kapitel 3.2.3 genauer beschrieben.
An erster Stelle, also am Eintritt einer Reaktorstruktur, muss sich programmtechnisch immer ein Einlassmodul befinden. Analog dazu muss der Aufbau am anderen Ende durch ein entsprechendes Auslassmodul abgeschlossen werden. Die kürzeste Struktur

besteht somit aus einem Einlassmodul, einem beliebigen internen Modul und einem Auslassmodul, die durch entsprechende Koppelmodelle verbunden sind. Es müssen also drei Module sowie zwei Koppelmodelle definiert werden.
Auf diese Weise können auf vergleichsweise einfache Art sehr unterschiedliche Reaktorstrukturen erzeugt und für bestimmte Aufgaben zugeschnitten werden. Eine typische Reaktorstruktur mit drei Reaktionsmodulen ist exemplarisch in Abb. 1 dargestellt. Die

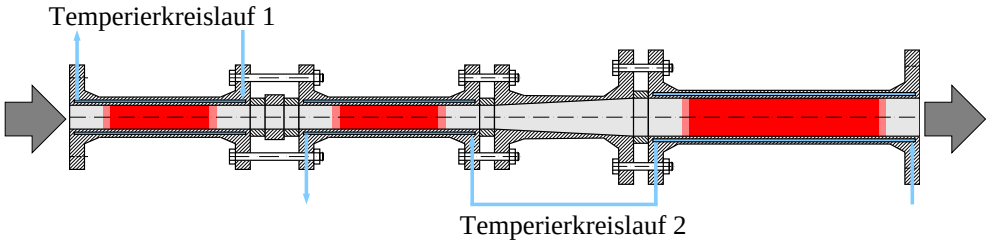


Abbildung 1: Typische Reaktorstruktur mit drei Reaktionsschüssen, einem Vermischungsschuss und zwei getrennten Temperierkreisläufen

Verbindung der Module erfolgt durch massive Flanschverbindungen, die den sicheren Betrieb bei höheren Drücken ermöglichen. Zwischen den Flanschverbindungen befinden sich Messmodule, bestehend aus einer oder mehreren Messzellen. Diese ermöglichen die messtechnische Überwachung der Zustandsgrößen im Innern des Reaktors. Die Temperiersysteme der einzelnen Module können den individuellen sicherheitstechnischen oder thermischen Anforderungen entsprechend strukturiert werden. Für die Einzelheiten der Modellierung des Temperiersystems wird auf Kapitel 3.2.2 verwiesen.

3.2.1 Die Reaktormodule

Zur Modellierung der Vorgänge im Innern der Reaktormodule kommen unterschiedliche Ansätze zum Einsatz, auf die im Folgenden genauer eingegangen werden soll. Die Modellierung der Reaktorwand soll für alle Module im Kapitel 3.2.2 gesondert und unabhängig von reaktionstechnischen Aufgaben der Reaktormodule betrachtet werden.

Bei einer Reaktorstruktur befindet sich an erster Stelle immer ein **Einlassmodul**, ein fiktives Bauteil, das real nicht vorhanden sein muss. Es dient zur Definition der „linken"

Randbedingung des Systems, also der Zustandsgrößen am Reaktoreintritt

$$u = u_0 \tag{36}$$

und kann beispielsweise auch die Temperierung des Eintrittsgemisches auf die gewünschte Temperatur berücksichtigen. Dieses Modul ermöglicht auch das Aufprägen von Temperatur- sowie Konzentrationssprüngen am Eintritt in den Reaktor bei Stabilitätsuntersuchungen. Vor allem ermöglicht das Modul die Verwendung experimentell gemessener Anfangsverteilungen. Dadurch wird die Verwendung der nicht adäquaten Randbedingung von Danckwerts vermieden. Das Einlassmodul benötigt keine Koppelbedingung. Des Weiteren werden hier der Druck am Reaktoreintritt und der eintretende Massenstrom festgelegt. Dieses Modul wird ohne Reaktorwand modelliert.

Das **zylindrische Reaktormodul** (zylindrischer Schuss) dient im Allgemeinen als Reaktionsmodul. Die Befüllung des Moduls erfolgt als Schüttung. Zur Befüllung werden handelsübliche Katalysatorpartikeln verwendet. Dabei handelt es sich um Füllkörper, meistens in Form von Kugeln, Hohlzylindern oder Strängen. Durch das Beimischen inerter (inaktiver) Füllkörper in die Schüttung kann eine entsprechende Katalysatorverdünnung erreicht werden. Auf inerte Füllmengen wurde bereits hingewiesen. Hierbei ist es wichtig, dass diese Partikeln in Form und Material bezüglich der Wärmetransporteigenschaften den Katalysatorpartikeln möglichst ähnlich sind. Das Modul wird nach dem Befüllen zur einfachen Handhabung im ausgebauten Zustand beidseitig durch ein Sieb verschlossen. Die Porosität des Siebes ist auf die der Schüttung abgestimmt.
Die Modulform und die Beschreibung der Modulgeometrie werden durch Abb. 2 veranschaulicht. Auf der rechten Grafik ist beispielhaft ein Reaktionsraum mit zwei inerten und einer aktiven Reaktionszone dargestellt. Da die Partikeln der unterschiedlich aktiven Schüttungen beispielsweise auf Grund ihrer kugel- oder zylinderartigen Form ineinander greifen, werden diese Bereiche durch die Übergangszonen s_1 und s_2 dargestellt und bei der Modellierung durch eine Rampenfunktion in der Mischaktivität beschrieben. Der inerte Eintritts- und Austrittsbereich dient auch zur Reduzierung des Einflusses von Störungen durch die massiv ausgeführten Flansche. Der eigentliche Messbereich befindet sich dann nur im Katalysatorraum.
Die im hohlen Modulmantel eingelassene spiralförmige Temperiermittelnut ermöglicht die Temperierung durch einen flüssigen Wärmeträger. So kann der Reaktor durch Heizen auf Betriebstemperatur gebracht werden oder bei exothermen Reaktionen gekühlt werden. Der Temperiermittelstrom kann dabei im Gleich- oder Gegenstrom zum Gasgemisch geführt werden. Im Fall einer adiabatischen Reaktionsführung entfällt die Temperierung.

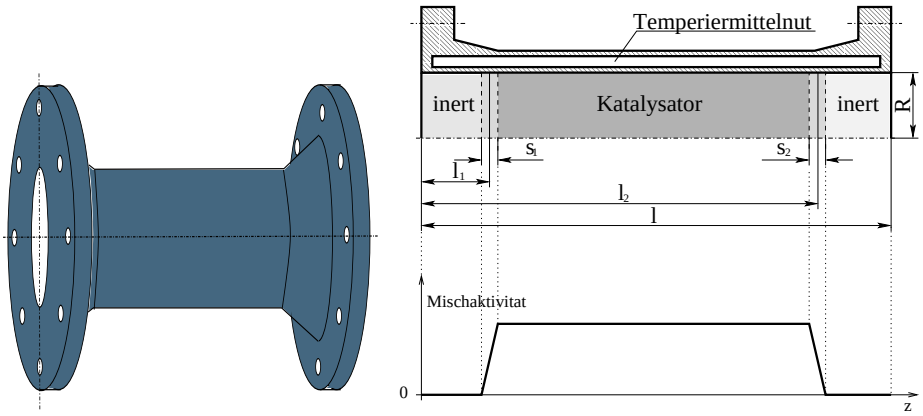


Abbildung 2: Zylindrischer Reaktorschuss

Im zylindrischen Reaktorschuss können Sensoren und Kapillaren zu Temperatur-, Konzentrations- und Druckmessungen eingebracht werden. Die dazu notwendigen Kapillaren werden in Kanälen im Reaktormantel untergebracht und unmittelbar an der Messstelle in die Schüttung eingeführt. Der störende Einfluss auf die Strömung ist somit lediglich auf die Messstelle beschränkt [45, 46].
Zur Modellierung des Reaktionsraumes wird das Modell gemäß Gl. (1) und (2) verwendet. Die Randbedingungen auf der „linken" ($z = 0$) und „rechten" Seite ($z = l$) sind nicht Gegenstand der Moduldefinitionen, sondern werden von den Koppelbedingungen bestimmt, die die einzelnen Module verbinden. Der zylindrische Reaktorschuss benötigt also auf jeder Seite je eine Koppelbedingung. Eine genauere Darstellung der Koppelmodelle folgt in Kapitel 3.2.3. Die Randbedingungen in der Rohrmitte ($r = 0$) und an der Rohrwand ($r = R$) werden entsprechend Gl. (3) modelliert. Letztere stellt somit die Verbindung zur Reaktorwand dar. Auf die Modellierung der Reaktorwand wird in Kapitel 3.2.2 detaillierter eingegangen.

Das **Vermischungsmodul** ist ein konischer Reaktorschuss, der eine Durchmesserveränderung des Reaktoraufbaus in Strömungsrichtung bewirkt und mit einer inerten Schüttung gefüllt ist. Außerdem können durch eine Zuführung am Moduleintritt zusätzliche Stoffe in den Reaktor eingespeist werden. Eine schüttungsumfassende Nut in der inneren Reaktorwand und ein eingepasster Ring sorgen hierbei für eine gleichmäßige Verteilung der eingespeisten Gase. Der Gasgemisch-Massenstrom wird dabei um den zusätzlichen Massenstrom der Zwischeneinspeisung vergrößert. Die Modulform und die Beschreibung der Modulgeometrie werden durch Abb. 3 veranschaulicht.
Zur Modellierung der Mischvorgänge müssen zunächst die eintretenden Wärme- und

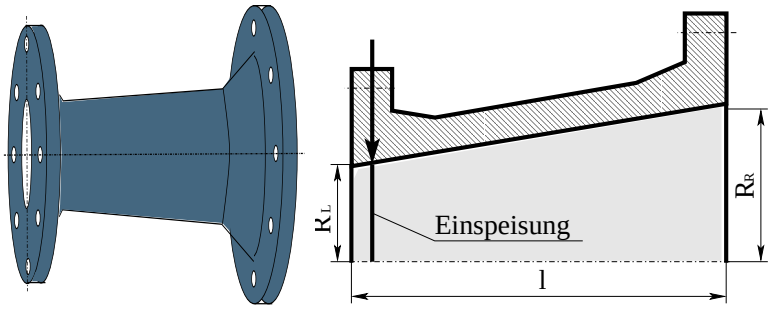


Abbildung 3: Form und Geometrie des Vermischungsschusses

Stoffströme berechnet werden. Dazu dienen die Zustandsgrößen (Temperatur T und Massenbrüche g_i) am Ende des vorangehenden („linken") Moduls (Index e). Die eintretenden Massen- und Energieströme lassen sich unter Annahme einer Kolbenströmung folgendermaßen formulieren:

$$\dot{m}_{i,e} = 2\pi r\ w \int_0^R \rho(T, g_{i,e})\ \ g_{i,e}\ dr\ \ , \tag{37}$$

$$\dot{Q}_e = 2\pi r\ w \int_0^R \rho(T, g_{i,e})\ \ c_p(T, g_{i,e})\ T\ dr\ \ . \tag{38}$$

Es wird angenommen, dass die eintretenden Ströme im Vermischungsschuss mit einem eingespeisten Strom ideal und vollständig vermischt werden. Die austretenden Ströme ergeben sich aus Massen- und Energiebilanzen:

$$\dot{m}_a = \dot{m}_e + \dot{m}_{zu} \tag{39}$$

$$\dot{m}_{i,a} = \dot{m}_{i,e} + \dot{m}_{i,zu} \tag{40}$$

$$\dot{Q}_a = \dot{Q}_e + \dot{Q}_{zu}\ \ . \tag{41}$$

Daraus folgen die Zustandsgrößen (Massenbrüche der Gasgemischkomponenten und Temperatur) für den austretenden Strom:

$$g_{j,a} = \frac{\dot{m}_{i,a}}{\dot{m}_a} \tag{42}$$

$$T_a = \frac{\dot{Q}_a}{\dot{m}_a\ c_p(T_a, g_{i,a})}\ \ . \tag{43}$$

Durch die Temperaturabhängigkeit der Wärmekapazität c_p (Gl. 43) entsteht eine nichtlineare Gleichung in T_a, die eine iterative Lösung mit einem skalaren Newton-Verfahren erfordert.
Die Randbedingungen in der Rohrmitte ($r = 0$) und an der Rohrwand ($r = R$) werden entsprechend Gl. (3) modelliert. Der Vermischungsschuss benötigt auf Grund der

vergleichsweise einfachen Modellierung an den Koppelseiten keine eigenen Randbedingungen. Die Verbindung zu den anliegenden Bauteilen wird durch die einfache Randbedingung $u_L = u_R$ der jeweiligen Nachbarmodule erreicht.

Das **Messmodul** dient zum Einführen von Messfühlern, Kapillarleitungen und Sonden in den Reaktionsraum. Das grundlegende Bauteil ist eine Messzelle, die durch eine Reihe von Spezialbohrungen im Mantel einen gasdichten Zugang ins Innere des Reaktors ermöglicht. Außerdem ist das Messmodul zur Verbindung anderer Reaktorbauteile erforderlich. Aus konstruktiven Gründen muss mindestens eine Messzelle verwendet werden, um eine Flanschverbindung herzustellen. Kommen bei Bedarf mehrere Messzellen zum Einsatz, werden diese durch Zwischenringe verbunden. Das Messmodul ist also ein Messzellenverbund, bestehend aus n_{MZ} Messzellen und $n_{MZ} - 1$ Zwischenringen. Ein typischer Messzellenverbund-Aufbau mit zwei Messzellen und einem Zwischenring

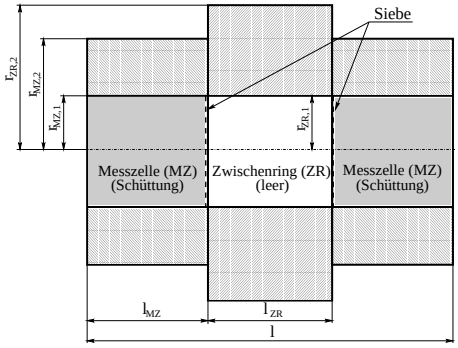


Abbildung 4: Modulgeometrie für den Messzellenverbund

ist in Abb. 4 dargestellt. Alle in einem Messzellenverbund verwendeten Messzellen sowie Zwischenringe haben die gleiche Geometrie. Der Messzellenverbund wird im Allgemeinen mit inerter Schüttung gefüllt. Nach Möglichkeit sollten Füllkörper verwendet werden, die den Katalysatorpartikeln ähnlich sind, um Einlaufstörungen beim Eintritt in die erste Messebene zu minimieren.
Auf Grund dieser Strukturvielfalt sollen zur Modellierung des Messzellenverbundes zwei Ansätze verwendet werden. In einem Fall soll eine *vollständige Vermischung* angenommen, in dem anderen ein *Differentialgleichungssystem* gelöst werden.

Modell 1: *Vollständige Vermischung*
Dieses Modell ist vor allem zur Beschreibung eines Messzellenverbundes mit zwei oder mehreren Messzellen geeignet, insbesondere wenn durch das Einbauen von Trennsieben schüttungsfreie Räume geschaffen worden sind. Hierbei wird von der Annahme ausgegangen, dass die Strömung in der inerten Schüttung zu einem starken Abbau der

Temperatur- und Konzentrationsgradienten in radialer Richtung führt. Das Durchströmen eines mit Sieben begrenzten Leerraumes in der Schüttung (Abb. 4) führt zu einer zusätzlichen Verstärkung des Vermischungseffektes, da in diesem Bereich mit starken Verwirbelungen zu rechnen ist. Die Modellierung des Mischvorganges erfolgt analog zu der des Mischmoduls, mit dem Unterschied, dass in diesem Fall kein zusätzlicher Stoffstrom hinzugefügt wird.

Modell 2: *Lösung als Differentialgleichungssystem*
In diesem Modell kommen die Bilanzgleichungen des quasihomogenen Modells (Gl. 1, 2, 3) zur Anwendung. Eine Katalysatoraktivität ist hierbei nicht gegeben, es finden demnach keine chemischen Reaktionen statt und die Quellterme im Gleichungssystem leisten keinen Beitrag zur Bilanzierung. Auch hier ist auf Grund der radialen Dispersion mit einem Abbau radialer Gradienten zu rechnen. Die Intensität dieses Vorganges ist von den radialen Diffusions- bzw. Dispersionskoeffizienten abhängig. Wird dieses Modell zur Beschreibung eines Messmoduls mit den oben erwähnten schüttungsfreien Zonen verwendet, ist von einem stärkeren Queraustausch als in einer kontinuierlichen Schüttung auszugehen. Dieser Einfluss muss bei einer Studie der Diffusionskoeffizienten beachtet werden.
Die Randbedingungen in axialer Richtung zur Berechnung des Messzellenverbundes werden für beide Modelle durch die Koppelbedingungen festgelegt (Kapitel 3.2.3). Messzellen verfügen über keine Temperierung und werden in der Regel adiabatisch zur Umgebung betrachtet.

Bei einer Reaktordefinition und Modellierung muss sich an letzter Stelle immer ein **Auslassmodul** befinden. Dieses ist ein fiktives Bauteil, das real nicht vorhanden ist und mit Hilfe der Koppelbedingungen für die Definition der „rechten“ Randbedingung für das Differentialgleichungssystem sowie für einen komfortablen Zugang zu den Zustandsgrößen am Reaktorende sorgt.

3.2.2 Temperierungskonzept und Modellierung der Reaktorwand

Die Außenhülle der Module besteht aus massivem Stahl. Das gilt insbesondere für die Verbindungsflansche, die für hohe Drücke ausgelegt worden sind. Reaktionsmodule werden im Falle einer Temperierung beheizt bzw. gekühlt. Dazu dient ein Temperiermittelkreislauf im hohlen Modulmantel. Die Hauptströmungsrichtung verläuft entlang

der Rohrachse, so dass die Temperierung im Gleich- oder Gegenstrom durchgeführt werden kann. Die Temperiermittelnut in der Modulwand ist außerdem mit einer Spiralwindung versehen, die eine kontinuierliche Strömungsverteilung gewährleistet. So können „tote Zonen“ in entlegenen Bereichen der Temperierkanäle vermieden werden. Die Temperiersysteme der einzelnen Module können zu größeren Kreisläufen verbunden werden. Dies kann den Versuchsaufwand gegenüber einer Einzeltemperierung der Schüsse reduzieren.
Die Temperatur innerhalb der Wand wird in radialer Richtung als konstant angenommen. Diese Annahme erscheint sinnvoll angesichts der hohen Wärmeleitfähigkeit von Stahl sowie der effektiven Wärmedämmung des Reaktors durch eine Glaswollschicht. Die Erfahrung hat gezeigt, dass sogar in den Flanschen radiale Temperaturidentität angenommen werden kann. Die hohe Wärmekapazität der massiven Flanschverbindungen sorgt für eine große thermische Trägheit und somit auch für langsame Temperaturänderungen im Metall. Die bereits erwähnte gute Wärmeleitfähigkeit führt folglich zu sehr geringen radialen Temperaturgradienten. Die Wärmedämmung kann als nahezu ideal betrachtet werden.
Zur Modellierung der Reaktorwand wurde diese entlang der Reaktorachse in diskrete Bilanzräume der Länge dz aufgeteilt, wie in Abb. 5 am Beispiel eines gekühlten Reaktormoduls dargestellt ist.

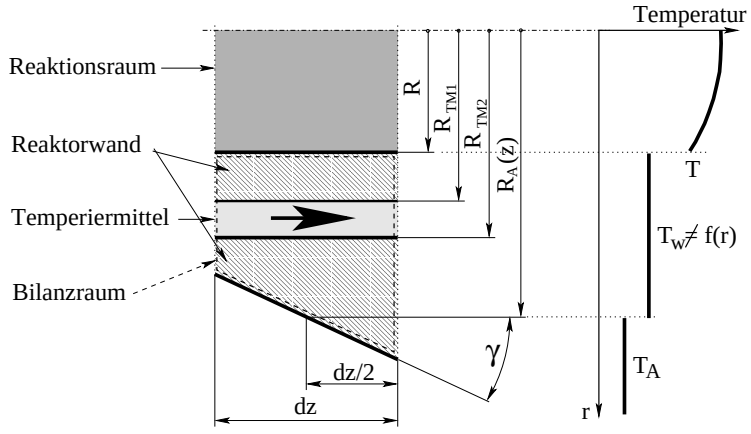


Abbildung 5: Bilanzraum zur Modellierung der Reaktorwand

Auf Grund der konstruktiv bedingten äußeren Formgebung der Reaktormodule (Flanschverbindungen etc.) sind der mittlere äußere Mantelradius R_A der Bilanzierungszelle und der Neigungswinkel der Außenwand γ Funktionen der Längskoordinaten z (Abb. 5). Die temperierten Reaktormodule werden durch einen Temperiermittelstrom beheizt bzw. gekühlt. Dazu dient eine Temperiermittelnut mit den Radien R_{TM1} und R_{TM2} im

hohlen Reaktormantel. Die spiralförmige Struktur der Nut bewirkt eine gleichmäßige Durchströmung und Verteilung der temperierenden Wirkung entlang des Mantels. Im Reaktorinnenraum herrscht die Temperatur T, die Wandtemperatur beträgt T_W. Der Querschnitt der Temperiermittelnut A_{TM}, der Gesamtquerschnitt der Reaktorwand A_W (Metall), die innere Wandfläche zum Reaktionsraum dA_R und die Manteloberfläche außen dA_A werden folgendermaßen definiert:

$$A_{TM} = \pi(R_{TM2}^2 - R_{TM1}^2) \tag{44}$$

$$A_W = \pi(R_A^2 - R^2) - A_{TM} \tag{45}$$

$$dA = 2\pi R\ dz \tag{46}$$

$$dA_A = 2\pi R_A\ \frac{dz}{cos\gamma}\quad . \tag{47}$$

Die instationäre Wärmebilanz des in Abb. 5 dargestellten Bilanzraumes ergibt sich als Summe der grenzüberschreitenden Wärmeströme:

$$\frac{\partial Q}{\partial t} = d\dot{Q}_{WL} + d\dot{Q}_{Kon} + d\dot{Q}_R + d\dot{Q}_A\quad . \tag{48}$$

Die Terme in Gl. (48) werden hierbei folgendermaßen definiert:

1. Wärmeleitung in axialer Richtung in der Wand und im Temperiermittel

$$d\dot{Q}_{WL} = \ ([\frac{\partial T}{\partial z}]_{z+dz/2} - [\frac{\partial T}{\partial z}]_{z-dz/2})\ \ (\lambda_W A_W + \lambda_{TM} A_{TM}) \tag{49}$$

2. Axialer Wärmetransport durch Konvektion des Temperiermittels

$$d\dot{Q}_{Kon} = -(T_{z+dz/2} - T_{z-dz/2})\ (\dot{m}\ c_p)_{TM} \tag{50}$$

3. Wärmeübergang der Reaktionswärme (Reaktionsraum - Wand)

$$d\dot{Q}_R = \alpha_W(T - T_W)\ dA \tag{51}$$

4. Wärmeübergang an der Außenfläche (falls nicht gedämmt)

$$d\dot{Q}_A = \alpha_A(T_A - T_W)\ dA_A \tag{52}$$

5. Wärmespeicherung im Bilanzraum (Wand und Temperiermittel)

$$dQ = T\ [\ (\rho\ c_p)_{TM} A_{TM}\ +\ (\rho\ c_p)_W A_W\ ]\ dz\quad . \tag{53}$$

Die Differenzen in den Gl. (49, 50) werden durch eine Taylor-Entwicklung mit dem Abbruch nach dem zweiten Glied bestimmt. Nach entsprechender Umstellung wird die Bilanzgleichung (48) zu:

$$\begin{aligned}\frac{\partial T}{\partial t}[\ (\rho\ C_p)_{TM} A_{TM}\ +\ (\rho\ C_p)_W A_W\ ]\ &= \\ \frac{\partial^2 T}{\partial z^2}\ (\lambda_W A_W + \lambda_{TM} A_{TM})\ &-\ \frac{\partial T}{\partial z}\ \dot{m}_{TM}\ c_{p,TM} \\ +\ \alpha_W (T - T_W)\ 2\pi R\ &+\ \alpha_A (T_A - T)\ \frac{2\pi R_A}{cos\gamma}\ .\end{aligned} \tag{54}$$

Die Modellierung der Reaktorwand ist für alle Module weitgehend gleich. Unterschiede treten lediglich in der Geometrie auf (zylindrisch/konisch) oder durch die Tatsache, dass nicht alle Module temperiert sind. Die Verbindungen zwischen den Temperiersystemen der einzelnen Module zu größeren Kreisläufen (Abb. 1) muss durch die entsprechenden Verknüpfungen und Abhängigkeiten der Lösungen im differentialalgebraischen Gleichungssystem berücksichtigt werden. So ergibt die Austrittstemperatur des Temperiermittels im vorangegangenen Modul die Eintrittstemperatur für das folgende Modul im Kreislauf und es existiert somit eine Abhängigkeit zwischen den entsprechenden Größen in Gl. (50). Auf Grund der Verbindungsleitungen zwischen den Modulen kann im Allgemeinen von einer verzögerten Weitergabe von Temperaturänderungen durch das Temperiermittel ausgegangen werden. Dieser Einfluss wird bei der Modellierung der Kreisläufe in Abhängigkeit von der Länge der entsprechenden Rohrleitungen bestimmt. Die Erfahrung hat jedoch gezeigt, dass die Strömungsgeschwindigkeit des Temperiermittels in den meisten Fällen so groß gewählt wird, dass die Verzögerungseffekte vernachlässigt werden dürfen.
Das Modell der Reaktorwand ergibt sich aus der Koppelung der einzelnen Modulwand-Modelle. Auch dazu werden Koppelmodelle eingesetzt. Im Gegensatz zur Koppelung der Modul-Innenräume wird hier grundsätzlich immer das gleiche Koppelmodell angewendet, also Identität der Temperatur $T_L = T_R$ und der Ableitung der Temperatur in axialer Richtung $T_{z,L} = T_{z,R}$. Am rechten und linken Rand wird die Randbedingung $T_{zz} = 0$ eingesetzt.

3.2.3 Koppelungsmodelle

Wie bereits erläutert worden ist, müssen zwischen zwei Modulen, in Abhängigkeit von den Moduleigenschaften, Koppelungsmodelle definiert werden, um eine Verbindung mit den gewünschten Bedingungen herzustellen. Jede Koppelbedingung stellt je eine

„lokale“ Randbedingung für eines der beiden zu verbindenden Module dar. Es können also maximal zwei Koppelbedingungen definiert werden. Weiterhin kann eine Koppelbedingung nur definiert werden, wenn das Modul an dieser Koppelungsseite eine Randbedingung benötigt.
Eine Koppelbedingung wird als algebraische Beziehung zwischen zwei Koppelgrößen dargestellt. Dies bedeutet, dass entweder zwei Koppelgrößen (in der Regel von jeder Koppelungsseite eine) gleichgesetzt werden, oder aber eine der Koppelgrößen gleich Null gesetzt wird. Als Koppelgrößen stehen die Zustandsgrößen u auf beiden Koppelseiten zur Verfügung sowie deren erste und zweite Ableitung in axialer Richtung, u_z und u_{zz}. Typische Koppelbedingungen sind die Identität für die Zustandsgrößen und deren Ableitungen:

$$u_L = u_R \ , \tag{55}$$

$$u_{z,L} = u_{z,R} \ . \tag{56}$$

Die Indizes L und R stehen dabei für die linke und rechte Koppelseite. Auch die „rechte“ Randbedingung des Differentialgleichungssystems

$$u_{zz,L} = 0 \tag{57}$$

wird in Form einer der beiden Koppelbedingungen zwischen dem letzten Reaktionsmodul und dem Auslassmodul formuliert. Einige häufig auftretende Koppelmodelle sind in Tabelle 4 zusammengefasst. Die mit (*) gekennzeichneten Modelle sind formal gleich, das jeweils erste ist jedoch vorzuziehen, da ansonsten die obere Bandbreite der Jacobi-Matrix (Kapitel 3.3.5) und dadurch der Rechenaufwand vergrößert werden. Für das Messmodul wird hierbei von der Verwendung des Differentialgleichungssystems ausgegangen.

3.3 Mathematisch-Numerische Aufgabestellungen und Lösungen

Zur einfacheren Darstellung der numerischen Methoden sollen zunächst einige mathematische Notationen eingeführt werden. Die lokalen Zustandsgrößen (Temperatur und Massenbrüche) sollen mit dem Vektor $u(z, r, t)$ der Dimension n_{PDE} bezeichnet werden. Nach der Ortsdiskretisierung ergibt die Menge aller Zustandsgrößen den Lösungsvektor $y(t)$ der Dimension n. Zeitliche Ableitungen werden mit dem Index t gekennzeichnet,

Tabelle 4: Übersicht über einige Koppelmodelle

gekoppelte Module		Koppelbedingungen	
links	rechts	links	rechts
Einlassmodul	Messmodul	–	$u_L = u_R$
Messmodul	zyl. Modul	$u_L = u_R$	$u_{z,L} = u_{z,R}(*)$
Messmodul	zyl. Modul	$u_{z,L} = u_{z,R}$	$u_L = u_R(*)$
Messmodul	Vermischungsmod.	$u_{zz,L} = 0$	–
Vermischungsmod.	Messmodul	–	$u_L = u_R$
Messmodul	Auslassmodul	$u_{zz,L} = 0$	$u_L = u_R$

Ableitungen nach Modellparametern mit dem Index p. Ortsableitungen werden entsprechend der Ortskoordinaten mit dem Index z bzw. r versehen. Die Anzahl der Indizes entspricht dem Grad der Ableitung (die zweite Ableitung erhält je zwei Indizes etc.). Die Faktoren vor den zeitlichen Ableitungen und die Koeffizienten der Diffusions- und Konvektionsterme werden durch die Matrizen B, D und C dargestellt. In mathematischer Notation steht der Begriff *Diffusion* sowohl für Stoff- als auch für Wärmeleitung.

3.3.1 Generierung des Diskretisierungsgitters

Die Annahme einer Rohrsymmetrie bei der Definition des quasihomogenen Modells (Kapitel 2.1) ergibt eine den halben Rohrdurchmesser einnehmende Diskretisierungsebene, die als repräsentativ für den zylindrischen Bilanzierungsraum betrachtet wird (Abb.6). Zur Ortsdiskretisierung der Modellgleichungen im zylindrischen Koordina-

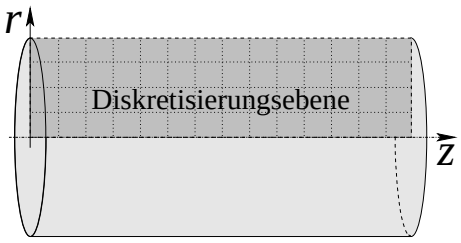


Abbildung 6: Diskretisierungsebene im zylindrischen Reaktorraum

tensystem wird eine Linienmethode verwendet, die ein Diskretisierungsgitter für jedes einzelne Reaktormodul ergibt. Mit Hilfe der im Rahmen der Modellierung beschriebenen Koppelmodelle (Kapitel 3.2.3) wird aus den einzelnen „Teilgittern“ ein großes

Diskretisierungsgitter generiert. In Abb. 7 ist beispielhaft die Koppelung eines Reaktormoduls mit einem Messmodul (DAE-Modell) dargestellt. Die großen hellen Bereiche

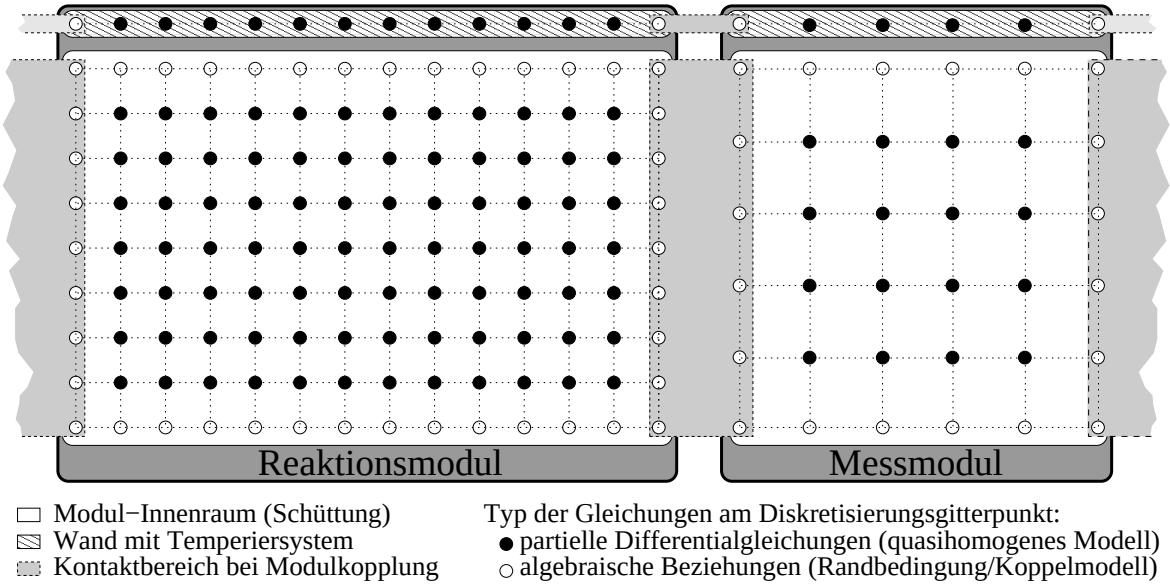


Abbildung 7: Generierung des Diskretisierungsgitters durch Verbindung einzelner Teilgitter (Beispiel der Koppelung Reaktionsmodul-Messmodul)

kennzeichnen den Innenraum der Module mit der Schüttung und den entsprechenden Diskretisierungsgittern. Die länglichen Bereiche mit der Schraffierung am oberen Rand kennzeichnen die Modulwände mit einem eindimensionalen Diskretisierungsgitter. An den inneren Gitterpunkten gelten Differentialgleichungen, die sich durch die jeweilige Modellierung ergeben (volle Kreise in Abb. 7). An den äußeren Gitterpunkten gelten algebraische Beziehungen (Rand- oder Koppelbedingungen, leere Kreise in Abb. 7), an der unteren Gitterreihe etwa die Symmetriebedingung und an der oberen die Randbedingung des homogenen Modells bei $r = R$ (Gl. 3). Die Wärmetransportgleichung $\lambda_r \, \partial T/\partial r = \alpha_w(T_W - T)$ stellt an dieser Stelle die Verbindung zwischen dem Innenraum und der Reaktorwand dar. An den jeweils äußerst links und rechts liegenden Gitterpunkten der Modulgitter sind Koppelmodelle definiert (durch graue Flächen in Abb. 7 zusammenfassend gekennzeichnet), wodurch die einzelnen Modulgitter zu einem gesamten Diskretisierungsgitter verbunden werden. Auf Grund der physikalisch sowie numerisch unterschiedlich anspruchsvollen Modelle weisen benachbarte Modulgitter häufig unterschiedliche Maschendichten auf. Beim Lösen der Koppelmodelle werden die benötigten Zustandsgrößen in diesem Fall durch Interpolation gewonnen. Hierbei muss die Anzahl der Gitterpunkte der jeweiligen Diskretisierungsgitter in axialer

Richtung dem Bedarf der Koppelbedingungen entsprechen. Der Zugriff auf den Wert der Zustandsgröße u benötigt eine Gitterpunktreihe an der entsprechenden Modulseite, die Berechnung der ersten Ableitung u_z bedarf zweier Reihen und die Berechnung der zweiten Ableitung greift auf vier Gitterpunktreihen des entsprechenden Moduls zu.

3.3.2 Ortsdiskretisierung

Die Gleichungen des quasihomogenen Modells Gl. (1,2) erhalten auf Grund der oben genannten Vereinfachungen folgende Darstellung:

$$B\ u_t = (D\ u_z)_z + 1/r\ (rD\ u_r)_r + C\ u_z + R(u) \quad . \tag{58}$$

Zur Approximation der Differentialgleichungen werden finite Differenzen in radialer und axialer Richtung (Abb. 6) verwendet. Für die erste Ableitung in axialer Richtung gilt in der einfachsten Form

$$u_{z,k} \approx \frac{u_{k+1} - u_{k-1}}{2\ \Delta z} \quad . \tag{59}$$

Alternativ soll eine sogenannte *Upwind*-Diskretisierung erster Ordnung

$$u_{z,k} \approx \frac{u_k - u_{k-1}}{\Delta z} \tag{60}$$

erwähnt werden. Upwind-Verfahren werden traditionell für konvektionsdominante Systeme verwendet, bei denen der konvektive Term in Gl. (58) deutlich größer ist als der Diffusionsterm. Systeme dieser Art neigen zu numerischen Oszillationen; oft kann durch den stabilisierenden Effekt von Upwind-Verfahren hierbei Abhilfe geschaffen werden. Dabei muss jedoch beachtet werden, dass dieser Effekt durch *versteckte Diffusion* erreicht wird, wodurch die Genauigkeit der Lösung vermindert wird. Eine Taylor-Entwicklung der zentralen Differenz (Gl. 59) sowie der Upwind-Diskretisierung (Gl. 60) bei Abbruch nach dem dritten Glied

$$u_{z,k} \approx u' + 1/6\ (\Delta z)^2\ u''' + \ldots \qquad \text{(zentrale Differenzen)} \tag{61}$$

$$u_{z,k} \approx u' + \mathbf{1/2\ \Delta z\ u''} + 1/6\ (\Delta z)^2\ u''' + \ldots \qquad \text{(Upwind)} \tag{62}$$

verdeutlicht diesen Sachverhalt. Der Unterschied besteht in dem zusätzlichen Term $1/2\ \Delta z\ u''$ in der Upwind-Diskretisierung und stellt mit einer zweiten Ableitung die versteckte Diffusion dar. Dieser Beitrag wird somit unbemerkt auf den Diffusionsterm in Gl. (58) „aufgeschlagen“.

Der Konvektionsterm wird in der Praxis vorzugsweise mit gewichteten zentralen Differenzen diskretisiert. So gilt am Gitterpunkt k

$$u_{z,k} = \frac{\frac{\Delta z_l}{\Delta z_r}(u_{k+1} - u_k) + \frac{\Delta z_r}{\Delta z_l}(u_k - u_{k-1})}{\Delta z_l + \Delta z_r} \tag{63}$$

mit den beidseitigen Gitterabständen $\Delta z_l = z_k - z_{k-1}$ (links) und $\Delta z_r = z_{k+1} - z_k$ (rechts). Dabei wird die z-Koordinate als waagerecht und mit dem Ursprung auf der linken Seite angenommen. Die Gewichtungen erlauben auch die Verwendung nichtäquidistanter Rechengitter. Bei äquidistantem Gitter ($\Delta z_l = \Delta z_r$) entspricht die gewichtete Diskretisierung der einfachen Form von Gl. (59).
Zur Berechnung der Diffusionsterme wird eine spezielle Approximation durchgeführt [55, 63]. So ergibt sich allgemein in Richtung einer Raumkoordinate ξ mit einem Diffusionskoeffizienten D an dem Gitterknoten k

$$\xi^{-c}\frac{\partial}{\partial \xi}(\xi^c D_i \frac{\partial u_i}{\partial \xi})|_{\xi=\xi_k} \approx \frac{c+1}{\xi_{k+1/2}^{c+1} - \xi_{k-1/2}^{c+1}} \tag{64}$$

$$(\xi_{k+1/2}^c D_{i,k+1/2}\frac{u_{i,k+1} - u_{i,k}}{\xi_{k+1} - \xi_k} - \xi_{k-1/2}^c D_{i,k-1/2}\frac{u_{i,k} - u_{i,k-1}}{\xi_k - \xi_{k-1}}). \tag{65}$$

Die Indizes $k-1/2$ und $k+1/2$ bezeichnen dabei die Intervallmitten auf beiden Seiten des betrachteten Gitterknotens k in der Raumrichtung ξ, wie in Abb. 8 dargestellt. Für den Exponenten c wird in axialer Richtung ($\xi = z$) der Wert $c = 0$ verwendet,

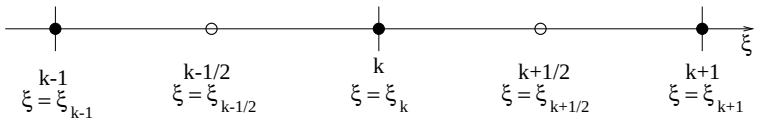


Abbildung 8: Diskretisierungsgitter in Richtung der Raumkoordinaten ξ

da diese Raumachse in kartesischen Koordinaten dargestellt wird, in radialer Richtung ($\xi = r$) dagegen der Wert $c = 1$ für zylindrische Koordinaten.
Die Diskretisierung der Modellgleichungen führt in der Regel zu einem gemischten System aus differentiellen und algebraischen Gleichungen (DAE-System: engl. differential algebraic equation). Die Anzahl der Zustandsgrößen (n_{PDE}) multipliziert mit der Anzahl der Gitterpunkte ($n_z \times n_r$, Abb. 10) ergibt die Dimension des Gleichungssystems n.

3.3.3 Lösung des DAE-Systems

Die rechte Seite des Gleichungssystems soll hier mit f, der Lösungsvektor durch y mit einer geeigneten Anordnung aller lokalen Zustandsgrößen bezeichnet werden. Nach der

Ortsdiskretisierung ergibt sich das System (58) unter Beachtung der Abhängigkeiten von t und y zu

$$B(t, y(t))\ y_t(t) = f(t, y(t)) \quad . \tag{66}$$

Differentialgleichungen dieser Art sind in der Regel *steif*. Die älteste Definition hierfür stammt von CURTISS/HIRSCHFELDER [48]: „*Steife Gleichungen sind Gleichungen, zu deren Lösung bestimmte implizite Methoden (...) besser geeignet sind, normalerweise überragend besser, als explizite*“. Bei DEUFLHARD [27] ist zu lesen: „*Differentialgleichungen, zu deren Beschreibung* f_y (Jacobi-Matrix) *wichtig ist, heißen „steife“ Differentialgleichungen*“.

Zur Lösung des vorliegenden nichtlinearen differentiell-algebraischen Gleichungssystems ist somit ein implizites Verfahren, d.h. die Verwendung der Jacobi-Matrix erforderlich. Ein geeigneter Algorithmus ist z.B. in der LIMEX-Software [30, 57, 43, 53, 55, 58, 59, 60, 34] implementiert. Dieses Programm basiert auf einem linear impliziten Eulerverfahren mit Extrapolation und ist mit lokaler Fehlerkontrolle sowie einer Schrittweitenregelung ausgestattet [33, 65]. Im Folgenden soll ein kurzer Überblick über den Algorithmus gegeben werden.

Die Jacobi-Matrix f_y wird im Zusammenhang mit der Zeitdiskretisierung häufig mit A bezeichnet. Die linear-implizite Euler-Diskretisierung ergibt

$$[B(t, y_k) - hA](y_{k+1} - y_k) = h\ f(t_k, y_k) \tag{67}$$

mit einer Näherung für die Jacobi-Matrix des Residuums

$$A \approx \left.\frac{\partial(f - By_t)}{\partial y}\right|_{t=t_l} \quad . \tag{68}$$

Die Matrix B ist bei der hier vorliegenden Problemklasse diagonal und nur wenig abhängig von y_k, daher soll im Folgenden zur Vereinfachung B durch die Einheitsmatrix I ersetzt werden:

$$[I - hA](y_{k+1} - y_k) = h\ f(t_k, y_k) \tag{69}$$

mit der entsprechenden Jacobi-Matrix

$$A \approx \left.\frac{\partial f}{\partial y}\right|_{t=t_l} \quad , \tag{70}$$

wobei t_l den Anfang des aktuellen Integrationsintervalls bezeichnet, an dem die Jacobi-Matrix berechnet wird. Auf die spezifischen Eigenschaften und die Berechnung der Jacobi-Matrix wird in Kapitel 3.3.4 genauer eingegangen.

Es lässt sich theoretisch zeigen, dass wirkungsvolle Verfahren auch erhalten werden,

wenn die Matrix A nicht identisch mit der Jacobi-Matrix ist. Dies kann vorteilhaft genutzt werden, indem betragsmäßig geringe, von Null unterschiedliche Einträge in der Jacobi-Matrix vernachlässigt werden („*dynamic sparsing*“) [56] (Setzt man alle Elemente in A gleich Null, erhält man das explizite Euler-Verfahren). Auf diese Weise kann häufig eine Verminderung der Rechenzeit erreicht werden, während die Matrix „gut genug“ bleibt, um das vorteilhafte Konvergenzverhalten des Verfahrens zu erhalten.
Der Extrapolationsprozess beginnt beim ersten Integrationsschritt mit einer vorgegebenen Schrittweite H. Die Lösung ergibt die erste Approximation $T_{1,1}$ für $y(t_l + H)$. Die Bezeichnung T steht dabei (aus historischen Gründen) für Trapezregel. Wiederholte Intervallverkleinerung $h_j = H/j$ bei Verwendung der harmonischen Reihe $j =$

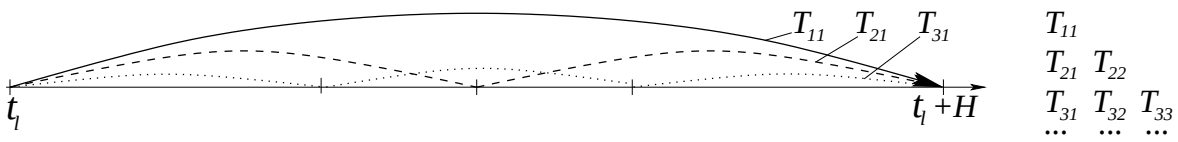


Abbildung 9: Extrapolationsschritte (links), Approximationstableau (rechts)

$1, 2, 3, ..., j_{max}$ führt zu genaueren Approximationen $T_{j,1}$ (Abb. 9, links). Die rekursive Extrapolationsvorschrift

$$T_{j,k} = T_{j,k-1} + \frac{T_{j,k-1} - T_{j-1,k-1}}{j/(j-k+1) - 1}, k = 2, ..., j \tag{71}$$

führt anschließend mit geringem zusätzlichen Aufwand zu Approximationen höherer Ordnung (Abb. 9, rechts). Zur Fehlerschätzung dient die Differenz der Approximationen $\|T_{j,j} - T_{j,j-1}\|$ [31]. Basierend auf dieser Fehlerschätzung und der erzielten Ordnung im vorangegangenen Integrationsschritt wird die Schrittweite für den folgenden Schritt H bestimmt. Der zu Grunde liegende Algorithmus eines Integrationsschrittes lautet somit wie folgt:

$t_l, y_0 = y(t_l),\ H$ vorgegeben
berechne Jacobi-Matrix A bei $t = t_l$
do $j = 1, \ldots, j_{max}$
    $h = H/j$

$(I - hA)(y_1 - y_0) = hf(y_0)$
do $k = 1, \ldots, j-1$
$(I - hA)(y_{k+1} - y_k) = hf(y_k)$
enddo
$T_{j,1} = y_j$
if $j > 1$ **then**
berechne $T_{j,j}$
Konvergenz-Monitor: weiter, beenden oder wiederholen
endif
enddo
$y(t_l + H) = T_{j,j}$

Hierbei handelt es sich um ein *Einschrittverfahren*, weil Informationen im aktuellen Schritt lediglich aus dem vorangegangenen Schritt gewonnen werden. Es könnte auch als ein Runge-Kutta-Verfahren mit variabler Ordnung interpretiert werden [35, 36, 38, 54, 61]. Ein wesentlicher Vorteil (im Gegensatz zu Mehrschrittverfahren) besteht in der Möglichkeit, nach jedem Integrationsschritt in die Problemdefinition einzugreifen und sie ggf. zu verändern; eine Anforderung, die sich z.B. durch dynamische Fahrweise einer Reaktorstruktur ergeben kann.

3.3.4 Strukturen der Jacobi-Matrix des DAE-Systems

Die Jacobi-Matrix des DAE-Systems A repräsentiert die Abhängigkeit der rechten Seite des Systems f von der Lösung y und ist eine $n \times n$-Matrix, wobei n die Dimension des Gleichungssystems ist. Zunächst soll hier die vereinfachte Form der Jacobi-Matrix Gl. (70) betrachtet werden. Ein Element $a_{i,j}$ (i-te Zeile und j-te Spalte) der Jacobi-Matrix entspricht somit der Ableitung

$$a_{i,j} = \frac{\partial f_i}{\partial y_j} \quad , i = 1, .., n, \;\; j = 1, .., n \quad . \tag{72}$$

Ist ein Element $a_{i,j}$ ungleich Null, so ist die rechte Seite f_i eine Funktion der Lösung y_j. Die Elemente $\partial f_i / \partial y_i$ liegen definitionsgemäß auf der Hauptdiagonalen der Matrix. Diese Einträge sind in der Regel ungleich Null, da die i-te Lösung in den meisten Fällen in der i-ten Gleichung selbst vorhanden ist. In der Zeile i können sich auch Seiteneinträge durch Abhängigkeiten von anderen Lösungen y_j befinden.
Einige der häufig vorkommenden Strukturen der Jacobi-Matrix sollen hier genauer diskutiert werden. Hierzu sei die Modellierung eines Reaktors gewählt, der aus je einem

Einlass-, Reaktions- und Auslassmodul besteht, in horizontaler Lage, mit dem Einlass auf der linken Seite. Die Module werden durch ein- oder beidseitig formulierte Koppelbedingungen verbunden. Durch die Koppelbedingungen werden auch die „linke“ und „rechte“ Randbedingung des Differentialgleichungssystems (Gl. 3) definiert.
Das entsprechende Diskretisierungsgitter in Abb. 10 ist zu Gunsten einer übersicht-

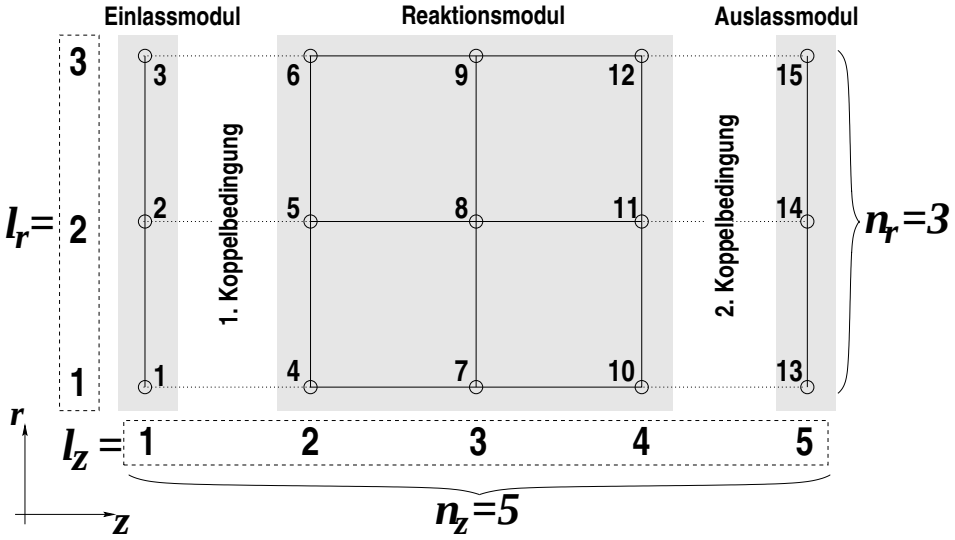


Abbildung 10: Vereinfachtes Diskretisierungsgitter

licheren Darstellung stark reduziert worden. Das Gitter hat die Dimensionen $n_z = 5$ in axialer und $n_r = 3$ in radialer Richtung und somit $n_z \times n_r = 15$ Gitterpunkte. Die entsprechenden Laufvariablen an den Koordinatenachsen sind dabei l_z und l_r. Die Reihenfolge der Punkte bei der Berechnung ist der Nummerierung zu entnehmen.
Jedes Modul wird durch ein eigenes Teilgitter repräsentiert, die in Abb. 10 durch grau hinterlegte Felder gekennzeichnet sind. Gemäß der in Kapitel 3.2 beschriebenen Modellierung werden das Einlass- und Auslassmodul mit je einer vertikalen Punktreihe und das mittige Reaktionsmodul durch ein zweidimensionales Teilgitter dargestellt. Jedes Modul ergibt somit ein Teilsystem. Die in Kapitel 3.2 beschriebenen Koppelbedingungen vereinen die einzelnen Teilsysteme zu einem großen Gleichungssystem.
Die beschriebene Diskretisierung ergibt eine Jacobi-Matrix mit der Struktur, wie sie in Abb. 11 symbolisch dargestellt ist. Jedes Nicht-Null-Element der Matrix ist durch ein kleines volles Viereck dargestellt. Jede Zeile (durch gestrichelte Linien dargestellt) entspricht einer Gleichung, jede Spalte einer Lösungkomponente. In dem Beispiel wird angenommen, dass an jedem Gitterpunkt vier Zustandsgrößen existieren ($n_{PDE} = 4$). Somit geben je vier Zeilen bzw. Spalten die Gleichungen bzw. Lösungen an jeweils

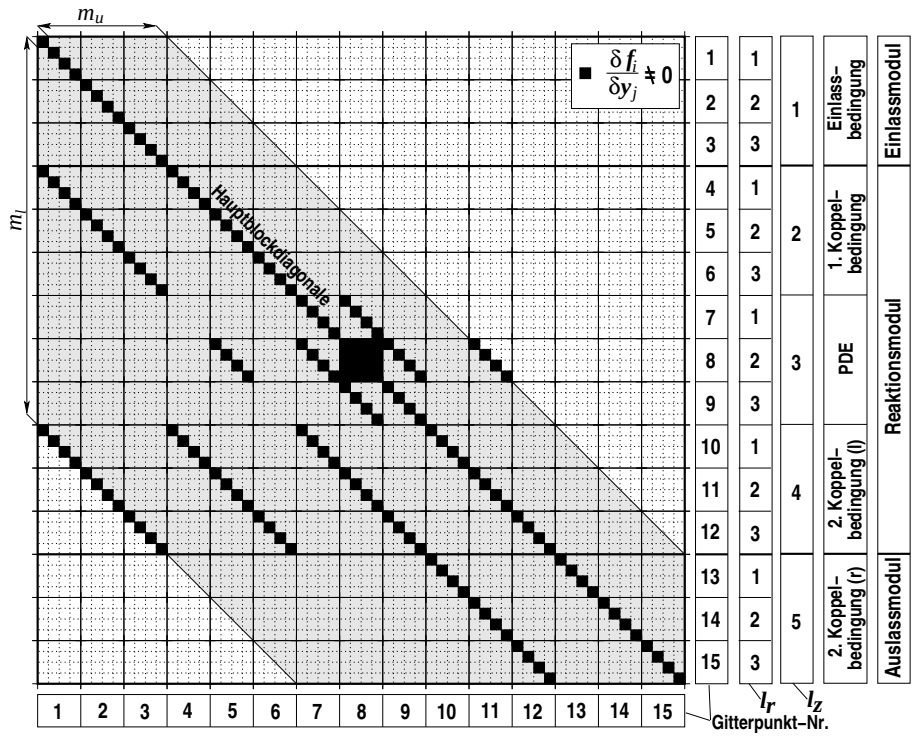


Abbildung 11: Typische Strukturen der Jacobi-Matrix bei der Modellierung des Kombinationsreaktors mit einem Reaktionsmodul

einem Gitterpunkt wieder. Die Nummerierung der Gitterpunkte wie auch der axialen und radialen Positionen l_z entspricht der im Diskretisierungsgitter in Abb. 10.
Die ersten 12 Zeilen in der Jacobi-Matrix ergeben sich aus der Diskretisierung des Einlassmoduls. Dies entspricht den ersten drei Gitterpunkten ($l_z = 1,\ l_r = 1, ..., 3$). Hier werden die Bedingungen am Eintritt definiert. Dabei handelt es sich in der Regel um das Festlegen der Zustandsgrößen ($u = u_0$). Dabei hängt die i-te Gleichung ausschließlich von der Komponente i selbst ab. Elemente der Jacobi-Matrix fallen somit nur auf der Hauptdiagonalen an.
Die folgenden 36 Zeilen der Jacobi-Matrix geben die Diskretisierung des Reaktionsmoduls wieder. Das entspricht neun mittig gelegenen Gitterpunkten (Nr. 4-12, $l_z = 2, 3, 4,\ l_r = 1, 2, 3$). Die erste Gitterpunkt-Reihe ($l_z = 2$) wird durch die erste Koppelbedingung belegt. Dabei wird die Identität der Lösungen an der Kontaktfläche der Module gefordert ($u_L = u_R$). Die Lösungen an den Gitterpunkten Nr. 4, 5 und 6 erhalten somit die Werte der Lösungen an den Punkten Nr. 1, 2 und 3. Diese Abhängigkeit äußert sich durch den Eintrag auf der linken Seite der Hauptdiagonalen in Abb. 11.
Gitterpunkt Nr. 7 ($l_z = 3,\ l_r = 1$) erfüllt die Randbedingung an der Rohrachse (Ro-

tationssymmetrie, $\partial u/\partial r = 0$, Gl. (3)). Die radialen Ableitungen werden dabei unter Verwendung der Zustandsgrößen an den Gitterpunkten Nr. 7 und 8 berechnet. Dieser Zusammenhang ergibt den Seiteneintrag für Gitterpunkt Nr. 7 auf der rechten Seite der Hauptdiagonalen.
Die Struktur der Matrix-Zeilen für Gitterpunkt Nr. 8 ($l_z = 3,\ l_r = 2$) ergibt sich durch die Diskretisierung der rechten Seiten des Differentialgleichungssystems des quasihomogenen Modells, entsprechend Gl. (1, 2). Die Abhängigkeit der Reaktionskinetik von allen lokalen Zustandsgrößen (Temperatur und Konzentrationen) führt zu dem vollen Viereck der Größe 4×4 auf der Hauptdiagonalen. Die beidseitig anliegenden Nebendiagonal-Einträge ergeben sich aus den radialen Diffusionstermen (für konstante Diffusionskoeffizienten D). Die zweiten Ableitungen in Richtung des Rohrradius werden mit Hilfe der Zustandsgrößen an den Punkten Nr. 7, 8 und 9 bestimmt. Analog dazu werden in den zweiten Ableitungen in axialer Richtung die Werte der Punkte Nr. 5, 8 und 11 verwendet, was beidseitig zu den äußeren Einträgen in den vier Zeilen für Punkt Nr. 8 führt. Hierbei handelt es sich um eine typische 5-Punkt-Stern-Diskretisierung, da alle Nachbarpunkte des Gitterpunktes Nr. 8 betroffen sind.
Gitterpunkt Nr. 9 ($l_z = 3,\ l_r = 3$) erfüllt die Randbedingung an der Rohrwand (Wärmetransportgleichung, Stoffundurchlässigkeit $\partial u/\partial r = 0$, Gl. (3)). Die radialen Ableitungen werden dabei unter Verwendung der Zustandsgrößen an den Gitterpunkten Nr. 8 und 9 berechnet. Dieser Zusammenhang führt zum Seiteneintrag für Gitterpunkt Nr. 9 auf der linken Seite der Hauptdiagonalen. Die letzte Gitterpunkt-Reihe des Reaktionsmoduls ($l_z = 4$) wird durch die linke Seite der zweiten Koppelbedingung belegt. Dabei gilt an dieser Stelle die rechte Randbedingung des differential-algebraischen Gleichungssystems (keine axiale Wärmeleitung und Dispersion, $\partial u/\partial z = 0$, Gl. (3)). Aus Gründen der Rechenstabilität wird hier an Stelle der ersten häufig die zweite Ableitung verwendet. Diese, nach links orientierte Ableitung, wird unter Verwendung der Werte an drei weiteren Gitterpunkten berechnet. Das führt zu den drei Seiteneinträgen auf der linken Seite der Hauptdiagonalen für alle Zeilen der Gitterpunkte Nr. 10, 11 und 12 in Abb. 11. An den Gitterpunkten des Auslassmoduls Nr. 13, 14 und 15 ($l_z = 5$) wird die rechte Seite der zweiten Koppelbedingung berechnet, wobei Stetigkeit der Funktionen in axialer Richtung gefordert wird ($u_l = u_r$). Dabei wird auf die Werte der Gitterknoten Nr. 10, 11 und 12 zugegriffen, was die entsprechenden Seiteneinträge auf der linken Seite der Hauptdiagonalen ergibt.
Die Seiteneinträge der Jacobi-Matrix mit der größten Entfernung von der Hauptdiagonalen bestimmen die Bandbreiten der Matrix, die in Abb. 11 durch ein grau hinterlegtes Feld gekennzeichnet sind. Die untere Bandbreite m_l ist die Entfernung des äußersten

Eintrages auf der linken Seite von der Hauptdiagonalen. Analog dazu ist die obere Bandbreite m_u definiert. Für das vorliegende Beispiel ergibt sich die untere Bandbreite durch die linke Ableitung der zweiten Koppelbedingung an den Gitterpunkten Nr. 10, 11 und 12. Dabei sind, wie bereits festgestellt, Lösungen an drei Gitterpunkten auf der linken Seite betroffen. Der Abstand der äußeren Einträge auf der linken Seite der Hauptdiagonalen ergibt somit eine untere Bandbreite von $m_l = 3 \times n_r \times n_{PDE} - 1 = 35$; die Hauptdiagonale selbst wird hierbei nicht mitgezählt. Analog dazu berechnet sich die obere Bandbreite als Folge der 5-Punkt-Stern-Diskretisierung an Punkt Nr. 8. Aus einem Hauptdiagonalen-Abstand von einem Gitterpunkt auf der rechten Seite folgt: $m_u = 1 \times n_r \times n_{PDE} - 1 = 11$.
Die Berücksichtigung des in den bisherigen Betrachtungen ausgelassenen zeitabhängigen Terms $B(t, y)$ in Gl. (66) führte in Kapitel 3.3.3 zur Definition der Jacobi-Matrix entsprechend Gl. (68). Bei der vorliegenden Modellierung ist die Größe $B(t, z, r)$ lediglich von lokalen Zustandsgrößen abhängig (z.B. Dichte und spezifische Wärmekapazität des Gasgemisches). Diese Abhängigkeiten schlagen sich nur auf der Hauptblockdiagonalen nieder und haben somit keinen Einfluss auf die Struktur der Jacobi-Matrix.

3.3.5 Berechnung der Jacobi-Matrix des DAE-Systems

Die Jacobi-Matrix wird häufig mittels finiter Differenzen approximiert, meistens durch einseitige numerische Differentiation, gemäß Gl. (70) oder Gl. (72). Durch ein systematisches Auslenken der Lösungen y_j kann mit den entsprechenden Systemantworten der rechten Seiten f_i eine Approximation der Jacobi-Matrix berechnet werden. Einschließlich der Berechnung der unveränderten Lösung erfordert dies $n + 1$ f-Auswertungen (bei einer Systemdimension von n). Dieses Vorgehen ist daher zeitaufwändig und wird als *Vollmodus*-Verfahren bezeichnet.
Deutlich effektiver ist das *Bandmodus*-Verfahren. Dabei nutzt man die häufig auftretende Bandstruktur der Jacobi-Matrix. Die Bandstruktur ist im vorangegangenen Kapitel für die im Rahmen dieser Arbeit diskutierten Anwendungen hergeleitet worden. Hierbei müssen lediglich die Matrixelemente innerhalb des Bandes berechnet werden. Der Rechenaufwand kann nun beträchtlich reduziert werden, weil mehrere Lösungen simultan ausgelenkt werden können. Die vergleichsweise schmale Bandstruktur hat nämlich zur Folge, dass in der Regel mehrere rechte Seiten existieren, deren lokale räumliche Abhängigkeiten völlig getrennt voneinander sind. Die entsprechenden Elemente der Jacobi-Matrix können somit simultan bei einer Berechnung gewonnen werden. Dies

ist in Abb. 12 schematisch illustriert. Die Spalten (a), (b) und (c) der Matrix können

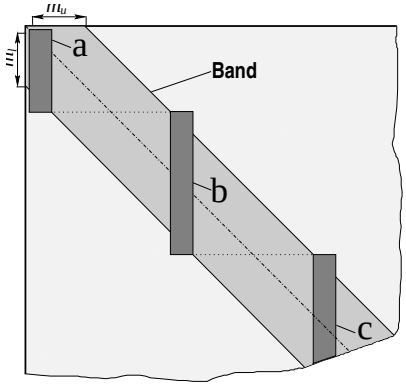


Abbildung 12: Berechnung der Jacobi-Matrix im Bandmodus

simultan ausgelenkt werden, weil sie räumlich ausreichend weit voneinander entfernt liegen. Die Einflussbereiche sind durch die Ränder der Bandstruktur (hellgraues Feld) begrenzt.
Modellierungen in der Strömungs- und Reaktionstechnik führen nicht immer zu bandstrukturierten Jacobi-Matrizen. So können z.B. sehr weit außen liegende Seiteneinträge in der Matrix die Struktur völlig verändern. In Abb. 13 ist die Struktur einer

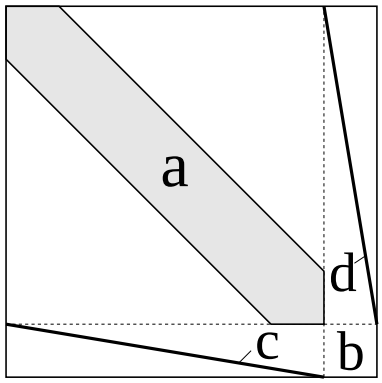


Abbildung 13: Jacobi-Matrix mit Seiteneinträgen

Jacobi-Matrix dargestellt, wie sie durch die Modellierung der erweiterten Brinkman-Gleichung (Kapitel 5.3) mit einem längenabhängigen Druckverlust entsteht. Hierbei wird die Bandbreite durch die Seiteneinträge (c) und (d) fast über die gesamte Jacobi-Matrix ausgedehnt (Bandmodus $\approx$ Vollmodus). Die Rechenzeiten bei der Lösung im Bandmodus nehmen signifikant zu, da auch die Bereiche zwischen dem zentralen Band (a) und den Seiteneinträgen (c) und (d) in der Matrix berücksichtigt werden müssen.

Die effiziente Berechnung einer Jacobi-Matrix dieser Art erfordert eine besondere Herangehensweise. Im Prinzip handelt es sich dabei, wie im Bandmodus, um simultane Auslenkung mit Minimierung der Zahl der Auswertungen; hierzu wurde ein existierender Algorithmus verwendet [24]. Dazu muss zunächst das *Pattern* (Muster) der Matrix bestimmt werden. Ein Pattern ist eine Liste aller Nicht-Null-Elemente der Jacobi-Matrix und kann im Idealfall analytisch aus Kenntnis des Modells und der Diskretisierung erstellt werden (siehe Beispiel in Kapitel 3.3.4). Alternativ kann das Pattern durch numerische Differentiation ermittelt werden. Dabei werden nach einer Berechnung im Vollmodus die Nicht-Null-Elemente der Matrix ermittelt, die somit das Pattern der Jacobi-Matrix ergeben.

3.3.6 Sensitivitätsanalyse

Um die Abhängigkeiten bezüglich ausgewählter Modellparameter deutlich zu machen, kann Gl. (66) in der Form

$$B(y;p)\ y_t(p) = f(y;p) \tag{73}$$

geschrieben werden. Unter dem Begriff *Sensitivität* wird im Allgemeinen der Einfluss von Veränderungen („Störungen“) im Parametervektor p auf den Lösungsvektor y verstanden. Die *absolute* Sensitivität der i-ten Lösung bezüglich des j-ten Parameters wird durch den Differentialquotienten

$$s_{ij} = \frac{\partial y_i}{\partial p_j} \tag{74}$$

ausgedrückt. Sowohl die Modellparameter als auch die Lösungen haben (in der Regel unterschiedliche) physikalische Einheiten. Außerdem können sich die Zahlenwerte in sehr unterschiedlichen Größenordnungen bewegen. Um eine Vergleichbarkeit der Sensitivitäten zu erreichen, müssen diese in Relation zu den Beträgen der Parameter und Lösungswerte gestellt werden. Man spricht von *normierten* oder *relativen* Sensitivitäten:

$$s_{ij} = \frac{\partial y_i}{\partial p_j}\ \frac{|p_j|}{|y_i|} \quad . \tag{75}$$

Damit die Normierung auch dann sinnvolle Ergebnisse liefern kann, wenn Parameter oder Lösungen sehr kleine Werte annehmen, werden für y und p *Thresholdwerte* (Schwellenwerte, Index *trsh*) definiert. Ein Thresholdwert übernimmt die Funktion der

entsprechenden Normierungsgröße, wenn diese den definierten Schwellenwert unterschreitet. Die relative Sensitivität ist somit definiert als

$$s_{ij} = \frac{\partial y_i}{\partial p_j} \frac{\max(\ |p_j|,\ p_{trsh})}{\max(\ |y_i|,\ y_{trsh})} \quad . \tag{76}$$

Die Werte s_{ij} sind Elemente des Sensitivitätsvektors s_j für den Parameter p_j. Diese Sensitivitätsvektoren für n_p Parameter $p_1, ..., p_{n_p}$ ergeben die Spalten der Sensitivitätsmatrix S mit der Dimension $n \times n_p$.
Die Sensitivität gilt nur in einem recht begrenzten Bereich in der unmittelbaren Umgebung des durch p bzw. y bestimmten Zustandes. Eine Sensitivitätsberechnung ist somit nur für jeweils einen „Betriebszustand“ repräsentativ. Sensitivitäten können auf unterschiedliche Art bestimmt werden, worauf im Folgenden genauer eingegangen werden soll. Die Unterschiede zeigen sich insbesondere in der Effizienz der Berechnungsmethoden.

3.3.7 Externe numerische Differentiation

Die einfachste, aber vergleichsweise rechenzeitintensive Form der Sensitivitätsberechnung ist die sog. *externe numerische Differentiation*, analog zur Berechnung der Jacobi-Matrix des DAE-Systems in Kapitel 3.3.5. Hierbei werden nach einer vorangegangenen Lösung des Modells $y' = f(y; p)$ wiederum Lösungen zu ausgelenkten Parameterwerten $p_j + \Delta p_j$ bestimmt. Die absolute Sensitivität kann als Approximation durch einen Differenzenquotienten

$$s_{ij} \approx \frac{y_i(p + \Delta p)_j - y_i(p_j)}{\Delta p_j} \tag{77}$$

bestimmt werden. Hierbei ist die Parameterperturbation

$$\Delta p = \max(\ |p|,\ p_{trsh}\ )\ pert \tag{78}$$

durch den Betrag des Parameterwertes, einen Perturbationsfaktor *pert* sowie den Thresholdwert p_{trsh} definiert. Die Parameterperturbation Δp ist entscheidend für die Qualität der Sensitivitätsapproximation. In der Praxis hat sich bei einer Modellgenauigkeit $RTOL$ der Wert

$$\Delta p \approx \sqrt{RTOL} \tag{79}$$

bewährt. Dabei handelt es sich um einen Kompromiss zwischen Approximationsfehler ($\partial y/\partial p \rightarrow \Delta y/\Delta p$) und Rundungsfehler (Auslöschung führender Ziffern bei Subtraktion).

Für große Δp-Werte liefert diese Vorgehensweise nur ungenaue Resultate, für kleine Δp ist das Verfahren zunehmend rechenzeitintensiv, da die erforderliche Toleranz der Modellberechnung proportional zu Δp ist, Gl. (79). Abhilfe konnte hierbei die Sensitivitätsberechnung im sog. *Slave-Modus* schaffen. Dieses Verfahren führt zu ausreichender Genauigkeit bei vergleichsweise großen Toleranzen und somit vertretbaren Rechenzeiten. Die erforderliche Genauigkeit der Sensitivitätsbestimmung wird durch ein ausreichend kleines Δp erreicht. Um die Toleranzanforderungen dennoch gering zu halten, müssen störende Einflüsse der Modellberechnung möglichst vermieden werden. Daher wird die Schrittweitensteuerung (Kapitel 3.3.3) zur Bestimmung des Zeitgitters bei der Integration lediglich bei der ersten Modellberechnung verwendet. Das hierbei generierte Zeitgitter wird im Folgenden bei allen Modellberechnungen mit den ausgelenkten Parameterwerten wiederverwendet, d.h. die adaptive Schrittweitensteuerung wird dann ausgeschaltet. Der dadurch verursachte und erlaubte Integrationsfehler ist auf Grund des kleinen Δp ähnlich dem bei der Berechnung von $y(p)$. Bei der Differenzbildung $y(p) - y(p + \Delta p)$ wird daher ein Teil des numerischen Fehlers ausgelöscht. Bei unterschiedlichen Zeitgittern tritt dieser Effekt dagegen im Allgemeinen nicht auf. Vergleichbar genaue Approximationen könnten dann lediglich durch überproportional hohe Ansprüche an den Integrationsfehler erzeugt werden.

3.3.8 Interne numerische Differentiation

Bei dieser Methode wird zunächst das DAE-Systems diskretisiert, anschließend erfolgt eine totale Differentiation nach p. Das totale Differential der LIMEX-Diskretisierung in Gl. (69) für den Zeitschritt k (ohne Berücksichtigung von B zur Vereinfachung der Notation)

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}p}\left[(I - hA)\Delta y_k = hf(y_k)\right] \tag{80}$$

ergibt

$$h\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}p}A\Delta y_k + (I - hA)\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}p}\Delta y_k = \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}p}hf(y_k) \quad . \tag{81}$$

Es zeigt sich, dass die Vernachlässigung des (rechenzeitintensiven) ersten Summanden nicht zur Verringerung der Stabilität führt, da die Steifheit des Systems durch die Jacobi-Matrix im Term $(I - hA)$ ausreichend berücksichtigt wird [61]:

$$(I - hA)\Delta S_k = h\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}p}f(y; p) \quad . \tag{82}$$

Nach der Lösung dieses Gleichungssystems ergeben sich die Sensitivitäten zu

$$\Delta S_k = \frac{f(y + \delta y; p + \Delta p) - f(y; p)}{\Delta p} \quad . \tag{83}$$

Die beschriebene *Differentiation der Diskretisierung* (Abb. 14, a) stellt eine im Vergleich zur externen Differentiation effektivere Methode zur Berechnung der Sensitivi-

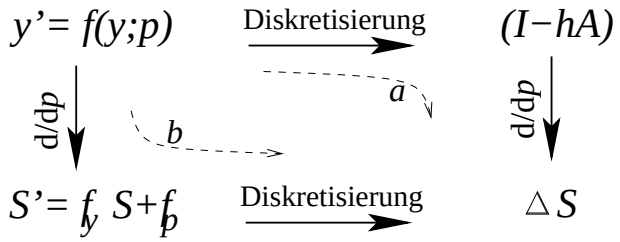


Abbildung 14: Berechnungswege für die Sensitivität ΔS

täten dar. Eine andere Methode geht durch die Lösung der Variationsgleichung den umgekehrten Weg und beruht auf dem Prinzip der *Diskretisierung der Differentiation* (Abb. 14, b). Aus Gründen der Vollständigkeit soll auch dieser Weg im Folgenden eingehender betrachtet werden.

3.3.9 Lösung der Variationsgleichung

Die Variationsgleichung ergibt sich durch das totale Differential des Systems $y' = f(y; p)$ der Dimension n nach einem Modellparameter p:

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}p}[y' = f(y; p)] \rightarrow \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}p}y' = \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}p}f(y; p) \rightarrow y'_p = f_y y_p + f_p \quad , \tag{84}$$

wobei die tiefgestellten Indizes y und p die entsprechenden partiellen Ableitungen bezeichnen. Daraus ergibt sich mit der Definition $S = \partial y/\partial p$ in Gl. (74)

$$S' = f_y S + f_p \quad . \tag{85}$$

Das resultierende System erfordert $(n_p + 1)$-faches Lösen von Systemen der Form

$$\begin{pmatrix} y' \\ s'_1 \\ \vdots \\ s'_{n_p} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} f \\ f_y s_1 + f_{p_1} \\ \vdots \\ f_y s_{n_p} + f_{p_{n_p}} \end{pmatrix} \tag{86}$$

und kann durch die Substitution $z' = g(z)$ als ein großes gekoppeltes Gleichungssystem aufgefasst werden mit $z = (y, s_1, ..., s_{n_p})^T$ und der Dimension $n + n_p n$. Der in LIMEX implementierte Algorithmus liefert die Diskretisierung

$$(I - h\tilde{A})\Delta z_k = -hg(z_k) \tag{87}$$

mit der Jacobi-Matrix

$$\tilde{A} = g_z = \frac{\partial}{\partial z}\begin{pmatrix} f \\ g_1 \\ \vdots \\ g_{n_p} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} f_y & 0 & \dots & 0 \\ g_{1y} & g_{1s_1} & \cdots & g_{1s_{n_p}} \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ g_{n_p y} & g_{n_p s_1} & \cdots & g_{n_p s_{n_p}} \end{pmatrix} \tag{88}$$

und $g_i = f_y s_i + f_p$. Hierbei sind nur die Elemente f_y, g_{iy} und g_{is_i} ungleich Null. Die Matrix $\tilde{A}$ erhält damit die Struktur

$$\tilde{A} = \begin{pmatrix} f_y & 0 & \dots & 0 \\ g_{1y} & f_y & \dots & 0 \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ g_{n_p y} & 0 & \dots & f_y \end{pmatrix} \tag{89}$$

mit Nicht-Null-Blöcken nur auf der Hauptdiagonalen und in der ersten Spalte. Diese besondere Struktur kann vorteilhaft ausgenutzt werden. Darüber hinaus hat sich die Vernachlässigung der g_{iy}-Elemente der ersten Spalte bewährt, da die Steifigkeit des Systems in den f_y-Blöcken enthalten ist (Kapitel 3.3.3). Dies ergibt die Matrix

$$A = \begin{pmatrix} f_y & 0 & \dots & 0 \\ 0 & f_y & \dots & 0 \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ 0 & 0 & \dots & f_y \end{pmatrix} \tag{90}$$

mit einer blockdiagonalen Struktur. Das wiederholt auftretende Blockelement f_y muss lediglich einmal bestimmt werden, was zu einer deutlichen Verringerung des Aufwandes bei der Berechnung führt. Die Rücksubstitution des Systems Gl. (87) mit der vereinfachten Jacobi-Matrix A ergibt

$$(I - hA)\Delta y_k = -hf(y_k) \tag{91}$$

$$\vdots$$

$$(I - hA)\Delta s_{i,k} = -h(f_y s_{i,k} + f_{p_i}) \ , \ i = 1, .., n_p \ . \tag{92}$$

Die Lösung des großen Gleichungssystems (87) der Dimension $n(n_p + 1)$ ist also auf die Lösung von $n_p + 1$ Gleichungssystemen der Dimension n reduziert worden. In beiden Fällen erfolgt die Lösung durch LU-Zerlegung mit anschließender Vorwärts-Rückwärtssubstitution [41]. Da der Aufwand superlinear mit der Systemdimension wächst (n^3 bei voller Matrix), ist das Lösen mehrerer kleinerer Gleichungssysteme wesentlich effektiver als die eines großen Systems. Weiterhin besitzen die kleineren Systeme die gleiche Matrix f_y sowie die gleiche LU-Zerlegung. Die n_p-fache Wiederverwendung der Jacobi-Matrix und der LU-Zerlegung zur Berechnung der Sensitivitäten führt vor allem bei größerer Parameterzahl zu einem nur mäßigen Anwachsen der Rechenzeiten. Für weitere Einzelheiten muss hier auf die Fachliteratur [51, 52] verwiesen werden.

3.3.10 Analyseverfahren für die Sensitivitätsmatrix

Durch eine Analyse der Sensitivitätsmatrix können wichtige Hinweise auf die Eignung der gewählten Parameter zur Identifizierung durch ein Parameterschätzverfahren gewonnen werden. Dabei wird insbesondere auf die Sensitivität einzelner Parameter und deren gegenseitige lineare Abhängigkeit geachtet.
Parameter mit geringer oder gar keiner Sensitivität sind nicht schätzbar. In der entsprechenden Spalte der Sensitivitätsmatrix stehen in diesem Fall Werte gleich oder nahe Null. Bei linearen Abhängigkeiten beeinflussen die Parameter in vergleichbarer Weise die Lösung und führen somit zu nahezu identischen Spalten in der Sensitivitätsmatrix (eine Spalte ist eine Linearkombination von anderen). Die entsprechenden Parameter sind dann nicht gemeinsam schätzbar. In beiden Fällen ist die Matrix S *singulär* bzw. aus numerischer Sicht *„fast“ singulär*. Im Folgenden sollen einige zum Erkennen von Singularitäten der Sensitivitätsmatrix und zur Beurteilung der Schätzbarkeit von Modellparametern geeignete mathematische Werkzeuge vorgestellt werden. Darauf folgt eine kurze Beschreibung der Berechnung von *Spaltennormen*, der *Konditionszahl* und der *Subkondition* sowie die sich daraus ergebenden Konsequenzen für die Sensitivitätsmatrix und Modellparameter.
Zur Berechnung der *Spaltennormen* wird hier die gewichtete Euklidische Norm (auch RMS- oder gewichtete l_2-Norm genannt) verwendet. Die Norm der j-ten Spalte s_j der Sensitivitätsmatrix S lautet somit

$$\|s_j\| = \sqrt{\frac{1}{m}\sum_{i=1}^{m} s_{ij}^2} \quad . \tag{93}$$

Fast-Singularitäten können an Spaltennormen nahe Null (nicht sensitive Parameter) erkannt werden. Um lineare Abhängigkeiten zu erkennen, müssen weitere Untersuchungen durchgeführt werden.
Mit dem Begriff *Singulärwertzerlegung* (singular value decomposition SVD) [22] einer $m \times n$-Matrix S wird eine Faktorisierung der Form

$$S = U\Sigma V^T \tag{94}$$

bezeichnet, wobei U eine orthogonale $m \times m$-Matrix, V eine orthogonale $n \times n$-Matrix und Σ eine $m \times n$-Diagonalmatrix ist mit $\sigma_{ij} = 0$ für $i \neq j$ und $\sigma_{jj} = \sigma_j \geq 0$. Es kann gezeigt werden, dass Matrizen U und V existieren, so dass $\sigma_1 \geq \sigma_2 \geq ... \geq \sigma_n$ ist. Die Werte σ_j werden als *Singulärwerte* der Matrix S bezeichnet.
Die *Konditionszahl* κ der Matrix S ist das Verhältnis des größten zum kleinsten Singulärwert:

$$\kappa(S) = \frac{\sigma_1}{\sigma_n} \quad . \tag{95}$$

Die Konditionszahl [72] der Sensitivitätsmatrix S gilt als ein Maß für die Schätzbarkeit (Identifizierbarkeit) des Parametervektors p, wobei sich die Werte der Konditionszahl im Bereich von $\kappa(S) \geq 1$ bewegen. Mit steigender Konditionszahl sinkt die (gemeinsame) Schätzbarkeit der gewählten Modellparameter. Eine Matrix mit „sehr großer“ Konditionszahl wird als *fast singulär* bezeichnet.
Die Konditionszahl hängt sowohl von der Anzahl der zu schätzenden Parameter als auch von deren Eigenschaften ab. Die Konditionszahl einer Teilmatrix der Sensitivitätsmatrix $S(p^*)$ für eine kleinere Zahl von Modellparametern ($n_p^* \leq n_p$) wird somit immer kleiner sein, als die Konditionszahl der ursprünglichen Matrix $S(p)$.
Ein systematisches Vorgehen mit einer schrittweisen Steigerung von n_p^* um jeweils einen Parameter, wobei n_p^* die Werte von 1 bis n_p durchläuft, führt zu Zusammenhängen, wie sie in Abb. 15 dargestellt sind. Die Kurven **a**, **b**, und **c** stellen dabei die Konditionszahlen in Abhängigkeit von der Parameterzahl dar, wobei diese in unterschiedlicher Reihenfolge zur Berechnung der Kondition hinzugezogen worden sind. Auf Grund der unterschiedlichen Schätzbarkeit der Parameter trägt das Hinzuziehen eines jeden Parameters zu einem für die betrachtete Parameterfolge spezifischen Ansteigen der Konditionszahl bei. Die Konditionszahl ist für $n_p = 1$, gemäß Gl. (95), immer gleich Eins. Alle Kurven haben daher einen linken Grenzwert 1, entsprechend ergibt sich als rechter Grenzwert immer die gleiche Konditionszahl κ_{n_p}. Die Reihenfolge der Parameter spielt also nur für den Verlauf der Konditionskurven zwischen diesen beiden Grenzfällen eine Rolle, wie durch die drei Kurvenverläufe **a**, **b**, und **c** (Abb.15) dargestellt. Der Verlauf mit den kleinsten Konditionswerten (a) stellt somit die günstigste

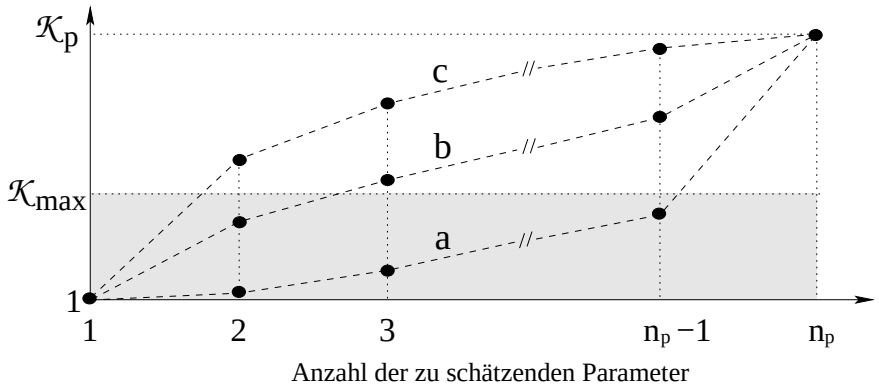


Abbildung 15: Konditionszahl als Funktion der Parameteranzahl bei unterschiedlichen Parameteranordnungen

Parameter-Anordnung dar, da bei Berücksichtigung eines zulässigen Maximalwertes κ_{max} der größte Teil der Konditionskurve unter dieser Grenze liegt. Die ersten $n_p - 1$ der Konditionskurve **a** zugeordneten Parameter gelten unter diesen Umständen als am besten identifizierbar. Bei der zu Konditionsverlauf **b** zugehörigen Parameterfolge träfe dies für lediglich zwei Parameter zu, bei **c** nur für einen. Als Grenzwert für die Konditionszahl hat sich $\kappa_{max} \approx 1000$ als sinnvoll erwiesen [62].
Die *QR-Zerlegung* [22] einer nicht singulären $m \times n$-Matrix S ergibt

$$S = QR \quad , \tag{96}$$

wobei Q eine orthogonale Matrix und R eine obere Dreiecksmatrix mit den Diagonalelementen $r_j := r_{jj}$ ist. Durch eine geeignete Umformung können die Diagonalelemente bei der Zerlegung in der Form $r_1 \geq r_2 \geq ... \geq r_n$ angeordnet werden.

Die *Subkondition sc* der Matrix S ist das Verhältnis des größten zum kleinsten Diagonalelement [28]:

$$sc = \frac{r_1}{r_n} \quad . \tag{97}$$

Die Subkondition sc hat ähnliche Eigenschaften wie die Konditionszahl κ. Zwischen der Konditionszahl κ und der Subkondition sc besteht die Relation

$$sc \leq \kappa \quad . \tag{98}$$

Jedem Parameter kann ein eigener Subkonditionswert $sc_j = r_1/r_j$ zugeordnet werden. Die oben erwähnte Umsortierung der Diagonalelemente ergibt eine Anordnung der betrachteten Parameter nach zunehmender Subkondition. Die so entstehende Parameterfolge kann als Einstufung für deren Schätzbarkeit angesehen werden, da diese

mit steigender Subkondition abnimmt. Der Vorteil der Bestimmung der Subkondition gegenüber der Kondition besteht somit im geringeren Rechenaufwand sowie der automatischen Anordnung der Parameter.

3.3.11 Parameterschätzung, Gauß-Newton-Verfahren

Bei der Parameterschätzung handelt es sich in der Regel um die Anpassung eines theoretisch begründeten Modells an experimentell gewonnene Messwerte. Die Aufgabe besteht in der Minimierung eines gewichteten Residuums:

$$F(p) = [(y_1 - y_1^{exp})/y_1^w, ..., (y_m - y_m^{exp})/y_m^w)]^T \quad . \tag{99}$$

Die Formulierung des Minimierungsproblems als nichtlineares Gaußsches Ausgleichsproblem (Fehlerquadratsumme) führt zu

$$\|F(p)\|_2^2 = F^T(p)F(p) = \min \quad , \tag{100}$$

wobei $\|\cdot\|$ die *Euklidische Norm* (2-Norm) ist und $F(p)$ das Residuum [22, 28], d.h.

$$F(p) = Ap - b \quad . \tag{101}$$

Hierbei ist b der Vektor der technischen Messwerte (Dimension m) und p der Parametervektor (Dimension n_p). A ist die Matrix des linearen Ausgleichsproblems. Die Aufgabe bei der Lösung des linearen Ausgleichsproblems besteht in der Minimierung des Residuums $\|Ap - b\|$. Eine anschauliche geometrische Erläuterung für den Fall $m = 2$ und $n_p = 1$ ist in Abb. 16 dargestellt (siehe auch DEUFLHARD [28]). Gesucht

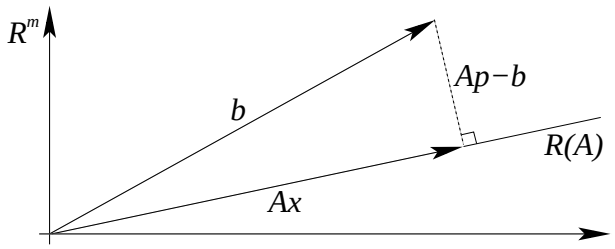


Abbildung 16: Projektion von b auf Ax im Bildraum für $m = 2$ und $n = 1$

wird der Punkt Ax im Bildraum $R(A)$, der den kleinsten Abstand zum gegebenen Punkt b (Messwert) hat. Offensichtlich ist, dass die Differenz $Ax - b$ rechtwinklig zum Unterraum $R(A)$ sein muss, damit der Abstand $\|Ax - b\|$ minimal ist. Ax ist somit die orthogonale Projektion von b auf den Unterraum $R(A)$.
Der Winkel zwischen b und Ap ergibt sich durch die Qualität der Messwerte und der Modellierung. Ist der Winkel klein, so finden sich Störungen von b nahezu unverändert in der orthogonalen Projektion wieder. Andererseits äußert sich eine kleine Störung von b in großen relativen Schwankungen der Projektion, wenn beide fast senkrecht zueinander sind. Je kleiner der Winkel, um so besser ist die *Kondition* des linearen Ausgleichsproblems (vgl. Kap. 3.3.10); um so eindeutiger sind dann auch die Parameter bei einer Schätzung bestimmbar. Für die hier diskutierten linearen Ausgleichsprobleme wird eine „gute“ Kompatibilität von Modell und Messwerten vorausgesetzt mit vergleichsweise geringen Residuen (engl. *low residual problems*).
Die in der Realität auftretenden Problemstellungen sind jedoch in der Regel alles andere als linear. Die daraus resultierenden *nichtlinearen* Ausgleichsprobleme können aber durch geeignete Verfahren in eine Reihe linearer Ausgleichsprobleme zerlegt und sukzessiv gelöst werden. Im Rahmen dieser Arbeit kommt bei der Parameterschätzung das *Gauß-Newton-Verfahren* (GN-Verfahren) zur Anwendung. Hinreichende Bedingungen für ein lokales Minimum p^* des nichtlinearen Ausgleichsproblems

$$g(p) = \|F(p)\|_2^2 = \min \tag{102}$$

sind $g'(p^*) = 0$ und $g''(p^*)$ positiv definit. Hierbei ist $g'(p) = 2F'(p)^T F(p)$, wobei der Faktor $1/2$ unerheblich ist und somit vernachlässigt wird. Es muss also das System

$$G(p) = F'(p)^T F(p) = 0 \tag{103}$$

gelöst werden. Dies ist möglich durch die Anwendung eines Newton-Verfahrens mit der Iterationsvorschrift (Newton-Iteration)

$$G'(p^k)\Delta p^k = -G(p^k)\ ,\ k = 0, 1, 2, ...\ \ , \tag{104}$$

die Jacobi-Matrix $G'(p)$ ergibt sich hierbei durch Differenzierung von Gl. (103) zu

$$G'(p) = F'(p)^T F'(p) + F''(p)^T F(p)\ \ . \tag{105}$$

Der größte rechentechnische Aufwand ergibt sich bei der Berechnung des Tensors $F''(p)$. Unter der oben getroffenen Annahme, dass Modell und Daten nahezu kompatibel (gut

übereinstimmend) sind, folgt

$$F(p^*) \approx 0 \tag{106}$$

in der Nähe der Lösung. Eine leitende Idee des Gauß-Newton-Verfahrens besteht darin, den Term $F''(p)^T F(p)$ grundsätzlich wegzulassen. Aus Gl. (104) ergibt sich somit die Iterationsvorschrift

$$F'(p^k)^T F'(p^k)\Delta p^k = -F'(p^k)^T F(p) \quad . \tag{107}$$

Dies sind die Normalgleichungen des linearen Ausgleichsproblems

$$\|F'(p^k)\Delta p + F(p^k)\|_2^2 = \min \quad . \tag{108}$$

Die Lösung ergibt sich als

$$\Delta p^k = -F'(p^k)^+ F(p) \ , \ p^{k+1} = p^k + \Delta p^k \tag{109}$$

mit der *Pseudoinversen* [28]

$$F^+ = (F^T F)^{-1} F^T \quad . \tag{110}$$

Die numerische Lösung des ursprünglichen nichtlinearen Gaußschen Ausgleichsproblems wird dadurch als eine Folge von linearen Ausgleichsproblemen formuliert. Realisiert wird die Lösung jedoch nicht durch Lösung der Normalgleichungen (108), da dabei die Kondition quadriert wird, sondern durch ein QR-Verfahren mit Subkonditionsbestimmung (orthogonales, „konditionserhaltendes“ Verfahren).
Das primäre Konvergenzkriterium des GN-Verfahrens ist an die Parameter-Korrektur Δp gebunden. Die Attraktivität des GN-Verfahrens besteht in der Möglichkeit, dass die Konvergenzgeschwindigkeit in der Nähe der Lösung p^* durch

$$\|p^{k+1} - p^*\| \leq c \ \|p^k - p^*\|^2, \ c < 1 \tag{111}$$

abgeschätzt werden kann. Das GN-Verfahren konvergiert also „quadratisch“ (z.B $\Delta p^k = \ldots, 10^{-2}, 10^{-4}, 10^{-8}, \ldots$) in Lösungsnähe [28]. Im Allgemeinen ist das beschriebene Verfahren somit *lokal konvergent* und daher auf relativ „gute“ Startwerte für die Parameter p angewiesen. Um den Konvergenzbereich zu erweitern, wird bei der Berechnung von p^{k+1} eine Dämpfungsstrategie

$$p^{k+1} = p^k + \lambda^k \Delta p^k \tag{112}$$

mit dem Dämpfungsfaktor λ angewendet. Der Vektor Δp ist hiermit lediglich richtungsweisend, seine Länge (Schrittweite) jedoch wird durch den Dämpfungsfaktor bestimmt.

Auf diese Weise kann auch eine Schrittweitensteuerung realisiert werden. Das Kriterium für die Dämpfungsstrategie ist der *natürliche Monotonietest* [28]

$$\|\overline{\Delta p}^{\,k+1}\| < \|\Delta p^k\| \quad . \tag{113}$$

Hierbei sind Δp^k die *gewöhnliche* und $\overline{\Delta p}^{\,k+1}$ die *vereinfachte Gauß-Newton-Korrektur*. Die linearen Gleichungen zur Berechnung der Korrekturen lauten

$$\Delta p^k = -F'^{+}(p^k)F(p^k) \tag{114}$$

$$\overline{\Delta p}^{\,k+1} = -F'^{+}(p^k)F(p^{k+1}) \tag{115}$$

bei einem vorgewählten Dämpfungsfaktor λ. Der erste Wert λ_0 muss willkürlich gewählt werden (bewährt: $\lambda_0 = 10^{-4}$). Erfüllen die beiden Korrekturen aus Gl. (114, 115) den natürlichen Monotonietest Gl. (113), kann der Dämpfungsfaktor sukzessive erhöht werden (bis $\lambda_{max} = 1$). Anderenfalls wird versucht, durch Verringerung des Dämpfungsfaktors Konvergenz zu erreichen. Der Mehraufwand zur Berechnung von $\bar{\Delta} p^{k+1}$ besteht in einer zusätzlichen Vorwärts-Rückwärtssubstitution bei gegebener QR-Zerlegung von F'. Die Werte für den Dämpfungsfaktor λ werden aus theoretisch fundierten Ansätzen nach *Deuflhard* [28] gewonnen.
Der Hauptaufwand bei der Lösung eines Ausgleichsproblems stellt im vorliegenden Fall die Berechnung der Jacobi-Matrix $F'(p)$ dar. Diese enthält die Ableitungen von F nach dem Parametervektor p und ist somit mit der Sensitivitätsmatrix aus Gl. (74) identisch:

$$S = \frac{\partial F}{\partial p} \quad \text{bzw.} \quad S = \frac{\partial y}{\partial p} \quad . \tag{116}$$

Bei der äußerst rechenzeitintensiven Parameterschätzung bietet sich hierzu die Verwendung eines der in Kapitel 3.3.10 dargestellten Verfahren zur Sensitivitätsberechnung an. So kann die Sensitivitätsmatrix durch interne numerische Differentiation sehr effizient berechnet werden. Diese Rechenzeitvorteile sind in Abb. 17 in Abhängigkeit von der Anzahl der geschätzten Modellparameter dargestellt. Die erforderliche Zeit für die Parameterschätzungen ist dabei auf die Rechenzeit einer „klassischen“ Schätzung mit externer numerischer Differentiation und einem geschätzten Parameter bezogen. Die Verwendung interner numerischer Differentiation ergibt bei einem einzigen Parameter noch keinen Vorteil, es ist sogar ein geringer Mehraufwand zu erkennen. Bei gleichzeitiger Schätzung mehrerer Modellparameter wird aber der Vorteil der internen numerischen Differentiation immer offensichtlicher.
Die Vernachlässigung des Tensors bei der Lösung des nichtlinearen Problems in Gl. (104) bedingt, dass Modell und Messdaten weitgehend kompatibel sein müssen. Dies veran-

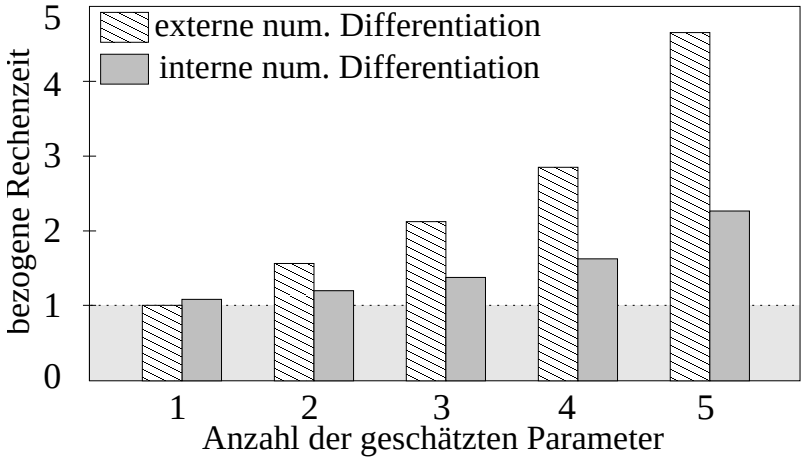


Abbildung 17: Bezogene Rechenzeit der Parameterschätzung in Abhängigkeit von der Parameterzahl und dem Verfahren für die Sensitivitätsberechnung

schaulicht auch die geometrische Bedeutung der Kondition eines linearen Ausgleichsproblems (Abb. 16). Anderenfalls zeigt sich dieser Zusammenhang in der Praxis durch schlechtes Konvergenzverhalten. Unzulängliche Kompatibilität kann dabei auf inadäquater Modellierung oder fehlerbehafteten (z.B. „verrauschten“) Messwerten beruhen. Inkompatibilität kann unter Umständen drastische Auswirkungen auf das Konvergenzverhalten haben, obwohl die Messwerte aus ingenieurstechnischer Sicht „gut genug“ erscheinen. Dieses kann zunächst natürlich in der Subjektivität des Betrachters liegen. Eine große Rolle spielt jedoch auch, ob das Problem prinzipiell gut gestellt ist. So nimmt die Konvergenz bei der Schätzung der Wärmetransportparameter in Kapitel 5 mit abnehmenden Gradienten und realen Messwerten drastisch ab, während die Parameter bei idealen künstlichen Messwerten gut anpassbar sind. Doch schon eine leichte Störung dieser idealen Messwerte macht Schätzungen äußerst schwierig. Bereits solche geringen Störungen haben demnach einen großen Einfluss, insbesondere bei den kaum ausgeprägten Temperaturprofilen.

3.4 Das Softwarepaket MoreSeePack

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit entstand das Softwarepaket MoreSeePack (**Mo**dular **Re**actor **Se**nsitivity and **E**stimation **Pack**age). Die bei der Programmentwicklung zu Grunde liegende Modellierung der einzelnen Reaktormodule sowie die ma-

thematischen Methoden sind bereits detailliert dargestellt worden. Das Softwarepaket dient zur Simulation der thermischen und chemischen Vorgänge des Reaktorbetriebes, für Sensitivitätsanalysen und zur Schätzung der im Modell enthaltenen Parameter. Diese Informationen können zur Ermittlung von geeigneten Reaktorstrukturen genutzt werden (s. Kapitel 4) sowie zur Entwicklung von Strategien für die Positionierung der Messfühler in der Katalysatorschüttung (s. Kapitel 6.6) und nicht zuletzt auch zur Versuchsplanung [9, 10, 11, 18, 25, 66].
Eine der maßgeblichen Zielsetzungen bei der Softwareentwicklung war eine möglichst einfache Bedienung und Problemdefinition (Modellbeschreibung). So sind Programmteile, die unmittelbar die Problemdefinition betreffen, vom restlichen Code getrennt. Dies führte zu einer Programmstruktur, wie sie in Abb. 18 in vereinfachter Form dargestellt ist. Zur leichteren Anwendung ist die Software in einen Basisteil und einen Benutzerbereich aufgeteilt („vertikale Trennung“). Der Benutzerbereich definiert den Bereich, der zur Modellbeschreibung, Kontrolle und Visualisierung unmittelbar zugänglich ist. Diese konsequente Trennung vereinfacht Handhabung und Übersicht. Der Benutzerbereich besteht weiterhin aus einer Bedienungsebene und einer Problembeschreibungsebene (Definitionsdateien, Funktionen). Analog dazu kann auch das Rumpfprogramm in ein überlagertes Hauptprogramm und einen untergeordneten numerischen Teil aufgeteilt werden („horizontale Trennung“).
Zur interaktiven Bedienung verfügt die beschriebene Software außer einer einfachen befehlszeilenorientierten Eingabemöglichkeit (mit einer Gnuplot- bzw. Postscript-Grafik) auch über eine grafische Benutzeroberfläche (GUI, *graphical user interface*). Die GUI-Oberfläche ist mit Hilfe der Matlab-Programmierumgebung realisiert worden. Die Kommunikation zwischen dem GUI und dem Treiber des Rumpfprogramms wurde als „lose“ Verbindung mit Hilfe von Kommunikationsdateien realisiert (Abb. 18), um eine größtmögliche Unabhängigkeit des numerischen Programmteiles vom GUI zu erreichen. Der Treiber und alle untergeordneten Teile der Software sind in der Programmiersprache Fortran implementiert worden. Die Modellbeschreibung wird durch die Definition der Modellparameter in Definitionsdateien sowie durch das Einbinden von anwendungsspezifischen Funktionen in die Softwareumgebung eingebracht. Eine detaillierte Übersicht über die Programmstruktur wird in Anhang B gegeben.

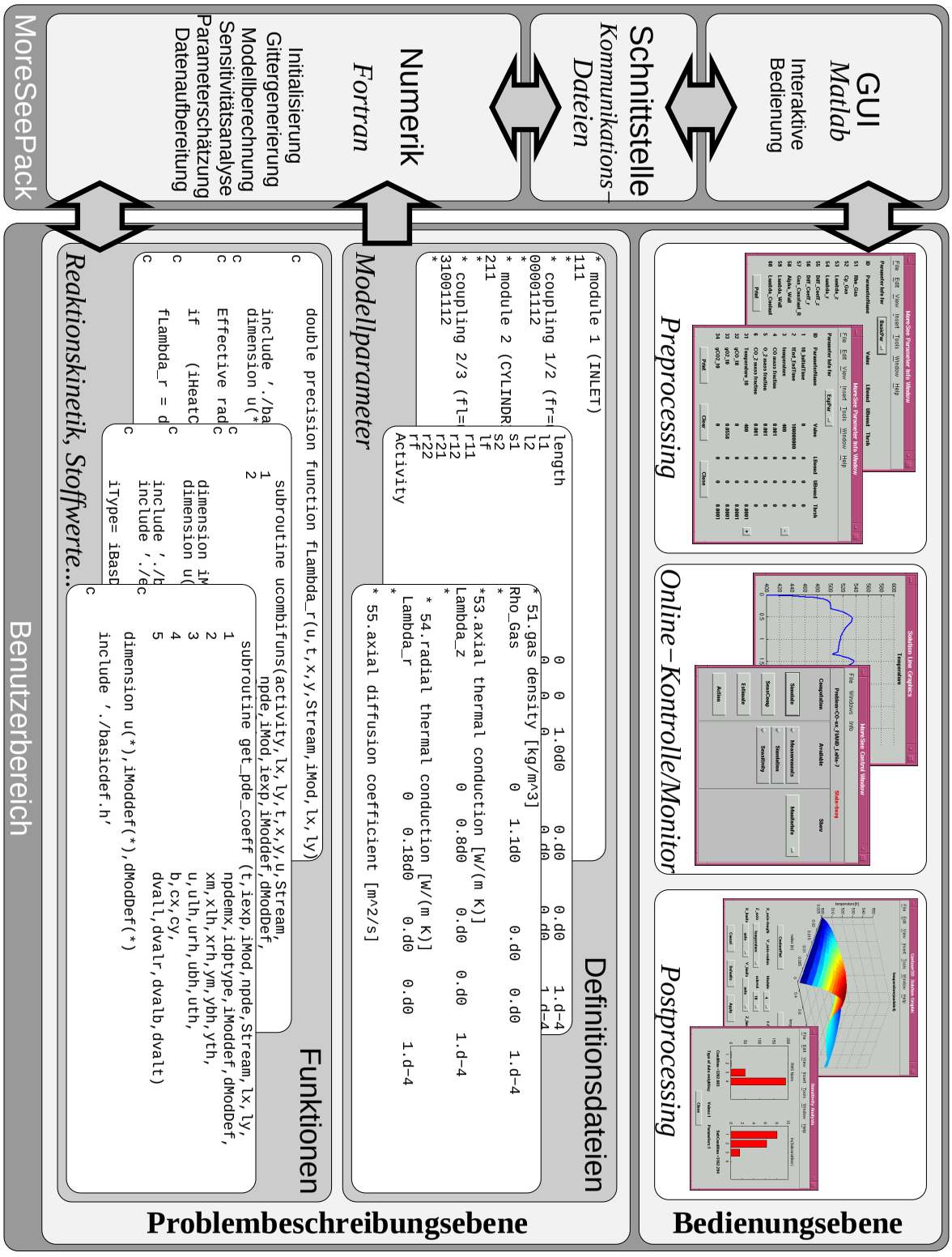


Abbildung 18: MoreSeePack Anwendungsübersicht

3.4.1 Die Modellbeschreibung

Um dem modularen Konzept der universellen Reaktorstruktur gerecht zu werden, lässt das Simulationsprogramm eine Vielzahl von Aufbauvarianten zu. Die Definitionen sowohl der Strukturierung als auch der einzelnen Bauteile sowie der Stoff- und Betriebsgrößen befinden sich in Definitionsdateien. So werden die Reihenfolge der einzelnen Module, die dazwischen geltenden Koppelbedingungen (durch Angabe der Identitätsnummern der einzelnen Module und Koppelmodelle) sowie die Verschaltungen des Temperiersystems in einer Strukturdatei [71] festgelegt. Eine Moduldatei wiederum hält die Beschreibungen der zur Verfügung stehenden Module bereit, insbesondere deren Geometrie sowie die Eigenschaften der Schüttung und des Temperiersystems. Die reaktionstechnischen Betriebsgrößen sind in einer Betriebsdatei definiert und ermöglichen auch zeitlich veränderliche Bedingungen. Steuergrößen können während des Reaktorbetriebes durch einfache Zeitfunktionen verändert werden. So kann zum Beispiel die Konzentration einer der Reaktionskomponenten langsam „hochgefahren" werden, was einerseits dem Öffnungsvorgang eines Ventils entspricht, andererseits aber auch möglicherweise auftretende numerische Schwierigkeiten vermeiden kann.
Alle Definitionswerte werden formal als Modellparameter bezeichnet. Auch Randbedingungen, Eintrittsbedingungen, Anfangsbedingungen usw. sind in diesem Sinne Parameter. Einen besonderen Parametertyp stellen die sog. „Superparameter" dar. Superparameter dienen zur Definition einheitlicher Werte für mehrere lokal definierte Modulparameter, indem diese außer Kraft gesetzt werden und statt ihrer der Superparameterwert verwendet wird. So wird gewährleistet, dass in allen Modulen für einen bestimmten Parameter der gleiche Wert verwendet wird. Dies ist vor allem bei Änderungen von Parameterwerten wichtig, die damit zentral durchgeführt werden kann; so wird auch eine geringere Fehleranfälligkeit erreicht. Die Verwendung von Superparametern ermöglicht außerdem eine gleichzeitige Parameteridentifikation dieses Parameters in mehreren Reaktormodulen, indem der entsprechende Superparameter zur Anpassung freigegeben wird.
Ein Teil der problemspezifischen Modellgleichungen muss vom Benutzer als Subroutine (Fortran) zur Verfügung gestellt werden. Für das Einbringen der benutzereigenen Programmteile sind entsprechende Schnittstellen definiert worden. Dabei handelt es sich vor allem um den reaktionsabhängigen Term des homogenen Modells (Reaktionskinetik) sowie für temperatur- oder konzentrationsabhängige Stoffwerte und ähnliche Funktionen.

3.4.2 Die grafische Benutzeroberfläche

Die GUI-Oberfläche ist mit Hilfe der Matlab-Programmierumgebung realisiert worden. Im Mittelpunkt steht ein Satz von Übersichtsfenstern (Abb. 19) zur Programmkontrolle und Datenverwaltung. Das Hauptfenster enthält neben den üblichen Standardmenüs (Projekt Laden, Speichern, Schließen) auch Kontrollflächen zur Modellberechnung, Sensitivitätsanalyse und zur Parameterschätzung sowie weiterführende Menüs zur grafischen Darstellung der Ergebnisse. Auch die Reaktorstruktur wird grafisch auf dem Bildschirm dargestellt und kann im Postscriptformat exportiert werden. Die Datenverwaltung bezieht sich insbesondere auf die Modellparameter, wobei eine Übersicht über Parameterverknüpfungen („Superparameter“) gegeben wird sowie die zur Schätzung bestimmten Parameter.
Eine grafische Darstellung der aktuellen Simulationsergebnisse (Abb. 20) steht als Liniengrafik („online“) während der Berechnung zur Verfügung. Ein Integrationsmonitor mit einer Kontrolloberfläche gibt dem Benutzer Möglichkeiten zum Eingreifen während des Berechnungsvorgangs (Pause, Schrittmodus, kontinuierlicher Modus). Eine anschließende grafische Darstellung der Ergebnisse („*Postprocessing*“) ist als Konturgrafik oder als dreidimensionale Grafik möglich. Das Ergebnis der Sensitivitätsanalyse (RMS-Normen, Konditionszahlen) wird durch Balkendiagramme veranschaulicht.

Die folgenden Kapitel dienen der Charakterisierung der Testergebnisse des Programmsystems zur Bestimmung von geeigneten anwendungsspezifischen Reaktorstrukturen, zu neuen wissenschaftlichen Erkenntnissen zum Problemkreis des radialen Wärmetransports in durchströmten Schüttschichten und zur simultanen Schätzung von reaktionskinetischen und Wärmetransportparametern.

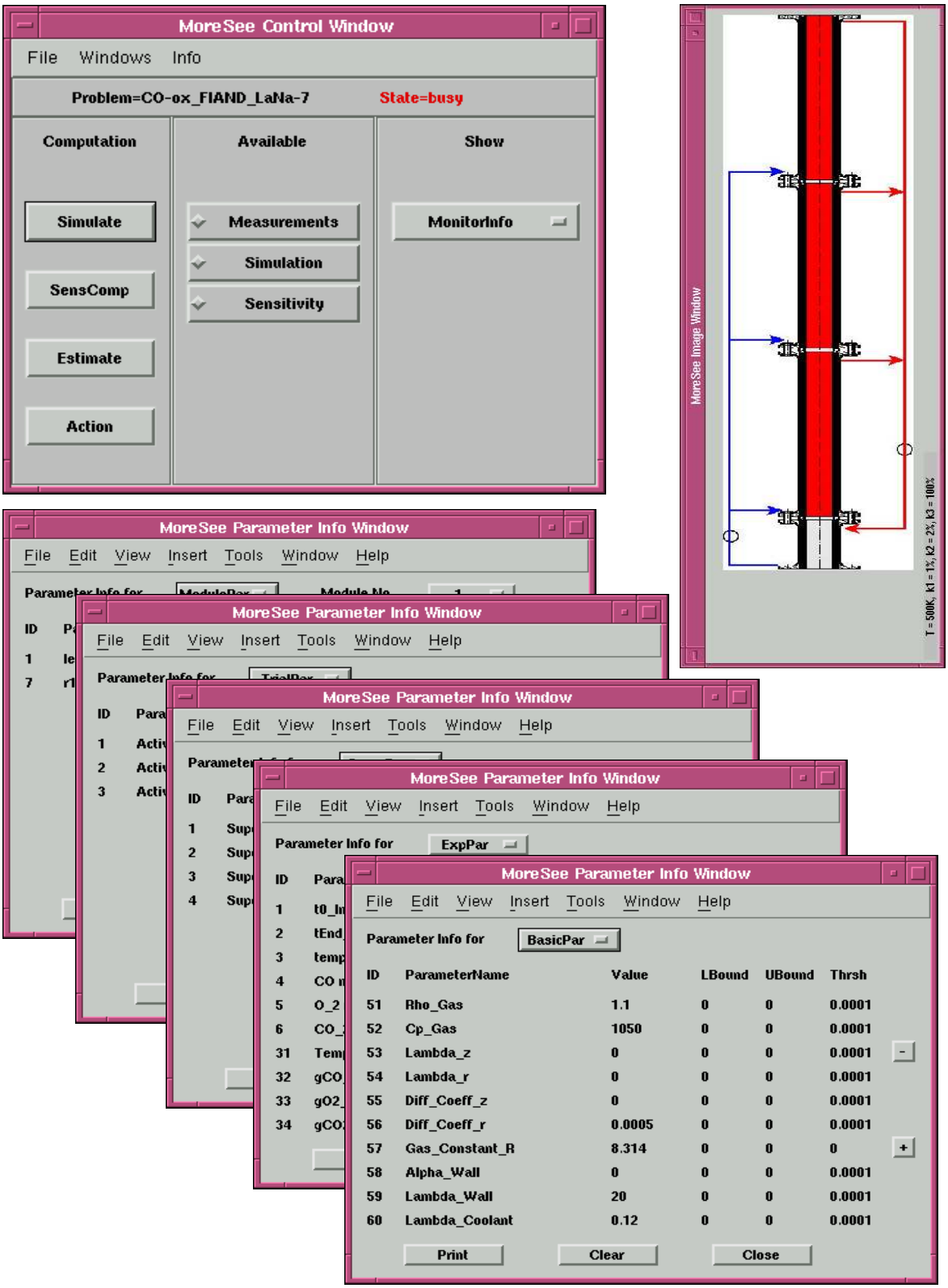


Abbildung 19: Programmkontrolle und Übersicht: Hauptfenster (links oben), Reaktorstrukturübersicht (rechts oben) und Parameterverwaltung (unten)

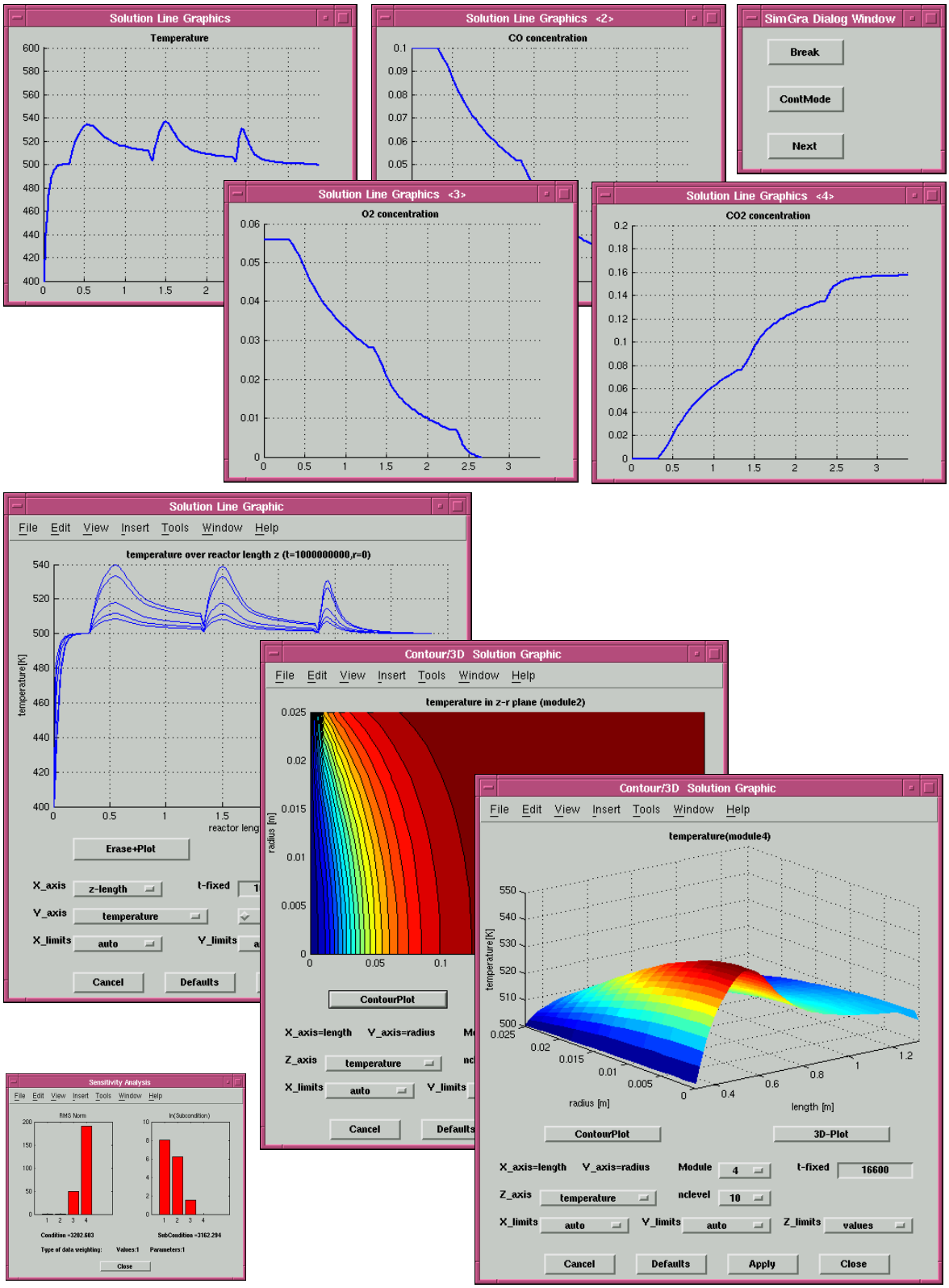


Abbildung 20: Visualisierung: Online-Integratormonitor und -kontrolle (oben), Postprocessing und Ergebnisse der Sensitivitätsanalyse (unten)

4 Anwendung I: Gestaltung einer günstigen Reaktorstruktur

Die folgende Studie zeigt als Anwendungsbeispiel die Ermittlung einer günstigen Reaktorstruktur und einer sicheren sowie wirtschaftlichen Betriebsweise unter Verwendung der katalytischen CO-Oxidation. Die zur Modellierung und Simulation notwendigen Daten wurden entsprechend Kapitel 2.4 gewählt [37]. Um das zeitliche Verhalten untersuchen zu können, wurde hier das instationäre Modell (Kapitel 2.1) angewendet. Der Reaktor ist mit einer handelsüblichen Katalysator-Schüttung gefüllt. Durch das Beimischen inerter Füllkörper in die Katalysatorschüttung und durch die Wahl unterschiedlicher Katalysatorformlinge kann eine Aktivitätsabsenkung erreicht werden. Die resultierende Katalysatoraktivität hat einen entscheidenden Einfluss auf den Reaktionsablauf. Am Reaktoreintritt wird Luft mit 10% CO (Massenanteil) in das Reaktormodul eingeleitet. Die Eintrittskonzentration wurde absichtlich groß gewählt, um die Sensibilität der Reaktion untersuchen zu können. Die Reaktion verläuft stark exotherm. Im Folgenden werden die Schritte dargestellt, die eine geeignete Reaktionsführung ergeben. Zur grafischen Darstellung der axialen Profile der Temperatur und CO-Konzentration sowie der Reaktorstruktur in den einzelnen Entwicklungsschritten werden hierbei die MoreSeePack-Ausgabefenster abgebildet.

Entwicklungsschritte:

1. Durchgehende Reaktion: Die Reaktion wird zunächst in einem Reaktormodul durchgeführt (Abb. 21). Die Temperatur steigt auf Grund der exothermen Reaktion

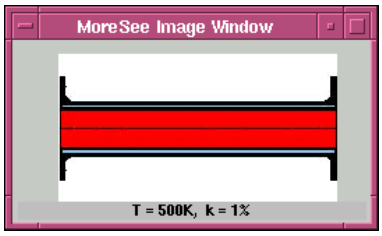


Abbildung 21: Reaktormodul mit Katalysatorschüttung (D=5 cm, L=1 m)

an. Bei etwa 30 % der Modullänge wird eine kritische Temperatur für diese Reaktion erreicht und die Reaktionsgeschwindigkeit nimmt exponentiell zu. Die Temperatur steigt dadurch sehr stark an. Die Reaktion „geht durch“ und läuft weitgehend an einer Stelle des Reaktors ab, wo auch nahezu der gesamte Umsatz stattfindet (Abb. 22).

Dabei besteht die Gefahr, dass es bei den lokalen Überhitzungen („hot spots“) zur Beschädigung des Katalysators kommt.

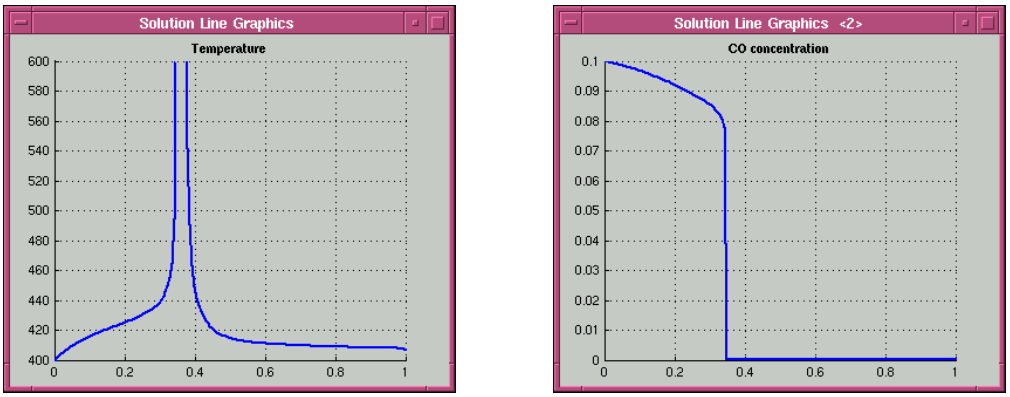


Abbildung 22: Schritt 1 - Durchgehende Reaktion mit lokalen Überhitzungen ($t \to \infty$)

2. Reaktion kommt zum Erliegen: Verringerung der Katalysatoraktivität führt zu kleineren Reaktionsgeschwindigkeiten. Unterhalb einer Katalysatoraktivität von etwa 85% kommt die Reaktion nahezu zum Erliegen. Das eintretende Gasgemisch verlässt den Reaktor weitgehend unverändert (Abb. 23). Das Reaktionsgeschehen ist offensichtlich sehr instabil, die Reaktion „geht durch“ oder „zündet nicht“.

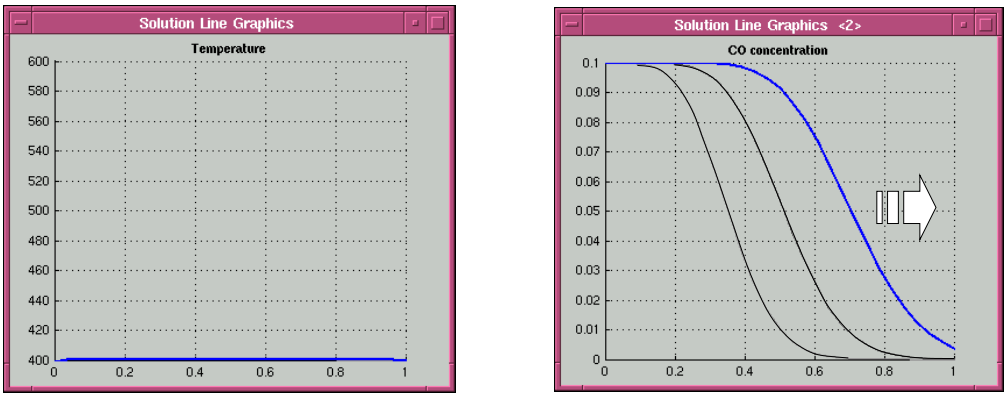


Abbildung 23: Schritt 2 - Reaktion kommt zum Erliegen: Strömung (rechts, $t = 30$ s), Reaktion „zündet nicht“ (links, $t \to \infty$)

3. Gemäßigte Reaktion: Ein erneutes Zünden der Reaktion lässt sich durch Anheben der Betriebstemperatur erreichen. Die Eintrittstemperatur kann etwa durch einen Vorwärmer erhöht werden. Die Module werden durch den Wärmeträgerkreislauf im Stahlmantel temperiert. Das Anheben der Betriebstemperatur führt zunächst erneut

zu Instabilitäten, doch diese können durch weitere Verringerung der Katalysatoraktivität beherrscht werden. Ein stabiler Zustand lässt sich bei einer Betriebstemperatur von 500 K (Abb. 24) und einer Katalysatoraktivität von 1% erreichen. Diese sehr geringe Aktivität ergibt sich durch die zu Versuchszwecken gewählte hohe CO-Eintrittskonzentration von 10% (Literaturwert: bis zu 6%, bei FIAND [37] 1-2%). Dieser Zustand bietet ein deutlich breiteres Temperaturfenster, in dem der Reaktor gefahrenfrei betrieben werden kann. Die lokalen Reaktionstemperaturen bewegen sich in einem unbedenklichen Bereich unterhalb 550 K (Abb. 24).

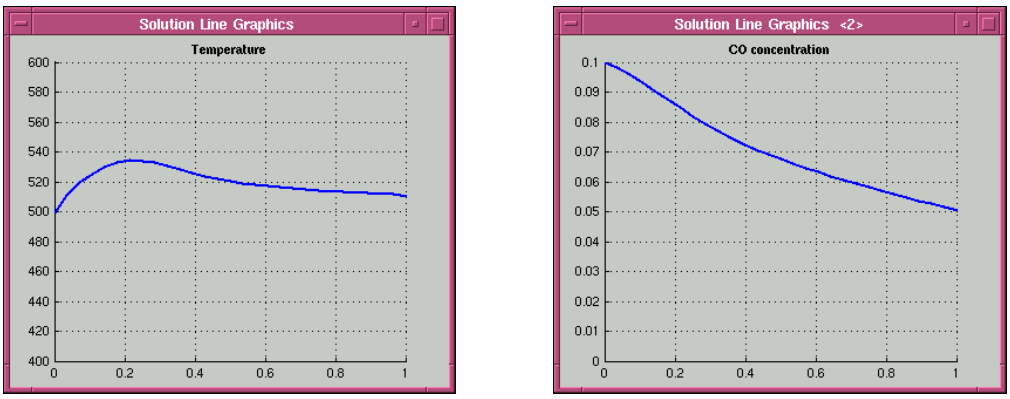


Abbildung 24: Schritt 3 - Gemäßigte Reaktion mit etwa 50% Umsatz ($t \to \infty$)

4. Umsatzsteigerung: Durch die beschriebenen Manipulationen ist auch der Umsatz verringert worden. Es wird nur noch knapp die Hälfte des Kohlenmonoxids umgesetzt. Eine Umsatzsteigerung kann durch Hinzufügen eines weiteren Reaktormoduls erreicht werden (Abb. 25). Die deutlich geringeren CO-Konzentrationen erlauben für dieses

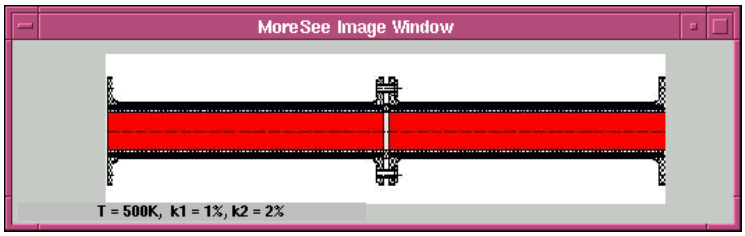


Abbildung 25: Reaktorstruktur mit zwei Reaktionsmodulen

Modul eine Erhöhung der Katalysatoraktivität auf 2%. Der Umsatz in beiden Modulen beträgt etwa 85%. Die erhöhte Katalysatoraktivität führt im zweiten Modul zu einer etwas kürzeren Haupt-Reaktionszone. In der Temperaturkurve macht sich dies durch einen schmaleren „Peak“ im vorderen Modulbereich bemerkbar, die maximalen Temperaturen beider Module sind jedoch von gleicher Größenordnung (Abb. 26).

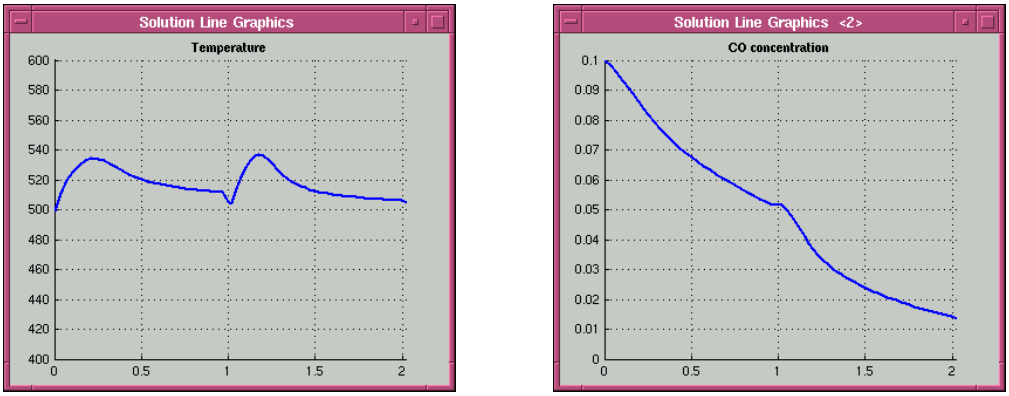


Abbildung 26: Schritt 4 - Umsatzsteigerung auf etwa 85% durch zwei Module ($t \to \infty$)

5. Vollständiger Umsatz: Das Hinzufügen eines dritten Moduls führt zu nahezu vollständigem Umsatz. Die sehr geringe CO-Konzentration in diesem Modul erlaubt eine

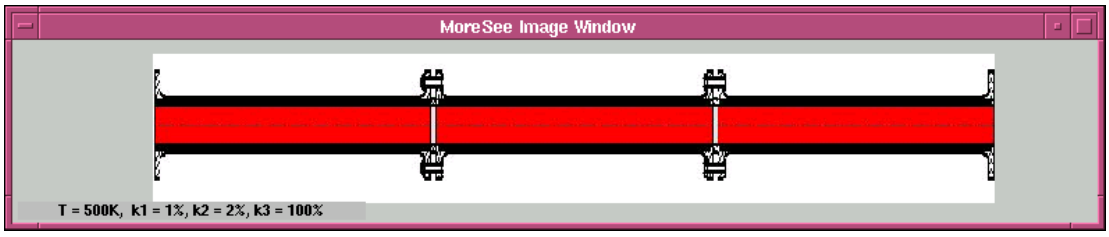


Abbildung 27: Reaktorstruktur mit drei Reaktionsmodulen

Katalysatoraktivität von 100% („Nachbrenner“). Dies führt zu einem „spitzeren“ Temperaturverlauf als in den vorangegangenen Modulen, doch die Maximaltemperaturen liegen in allen Modulen im beherrschbaren Bereich (Abb. 28).

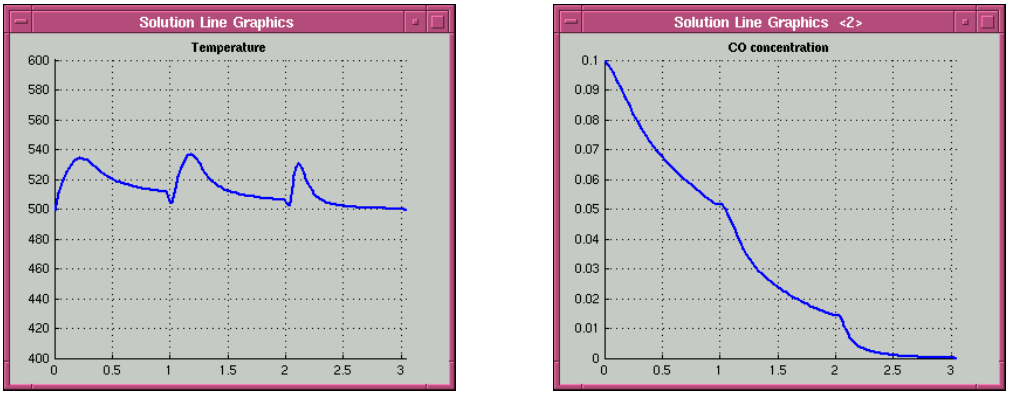


Abbildung 28: Schritt 5 - Nahezu vollständiger Umsatz durch drei Module ($t \to \infty$)

6. Energie-Recycling: Das Vorheizen der eintretenden Gase kostet Energie. Dazu kann die Reaktionswärme genutzt werden. Hierzu wird ein inertes Modul vor die Anlage geschaltet (Abb. 29), in dem das eintretende Gasgemisch auf die gewünschte Ein-

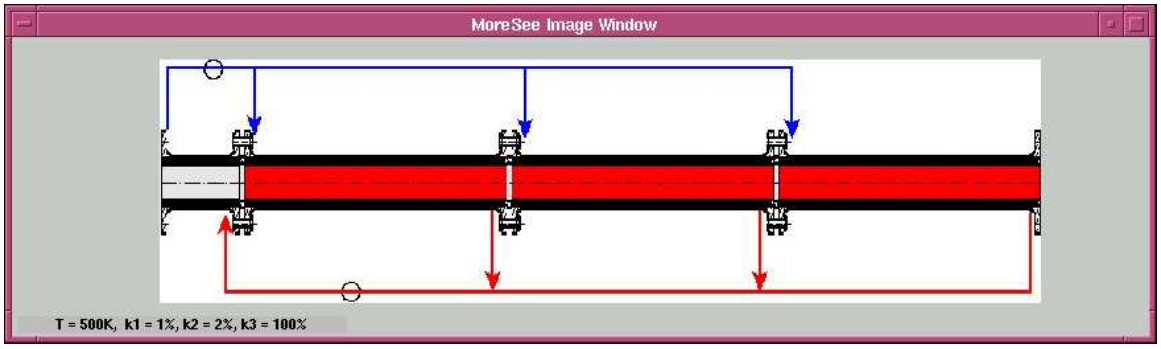


Abbildung 29: Reaktor mit Temperiersystem und Vorwärmer

trittstemperatur vorgeheizt werden soll (Abb. 30). Inaktive Keramik-Füllkörper dienen dabei als Schüttung. Durch den Temperierkreislauf wird die in den Reaktionsmodulen anfallende Energie zur Beheizung des vorgeschalteten Moduls verwendet. Die Wandtemperaturen aller beteiligten Module werden dabei durch Regler auf dem geforderten Niveau gehalten.

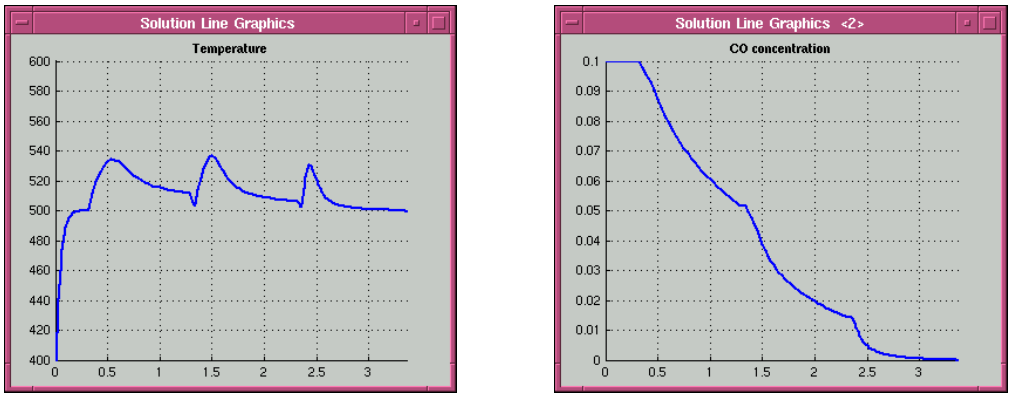


Abbildung 30: Schritt 6 - Energie-Recycling durch vorgeschaltetes Heizmodul ($t \to \infty$)

7. Bedienungsfehler: Die Standardbetriebsanleitung für die beschriebene Reaktorstruktur schreibt bei Inbetriebnahme das Vorheizen mit einem inerten Gas vor. Dabei muss die Katalysatorschüttung unter Einleiten von Stickstoff auf die Betriebstemperatur von etwa 500 K erwärmt werden. Das folgende Beispiel zeigt das Verhalten

bei Vernachlässigung dieser Vorschrift. Beim Einleiten des Reaktionsgemisches läuft die Reaktion in den ersten beiden Modulen auf Grund der niedrigen Temperaturen und Katalysatoraktivität nur sehr langsam an. Das Gasgemisch gelangt also nahezu unverändert in das letzte Modul (Abb. 31, rechts). Die hohe Aktivität in diesem Modul führt im Zusammenhang mit der unzulässig hohen CO-Konzentration wie in Beispiel 1 zu gefährlichen lokalen Überhitzungen (Abb. 31, links). Erst nachdem die Temperatur in den vorderen Modulen auf das geforderte Niveau angestiegen ist, stellt sich der gewünschte Zustand ein. Zu diesem Zeitpunkt kann es jedoch bereits zur Beschädigung des Katalysators gekommen sein. Das hier behandelte Beispiel sollte die

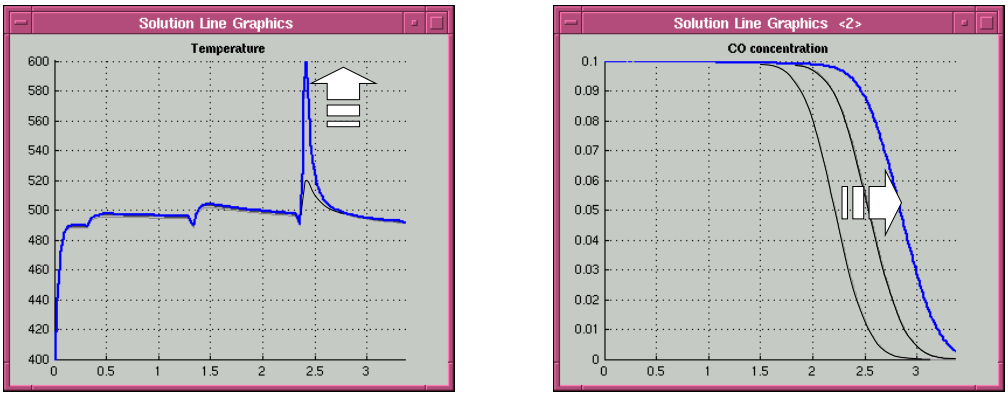


Abbildung 31: Schritt 7 - Bedienungsfehler: Erst Strömung ohne Reaktion (rechts, $t = 90$ s), danach lokale Überhitzungen im letzten Modul (links, $t = 2500$ s)

Universalität und die Anwendungsvorteile des Programmsystems für Simulationsrechnungen veranschaulichen. Außerdem zeigt es im ersten Entwicklungsschritt die sehr guten Konvergenzeigenschaften der implementierten numerischen Verfahren auch bei extrem steilen axialen Temperaturgradienten. Das Beispiel ist konstruiert und erhebt keinen Anspruch auf eine bis ins letzte durchdachte technische Umsetzung.

5 Anwendung II: Parameterschätzung aus instationären Wärmetransportversuchen ohne Reaktion

In diesem Kapitel wird MoreSeePack zur Parameterschätzung mit großen Datenmengen angewendet, außerdem werden neue Modellierungsergebnisse zum Wärmetransport in durchströmten Schüttschichten dargestellt. Bei der Schätzung kommen reale Messwerte zum Einsatz. Hierbei soll eine Untersuchung des radialen Wärmetransports in Schüttungen ohne chemische Reaktion durchgeführt werden. Im Vordergrund steht hierbei die Formulierung eines neuen Modells zur Beschreibung des radialen effektiven Wärmetransports und der Vergleich des Modells mit bekannten Ansätzen aus der Literatur. Dabei werden insbesondere die für die Katalyse typischen geringen Strömungsgeschwindigkeiten berücksichtigt, bei denen die Berechnung erfahrungsgemäß noch sehr unzuverlässig ist [14]. Die folgenden Studien konzentrieren sich auf vergleichsweise kleine Rohrdurchmesser, wie sie in Rohrbündelreaktoren insbesondere bei Reaktionen mit großer Wärmeströmung gewählt werden müssen. Die Korrelationen für größere Durchmesserverhältnisse sind bekanntlich zuverlässiger.
Die häufig stark exothermen oder endothermen katalytischen Reaktionen und die sehr ausgeprägte Temperaturempfindlichkeit vieler Katalysatoren machen eine leistungsfähige Temperierung zu einem der wichtigsten Aspekte der Reaktionsauslegung. Auch ist der Reaktionsablauf signifikant vom Wärmetransport abhängig [6, 7]. Insbesondere trifft dies für Rohrbündelreaktoren zu, die durch kleine Durchmesser der einzelnen Reaktorrohre besonders günstige Kühlleistungen ermöglichen. Eine genaue Kenntnis des radialen Wärmetransports in durchströmten Festbetten ist somit eine Voraussetzung für die thermische Beherrschbarkeit chemischer Reaktionen.
Herkömmliche Lösungsansätze zur Beschreibung radialer Wärmetransportvorgänge in durchströmten Festbetten weisen trotz jahrzehntelanger intensiver Forschung Defizite auf. Besonders schwierig gestaltet sich, wie bereits erwähnt, die Bestimmung der Wärmetransporteigenschaften von Festbetten bei kleinen Durchmesserverhältnissen und geringer Durchströmung. Die Ansätze erweisen sich in diesem Bereich als sehr ungenau. In Kapitel 2.2 wurde bereits ausgeführt, dass in der klassischen Betrachtungsweise eine über den Radius konstante effektive radiale Wärmeleitfähigkeit der Schüttung und ein sogenannter Temperatursprung zwischen Rohrwand und der Schüttschicht angenommen (α_w-Modell) werden. In neueren Arbeiten wird ein Modell für die radiale Wärmeleitfähigkeit der Schüttung vorgeschlagen, in dem Temperaturidentität an der

Rohrwand angesetzt wird ($\lambda_r(r)$-Modell) [6, 7, 68, 69, 70]. Die bisherige Forschung stützt sich dabei überwiegend auf stationäre Experimente und die Annahme weitgehend temperaturunabhängiger Stoffwerte.
Die folgenden Studien befassen sich mit der Untersuchung und dem Vergleich der herkömmlichen Ansätze sowie der Formulierung eines neuen Modells, welches die Vorzüge beider Ansätze integrieren soll. Als Basis dienen Experimente mit Luft, die unter dem Gesichtspunkt einer langsamen instationären Versuchstechnik bei Wahrung der Voraussetzungen für eine quasihomogene Betrachtungsweise [14] durchgeführt wurden.

5.1 Methodik und experimentelle Daten

Das Konzept einer langsamen instationären, jedoch nicht dynamischen Versuchstechnik führt im Gegensatz zur traditionellen stationären Betrachtungsweise selbst bei kleinen Strömungsgeschwindigkeiten zu noch messbaren radialen Temperaturgradienten. Die Interphasengradienten bleiben jedoch gering, was die Anwendung des quasihomogenen Kontinuummodells rechtfertigt [15]. Diese quasiinstationäre Versuchstechnik kann als eine Reihe stationärer Zustände aufgefasst werden. Bei den im Rahmen der Dissertation von BAUER [14] durchgeführten Experimenten strömte Luft mit einer Eintrittstemperatur von 20^o C in temperierte Reaktormodule. Die Wandtemperatur der Rohre wurde dabei langsam von 20^o C auf 350^o C erhöht. Die Temperierung ist durch eine Kühl- bzw. Heizwindung im Reaktormantel gegeben. Viele Versuche wurden auch bei umgekehrter Strömungsrichtung durchgeführt, um damit die Anisotropie der Schüttung zu untersuchen.
Die Verwendung des modularen Integralreaktors ermöglichte die Variation des Rohrdurchmessers in vier Stufen von 15, 25, 32 bis 51 mm. Als Füllkörper diente einerseits inertes Katalysator-Trägermaterial (Steatit) in Form von Kugeln als Beispiel für geordnete Einkornschüttungen, andererseits Hohlzylinder als Beispiel für ungeordnete, chaotische Zufallsschüttungen. Die Dimensionen der verwendeten Partikel sind in Tabelle 5 festgehalten ($d = [1.5\ d_a^2\ l]^{1/3}$ für Zylinder). Die verwendeten Reaktordimensionen und die in Abhängigkeit von Partikelform und Rohrdurchmesser gemessenen mittleren Porositäten $\bar{\varepsilon}$ sind in Tabelle 6 dargestellt. In dieser Tabelle sind außerdem die axialen Positionen der Messebenen angegeben, an denen die Thermoelemente in die Schüttung eingebettet wurden, um das radiale Temperaturprofil zu bestimmen. Der spezifische Massenstrom wurde im Bereich von $G = 0$ (undurchströmte Schüttung) bis $G = 18$ kg/m^{2}s variiert, wobei der für die Gaskatalyse relevante Bereich sich unter $G = 2$

Tabelle 5: Partikelmaße für Kugeln und Hohlzylinder (in mm)

Partikeldimension	Kugeln	Hohlzylinder
Außendurchmesser d_a	8	7
Innendurchmesser d_i	-	2
Länge l	-	7
(effektiver) Durchmesser d	8	8.013

Tabelle 6: Mittlere Schüttungsporosität $\bar{\varepsilon}$ und axiale Positionen der Messebenen (ME) für Kugeln (K) und Hohlzylinder (HZ)

D	L	mittl. Porosität $\bar{\varepsilon}$ [-]		Messebenen (ab Eintritt)[mm]			
[mm]	[mm]	K	HZ	ME_1	ME_2	ME_3	ME_4
15	120	0.655	0.770	0	30	70	120
25	120	0.496	0.673	0	40	90	120
32	210	0.464	0.643	0	90	120	210
51	210	0.451	0.630	0	90	120	210

kg/m^{2}s einordnet. Es wurden auch Experimente mit evakuierter Schüttung durchgeführt.

Die Thermoelemente sollten sowohl die Temperatur im Innern der Schüttung, als auch die der Metallinnenwand erfassen. Zur Beobachtung der Gastemperatur in unmittelbarer Wandnähe wurde ein schüttungsumfassender Ringsensor in die Rohrwand eingelassen (Abb. 32) [14]. Durch eine Dämmung von der Wand thermisch entkoppelt, konnte

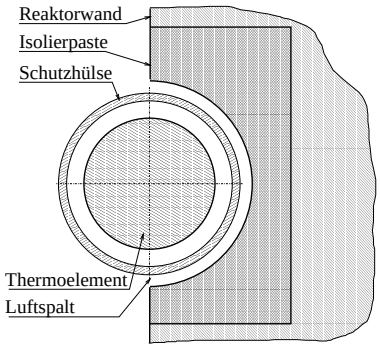


Abbildung 32: Einbettung des Ringsensors in die Rohrwand

mit dem Sensor die gasseitige Temperatur bei $r = R$ erfasst werden. Der Temperatursprung an der Rohrwand war damit erstmalig messtechnisch nachweisbar [14].

5.2 Formulierung eines integrierenden Modells für den radialen Wärmetransport

Die meisten Ansätze zur Bestimmung des effektiven radialen Wärmetransports beruhen auf der Annahme einer konstanten, radialen Wärmeleitfähigkeit. Dies führt insbesondere im wandnahen Bereich zu Problemen. Die abrupte Temperaturänderung in Wandnähe lässt nämlich den Schluss zu, dass die effektive Wärmeleitung in diesem Bereich nicht konstant sein kann. Es existiert also eine radiale Abhängigkeit der effektiven Wärmeleitfähigkeit, wie das in der Arbeit von WINTERBERG [68] bereits festgestellt worden ist. Dieser Ansatz geht jedoch von einer Temperaturidentität an der Rohrwand aus, während in den Experimenten [14] ein Temperatursprung gemessen werden konnte und auch am Einlauf die Gastemperatur in der Regel unter oder über der Wandtemperatur liegt. Um sowohl den Bereich ausgeprägter Temperaturgradienten in Wandnähe, als auch den gemessenen Temperatursprung zu berücksichtigen, wurde ein integrierender Ansatz entwickelt, in dem das α_w und das $\lambda_r(r)$-Modell Berücksichtigung finden. Der Transportparameter α_w der Gleichung für den Wärmeübergang an der Rohrwand

$$\alpha_w(T - T_W) = -\lambda_r \frac{\partial T}{\partial r} \tag{117}$$

wird hierbei dimensionslos durch die Nußeltzahl $Nu = \alpha d/\lambda$ ausgedrückt. Die effektive radiale Wärmeleitfähigkeit im Kernbereich der Schüttung ergibt sich in Anlehnung an den VDI-WÄRMEATLAS Gl. (6) als Summe eines strömungsunabhängigen und eines dynamischen Anteils:

$$\frac{\lambda_r}{\lambda} = \frac{\lambda_{bed}}{\lambda} + \frac{K_\lambda}{K_r}\, Pe \quad . \tag{118}$$

Hierbei ist λ die Leitfähigkeit des Gases und λ_{bed} die Leitfähigkeit der undurchströmten Schüttung nach ZEHNER/SCHLÜNDER [69], die auf Grund der kleinen D/d-Verhältnisse mit der mittleren Porosität gebildet worden ist. Der Koeffizient K_λ ist ein Steigungsparameter. Die Abhängigkeit von der Strömungsgeschwindigkeit wird durch die Peclet-Zahl Pe ausgedrückt. Die Größe K_r charakterisiert die Intensität der Quervermischung und wurde dem VDI-WÄRMEATLAS [69] entnommen.

Ausgehend von der Vorstellung, dass die effektive radiale Wärmeleitung stark von der Quervermischung abhängt, muss die Wirkung der Füllkörper auf die Strömung in Betracht gezogen werden. In unmittelbarer Wandnähe führt der ordnende Einfluss der Wand zu einer Ausrichtung der Partikeln und einer größeren Porosität. Der erweiterte Strömungsquerschnitt in diesem Bereich bewirkt die bekannte Randgängigkeit der Schüttung. Vor allem sind jedoch die störenden Einflüsse auf die Strömungsrichtung

hier am geringsten. Dies führt zu einer deutlich kleineren radialen Quervermischung als im Kernbereich (Abb. 33, links). Es kann somit von der Annahme einer wandna-

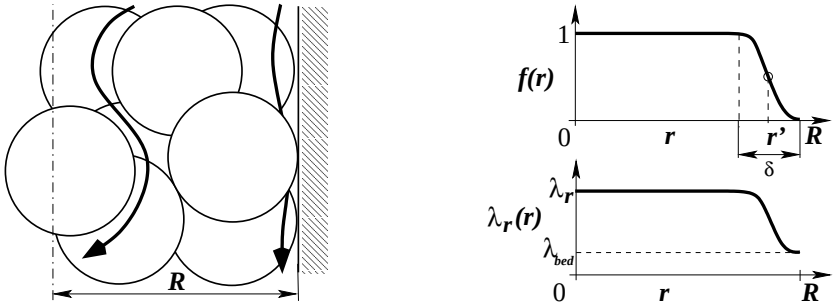


Abbildung 33: Durchströmung der Kugelschüttung (links), Dämpfungsfunktion $f(r)$ und effektive radiale Wärmeleitfähigkeit $\lambda_r(r)$ (rechts)

hen Schicht der Dicke δ ausgegangen werden, in der eine Verminderung der effektiven radialen Wärmeleitfähigkeit zu verzeichnen ist. Sie kann durch die Dämpfungsfunktion

$$f(r) = \frac{1}{2}\left[1 - \tanh\frac{r - r'}{c}\right] \tag{119}$$

ausgedrückt werden. Der Faktor 1/2 dient hierbei zur Normierung zwischen 0 und 1. Der Wendepunkt der Dämpfungsfunktion liegt bei $r' = R - \delta/2$ (Abb. 33, rechts). Der Steigungsparameter c wird hierbei so gewählt, dass die Dämpfungsfunktion bei $r = R - \delta$ den Wert 0.99 erreicht. Mit Gl. (119) ergibt sich hiermit $c = 0.2176\ \delta$. Die radiale effektive Wärmeleitfähigkeit kann somit in Abhängigkeit vom Radius ausgedrückt werden als

$$\lambda_r(r) = \lambda_{bed} \ + \ (\lambda_r - \lambda_{bed})\ f(r) \quad , \tag{120}$$

wobei λ_r die radiale effektive Wärmeleitfähigkeit im Kernbereich und λ_{bed} die Bett-Wärmeleitfähigkeit [69] der Schüttung ist. Die auf den Rohrradius bezogene Schichtdicke wurde mit einem Anpassungsparameter K_δ formuliert. Die Partikelform wird durch die Schüttungscharakteristik $K_{r,\infty}$ berücksichtigt, die auf die Schüttungscharakteristik von Kugelschüttungen ($K_{r,\infty} = 8$) [69] bezogen wurde:

$$\frac{\delta}{R} = \frac{K_{r,\infty}}{8}\ K_\delta \ . \tag{121}$$

Zur Schätzung der Modellparameter Nu, K_λ und K_δ wurden 70 Experimente ausgewertet, wobei Messwerte an je 1000 Zeitpunkten pro Experiment Verwendung fanden; es liegt also eine sehr große Datenmenge der Parameterschätzung zu Grunde. Die Wahl

der Zeitpunkte der Messungen erfolgte entsprechend der Temperaturdynamik. So wurden in den nahezu stationären Zeitbereichen am Anfang und am Ende des Experiments jeweils lediglich drei Messpunkte herangezogen, während in Bereichen mit großen zeitlichen Temperaturgradienten sehr oft gemessen wurde. Die geschätzten Parameterwerte für Kugelschüttungen sind in Abb. 34 dargestellt, wobei nach der Strömungsrichtung unterschieden wird. Die Streuung und Abweichung bei Umkehr der Strömungsrich-

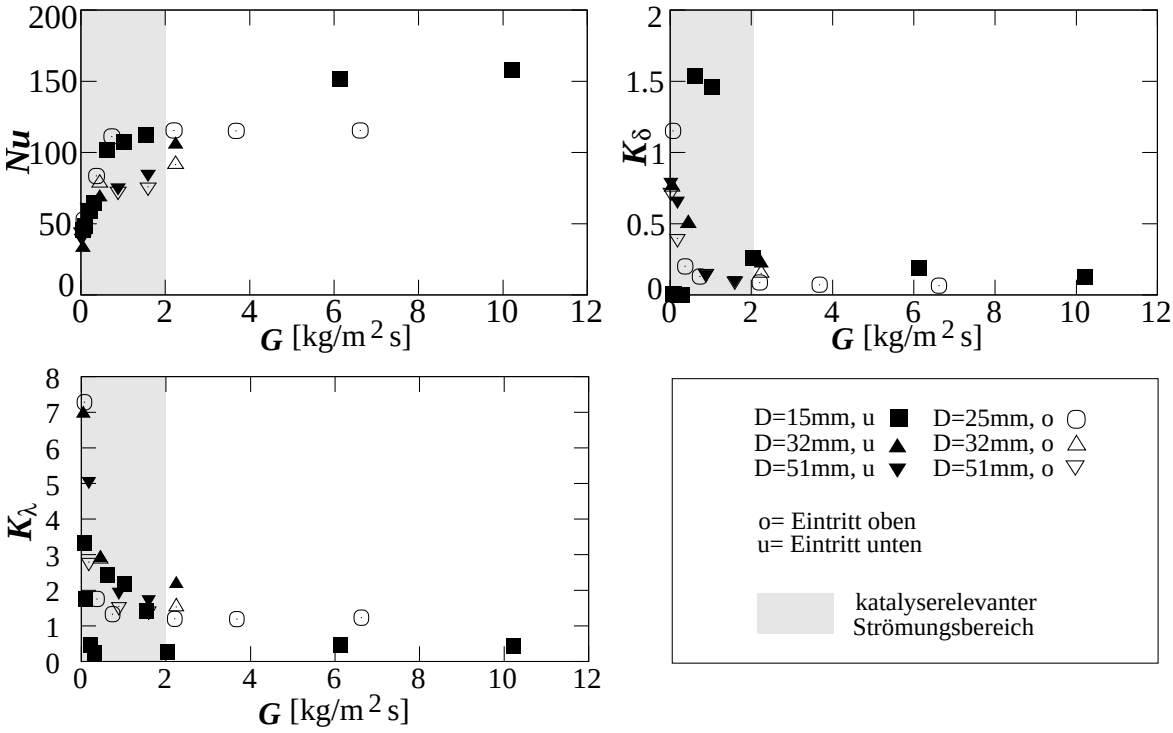


Abbildung 34: Geschätzte Wärmetransportparameter für Kugelschüttungen

tung resultiert dabei nicht aus Messungenauigkeiten. Die erläuterte Versuchsstrategie ermöglicht im Gegenteil sehr genaue örtliche Temperaturmessungen. Diese Streuung weist vielmehr nach, dass die Schüttungen durch eine starke Anisotropie gekennzeichnet sind (vgl. Abb. 37, Messwerte bei unterschiedlichen Winkelpositionen und gleicher axialen Position). Bei Hohlzylindern ist dieser Effekt in einem noch deutlicheren Ausmaß zu beobachten. Die im zu Grunde liegenden quasihomogenen Modell postulierte Rotationssymmetrie und axiale Konstanz der Wärmetransportparameter können die tatsächlichen Verhältnisse nur nivellierend, d.h. annähernd wiedergeben. Dies zeigt die Grenzen des quasihomogenen Modells für solche realen, unikaten Schüttungen.
Der Steigungsparameter der effektiven radialen Wärmeleitfähigkeit K_λ und der Parameter der wandnahen Schicht δ sind für sehr kleine Strömungsgeschwindigkeiten kaum

schätzbar, da nach Gl. (118) für Pe-Zahlen nahe Null wenig Sensitivität vorliegt. Die bei geringer Strömung kleinen, aber noch nachweisbaren radialen Gradienten bewirken, dass dieser Parameter für kleine spezifische Massenströme ($G \rightarrow 0$) sehr große Werte annehmen kann, wie in Abb. 34 zu sehen ist.
Die Werte für den Steigungsparameter K_λ sind überwiegend größer als Eins. Somit liegt die Wärmeleitung im Kern der Schüttung um diesen Faktor über den Werten, die in Gl. (6) für das herkömmliche α_w-Modell gelten. Die erhöhte Leitfähigkeit im Kernbereich ist eine ausgleichende Folgeerscheinung der Dämmwirkung der wandnahen Schicht. Dieser Effekt ist auch in Abb. 37 zu erkennen, wo er sich in geringeren Gradienten des Temperaturprofils (integraler Ansatz) gegenüber dem α_w-Modell (VDI [69], Bauer [14]) bemerkbar macht.
Zur einheitlichen Darstellung wurde der Parameter Nu mit dem Koeffizienten K_r und der Parameter K_λ mit dem Durchmesserverhältnis D/d gewichtet. Das Ergebnis sowohl für Kugel- als auch Hohlzylinderschüttungen ist in Abb. 35 dargestellt. Die Werte

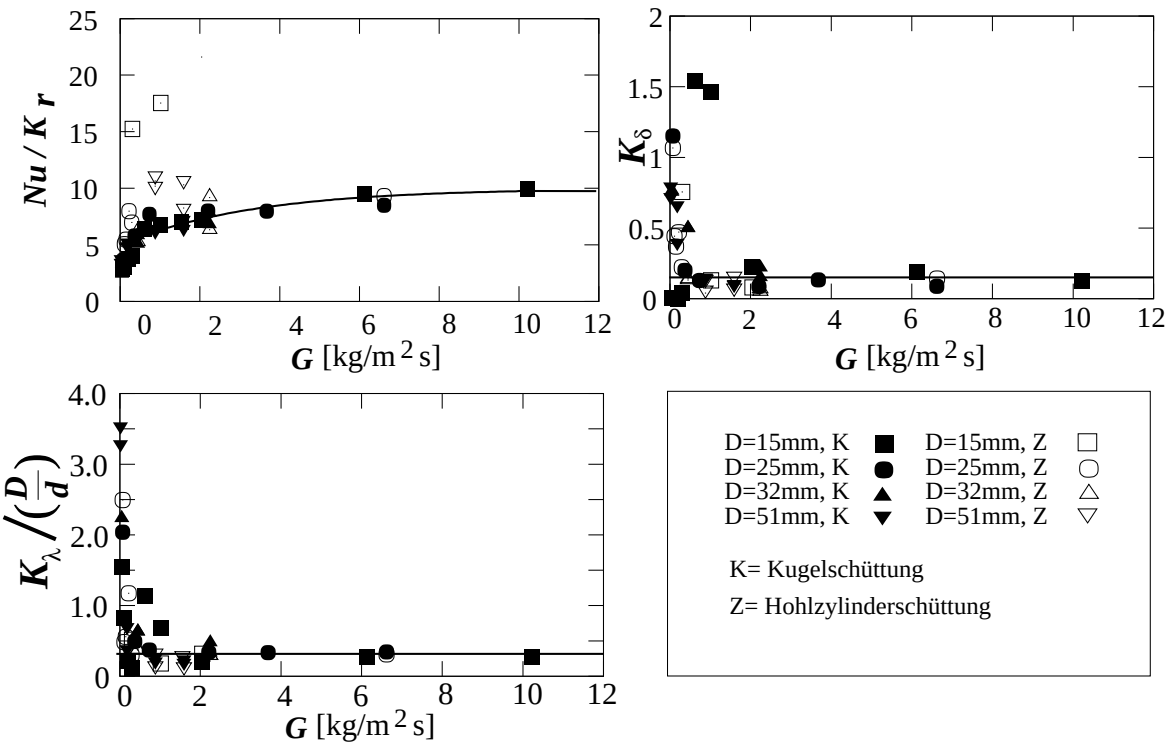


Abbildung 35: Korrelierte Wärmetransportparameter für Kugel- und Hohlzylinderschüttungen

für Nu konnten im Mittel durch eine Exponentialfunktion

$$\frac{Nu}{K_r} \;=\; 10 \;-5\,\exp(-0.3\;G) \tag{122}$$

korreliert werden (G in [kg/m^{2}s]). Für den Steigungsparameter der radialen effektiven Wärmeleitfähigkeit und den Parameter der wandnahen Schichtdicke wurden die Werte

$$\frac{K_\lambda}{D/d} = 0.3 \qquad \text{und} \qquad K_\delta = 0.15 \tag{123}$$

ermittelt. Die resultierenden Korrelationen, die allerdings eigene Messungen wegen der Anisotropie der Schüttung nicht ersetzen können, sind in Tab. 7 zusammengestellt.

Tabelle 7: Korrelationen für den integralen Ansatz

$\lambda_r(r)$	=	$\lambda \;+\; (\lambda_r - \lambda)\; f(r)$	δ/R	=	$\frac{0.15}{f(D/d)}$
$f(r)$	=	$\frac{1}{2}\left[1 - \tanh\frac{r-r'}{c}\right]$	$f(\frac{D}{d})$	=	$2 - \left(1 - \frac{2}{D/d}\right)^2$
λ_r/λ	=	$\frac{\lambda_{bed}}{\lambda} + \frac{0.3\;D/d}{K_r}\;Pe$	c	=	$0.2176\;\delta$
K_r	=	$K_{r,\infty}\; f(\frac{D}{d})$	Nu/K_r	=	$10 \;-5\,\exp(-0.3\;G)$
$K_{r,\infty}$	=	8 (Kugeln)	($K_{r,\infty}$ für Zylinder siehe [69])		

5.3 Erläuterungen zur Modellierung und numerischen Implementierung der Wärmetransportmodelle

Die Schüttungsporosität $\bar{\varepsilon}$ wurde (außer bei der Evaluierung des Modells von Winterberg [68]) auf Grund der sehr kleinen Durchmesserverhältnisse D/d als konstant über dem Radius angenommen. Die Stoffwerte für Luft, ρ, C_p, λ und μ sind als Funktionen der Temperatur ermittelt worden (siehe Anhang C).
Im Folgenden werden die zur Lösung des Winterberg-Modells [68] notwendigen Schritte angeführt. Der Parameter ε_∞ in Gl. (27) wird dort so gewählt, dass die Mittelung von $\varepsilon(r)$ die experimentell erhobene mittlere Porosität $\bar{\varepsilon}$ ergibt. Dieses Vorgehen hat sich im Falle der vorliegenden Messwerte als nicht durchführbar erwiesen, da es zu einer Porositätsfunktion führte, die in Wandnähe den Maximalwert von Eins überschritt. So musste der Parameter $\varepsilon_\infty = 0.4$ entsprechend dem Vorschlag im VDI-Wärmeatlas [70] gewählt werden.

Die erweiterte Brinkman-Gleichung Gl. (124) führt zunächst zu einem radialen Geschwindigkeitsprofil. Durch die lokale Temperaturabhängigkeit der Stoffwerte ergibt sich letztendlich ein zweidimensionales Geschwindigkeitsfeld. Die lokalen Leerrohrgeschwindigkeiten gehen somit neben den Temperaturen als Komponenten in das Differentialgleichungssystem ein. Dies gilt auch für den längenspezifischen Druckverlust $\partial p/\partial z$ der erweiterten Brinkman-Gleichung:

$$\frac{\partial p}{\partial z} = -f_1 w - f_2 w^2 + \frac{\mu_{eff}}{r}\frac{\partial}{\partial r}\left(r\frac{\partial w}{\partial r}\right) \quad . \tag{124}$$

Die zur Lösung der erweiterten Brinkman-Gleichung erforderliche Zusatzbedingung nach GIESE [40] wurde in Form der Kontinuitätsgleichung des Massenstroms formuliert, um der Temperaturabhängigkeit der Gasdichte Rechnung zu tragen:

$$\dot{m} = 2\pi \int_0^R w(r)\ \rho(T)\ r\ dr \quad . \tag{125}$$

In Abb. 36 ist ein reales und normiertes radiales Geschwindigkeitsprofil nach der erweiterten Brinkman-Gleichung bei unterschiedlichen Temperaturen und Rohrdurchmessern dargestellt. Zur numerischen Lösung des differential-algebraischen Gleichungssy-

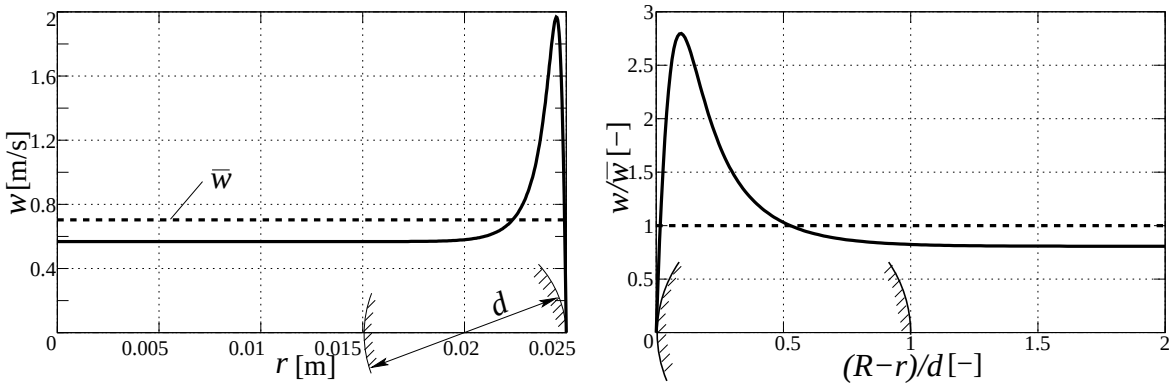


Abbildung 36: Reales (links) und normiertes (rechts) Strömungsprofil nach der Brinkman-Gleichung für kugelförmige Partikeln und Stickstoff bei T=400 K und G=0.5931 kg/m^{2}s (Re=133)

stems müssen zunächst konsistente Startwerte für den Lösungsvektor der Unbekannten (Temperatur, Geschwindigkeit, Druckverlust) gefunden werden. Die Initialisierung des Temperaturfeldes kann durch eine einfache Belegung mit einer räumlich konstanten Anfangstemperatur erreicht werden. Schwieriger gestaltet sich die Initialisierung des Geschwindigkeitsfeldes und des Lösungsvektors für den Druckverlust entlang der

Reaktorlänge. Das von der erweiterten Brinkman-Gleichung Gl. (124) geforderte Geschwindigkeitsprofil (Abb. 36) muss bereits vor Beginn der Modellberechnung voll ausgeprägt sein, da die Gl. (124, 125) über keinen zeitabhängigen Term verfügen. Die Geschwindigkeit und der Druckverlust „folgen" den Temperaturänderungen somit ohne Verzögerung. Die Initialisierung muss daher auf anderem Wege erreicht werden. Zur Bestimmung des anfänglichen Geschwindigkeitsprofils wurde das System nach Initialisierung des Temperaturfeldes beim Zeitpunkt $t = 0$ einmalig als nichtlineares Gleichungssystem gelöst. Die linken Seiten des Gleichungssystems (1, 2) werden dabei zu Null. Die Lösung führte so zum Zustand voll ausgeprägter Strömung und entsprechendem Druckverlust bei Anfangstemperatur, also zu Beginn des Aufheizprozesses.
Die Modellierung des Geschwindigkeitsprofils mit der erweiterten Brinkman-Gleichung führt zu deutlich komplexeren Abhängigkeiten zwischen den Komponenten der Lösung, als bei reiner Temperaturberechnung. Diese Zusammenhänge lassen sich besonders anschaulich anhand der Struktur der Jacobi-Matrix des Systems erläutern. In diesem Falle ergibt sich durch die Modellierung eine Sparse-Matrix, wie sie in Kapitel 3.3.5 (Abb. 13) dargestellt ist. Die Matrixeinträge im Band-Bereich (a) entlang der Hauptdiagonalen der Sparse-Matrix ergeben sich durch die Zusammenhänge bei der zweidimensionalen Modellierung von Temperatur und Geschwindigkeit. Die eindimensionale Darstellung des Druckverlustes entlang der Rohrlänge $\Delta p/\Delta z$ in Gl. (124) musste aus Gründen der Gitterstruktur im hinteren Bereich des Lösungsvektors eingefügt werden und ist in der Skizze der Jacobi-Matrix durch den Bereich (b) gekennzeichnet. Weil der Druckverlust in der Kontinuitätsgleichung Gl. (125) nicht auftritt, ist der Bereich (b) in der Jacobi-Matrix ohne Einträge. Die allgemeine Abhängigkeit von der Geschwindigkeit und die Temperaturabhängigkeit der Dichte in Gl. (125) werden durch den Seiteneintrag (c) wiedergegeben. Die Abhängigkeit der Brinkman-Gleichung Gl. (124) vom Druckverlust findet sich in Form des Seiteneintrags (d) wieder. Systeme dieser Art erfordern eine besondere Behandlung, worauf im Kapitel 3.3.5 bereits genauer eingegangen wurde.

5.4 Vergleich der Ansätze

Der Vergleich der berechneten radialen Temperaturprofile mit den Messwerten [14] ist in Abb. 37 repräsentativ dargestellt. Hierbei wurden größere Rohrdurchmesser und Strömungsgeschwindigkeiten gewählt, weil so die Temperaturgradienten stärker ausgeprägt sind. Die oberen Grafiken entsprechen dem Aufheizprozess nach 1300 Sekunden, die unteren dem quasistationären Zustand am Ende der dynamischen Vorgänge nach

6500 Sekunden. Links befindet sich jeweils die Symmetrieachse und rechts die Rohrwand. In der Darstellung wird zwischen Messwerten im Festbett und der Wand an verschiedenen Winkelpositionen unterschieden.
Eine relativ gute Voraussage des radialen Temperaturprofils im Inneren der Schüttung ist mit dem Ansatz nach dem VDI-Wärmeatlas [69] möglich. Die über den Radius konstante effektive Wärmeleitfähigkeit macht sich jedoch im wandnahen Bereich bemerkbar, wo der berechnete Temperaturverlauf lediglich eine Mittelung zwischen der gemessenen Festbett- und Wandtemperatur wiedergeben kann. Das berechnete Profil folgt weitgehend der Temperatur im Kernbereich. Die Effekte im wandnahen Bereich werden überwiegend dem Temperatursprung an der Wand zugeordnet.
Ähnlich stellen sich auch die Temperaturprofile nach den Korrelationen von Bauer [14, 15] dar. Auch hier wurde eine konstante radiale Wärmeleitfähigkeit verwendet. Dabei orientiert sich das Temperaturprofil in diesem Falle vermehrt an den starken radialen Gradienten in Wandnähe und gibt in diesem Bereich gemittelte Werte wieder.
Zu deutlichen Abweichungen von den Messwerten führt der Berechnungsvorschlag von Winterberg [68, 70]. Die Wandtemperatur wird exakt wiedergegeben, wie es das Konzept dieses Ansatzes vorsieht. Die Wärmeleitung im Kernbereich sowie der Effekt der transporthemmenden Schicht an der Wand erweisen sich jedoch als zu intensiv. Dies kann mit der Anwendung des radiusabhängigen Porositäts- und Geschwindigkeitsprofils erklärt werden, wodurch eine deutlich zu große Randgängigkeit für die vorliegenden Schüttschichten ($D/d < 7.3$) vorgesehen wird. Der Ansatz jedoch wurde anhand zumeist größerer Durchmesserverhältnisse hergeleitet ($5 < D/d < 33$) [68].
Der eigene, integrierende Ansatz gibt die Temperaturprofile in zufriedenstellender Weise, auch im wandnahen Bereich, wieder. Eine aufwändige Modellierung der Geschwindigkeit ist dabei nicht erforderlich. Insbesondere hat sich die Verwendung der integralen Porosität bewährt, die bei den vorliegenden Durchmesserverhältnissen und der damit verbundenen Anisotropie dem Konzept der radialen Porositätsverteilung überlegen ist. Die Grenzschichtdicke erreicht nicht die Ausmaße wie bei Winterberg [68]. Die radiale Wärmeleitung im Kernbereich der Schüttung ist entsprechend Gl. (123) stärker ausgeprägt, als bei den α_w-Modellen (VDI [69], Bauer [14]), was sich durch flachere Temperaturprofile in diesem Bereich auswirkt.
Ein Vergleich der Paritätsdiagramme für die Ansätze ist in Anlage A dargestellt. Hierbei sind die experimentellen und die berechneten Werte zu allen Messzeitpunkten des Experimentes aus Abb. 37 verwendet worden, wodurch auch die große Datenmenge verdeutlicht wird.

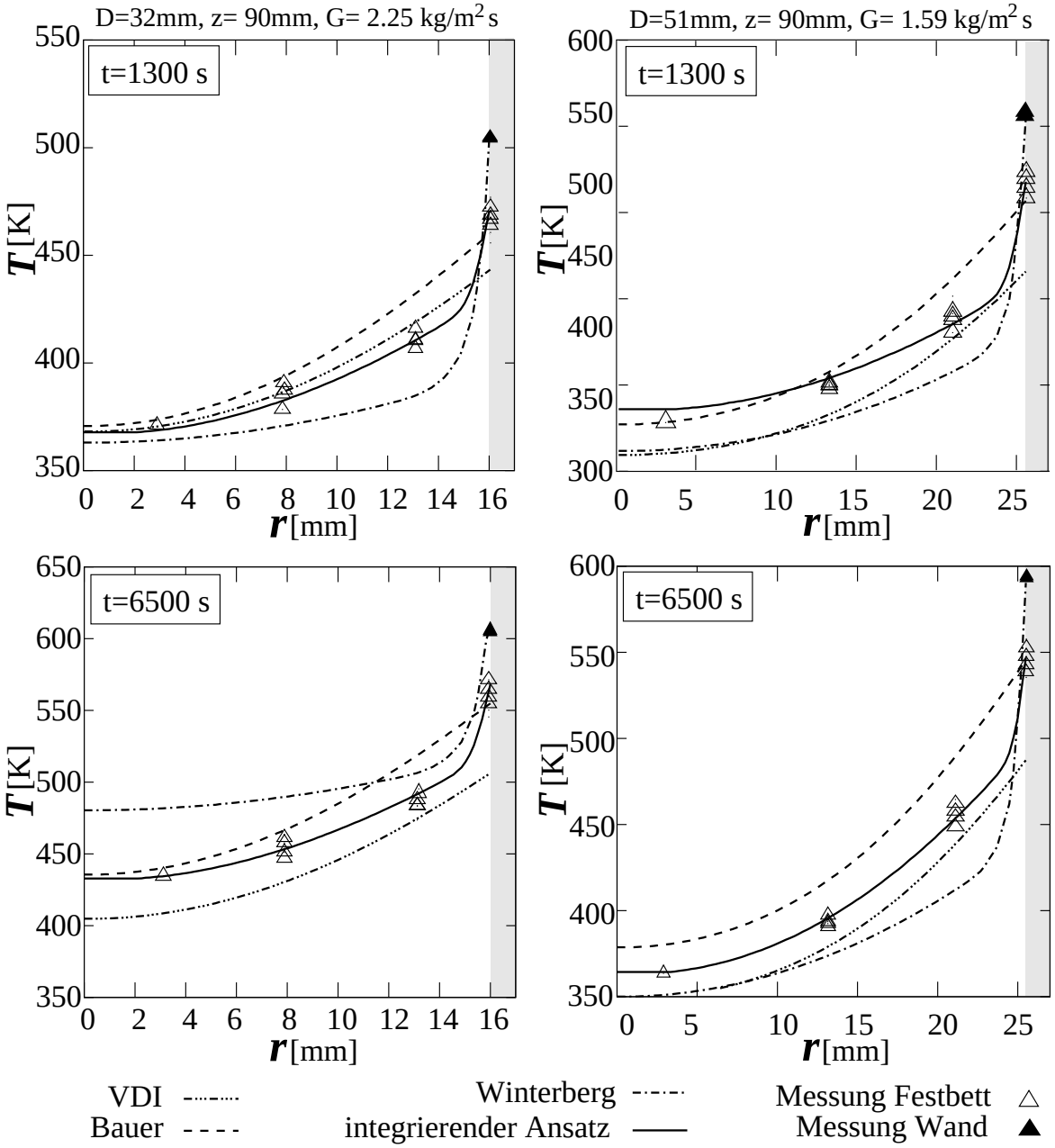


Abbildung 37: Radiale Temperaturprofile in Kugelschüttungen bei Verwendung der beschriebenen Modelle (bei unterschiedlichen Rohrdurchmessern, spezifischen Massenströmen und Zeitpunkten)

6 Anwendung III: Parameterschätzung aus stationären Wärmetransportversuchen mit Reaktion

In diesem Kapitel wird die neue Software zu Studien der simultanen Bestimmung von reaktionskinetischen und Wärmetransportparametern verwendet. Zur Parameterschätzung wurden reale Messwerte aus stationären Experimenten herangezogen [37]. Auf Grund der stationären Methodik werden die zeitabhängigen Terme des quasihomogenen Modells aus Kapitel 2.1 zu Null ($\partial T/\partial t = 0$, $\partial g_i/\partial t = 0$), das Gleichungssystem konnte daher mit Hilfe der effizienten Newton-Methode gelöst werden.
Im Weiteren folgen Untersuchungen der kinetischen und der Wärmetransportkoeffizienten bei der bereits in Kapitel 2.4 beschriebenen Kohlenmonoxid-Oxidation nach Fiand. Die zu schätzenden Modellparameter sind die kinetischen Parameter (Stoßfaktor k_∞ und Aktivierungsenergie E_A in Gl. (30)) sowie die Transportparameter des quasihomogenen Modells in Gl. (1, 3), d.h. die radiale effektive Wärmeleitfähigkeit λ_r, der Wärmeübergangskoeffizient α_w, die axiale effektive Wärmeleitfähigkeit λ_z, der axiale und der radiale effektive Dispersionskoeffizient D_z und D_r.

6.1 Methodik und experimentelle Daten

Die zur Parameterschätzung verwendeten Messwertsätze [37] wurden bei Experimenten in einem katalytischen Rohrreaktor mit einer relevanten Länge von $L = 1614$ mm mit dem Innendurchmesser $D = 50$ mm gewonnen (siehe auch Anlage F). Das Katalysatormaterial (30% Kupferoxid auf Silika) wurde als Kugelschüttung ($d = 5$ mm) in den Reaktor eingebracht. Die Messwertsätze enthalten stationäre Temperatur- sowie CO_2-Konzentrationsmessungen an 13 Messebenen entlang der Längenkoordinaten. An den Messebenen liegen jeweils 9 Temperatur- oder 6 Konzentrationsmessungen vor. Die Wandtemperatur wurde als konstant betrachtet. Es wurden fünf Experimente bei unterschiedlichen spezifischen Massenströmen G durchgeführt. Eine Übersicht über die Struktur der Messpunktverteilung ist in Tabelle 8 angegeben.

Tabelle 8: Axiale Position der Messebenen (ME), gemessene Zustandsgrößen (ZG; T=Temperatur, c=CO_2-Konzentration) aus Fiand [37]

ME	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
z [mm]	0	192	294	456	558	700	802	924	1036	1208	1310	1512	1614
ZG	T,c	T	c	T	c	T	c	T	c	T	c	T	c

6.2 Sensitivitätsanalyse für die Modellparameter

Um Aussagen über die Schätzbarkeit der Parameter zu erhalten, soll zunächst eine Sensitivitätsanalyse entsprechend der in Kapitel 3.3.10 hergeleiteten Methodik durchgeführt werden. Ein sehr gutes Kriterium für die Vergleichbarkeit von relativen Sensitivitäten sind die Spaltennormen der Sensitivitätsmatrix $\|s_j\|$ aus Gl. (93). Die relativen Sensitivitäten für die untersuchten Modellparameter sind in Tabelle 9 zusammengefasst. Alle Parameter haben eine von Null unterschiedliche Sensitivität und können

Tabelle 9: Relative Sensitivitäten einiger Modellparameter

j	Modellparameter		$\|s_j\|$ [-]
1	Aktivierungsenergie	E_A	53.46
2	Stoßfaktor	k_∞	2.16
3	radiale eff. Wärmeleitfähigkeit	λ_r	1.02
4	Wärmeübergangskoeffizient	α_w	0.54
5	axialer eff. Dispersionskoeffizient	D_z	0.26
6	radialer eff. Dispersionskoeffizient	D_r	0.20
7	axiale eff. Wärmeleitfähigkeit	λ_z	$5.6\ 10^{-2}$

somit prinzipiell geschätzt werden. Wie die recht großen Unterschiede in den Sensitivitäten zu bewerten sind und welchen Einfluss diese bei einer simultanen Schätzung mehrerer Parameter ausüben können, muss durch eine detaillierte Sensitivitätsanalyse geklärt werden.

Als allgemeines Bewertungskriterium für die Schätzbarkeit der Modellparameter gilt die Konditionszahl κ. Hier soll zunächst die Konditionszahl der Sensitivitätsmatrix betrachtet werden (s. Sensitivitätsanalyse, Kapitel 3.3.10) [28]. Je größer die Konditionszahl, desto schlechter ist das Problem gestellt. Als Grenzwert für die Konditionszahl der Sensitivitätsmatrix gilt bei ingenieurstechnischen Anwendungen dieser Art ein Erfahrungswert von $\kappa_{max} \approx 1000$ [62].

Die Subkondition der Sensitivitätsmatrix hat vergleichbare Eigenschaften wie die Konditionszahl. Es gilt zwar $sc < \kappa$, doch haben beide Kennzahlen erfahrungsgemäß etwa die gleiche Größenordnung, so dass die Gültigkeit des Grenzwertes $sc_{max} \approx 1000$ auch für die Subkondition begründet ist [28]. Darüber hinaus bietet die Subkondition noch weitere Vorteile. Mit geringem zusätzlichen Rechenaufwand bei der QR-Zerlegung der Sensitivitätsmatrix kann durch die „Subkonditionsbeiträge“ einzelner Parameter zur gesamten Subkondition eine Anordnung der Parameter bezüglich ihrer Eignung zur Schätzung aufgestellt werden.

Die Subkonditionsanalyse ergibt für den vorliegenden Parametersatz eine spezifische Anordnung der Parameter, die in Abb. 38 dargestellt ist. Die linke Grafik stellt hierbei

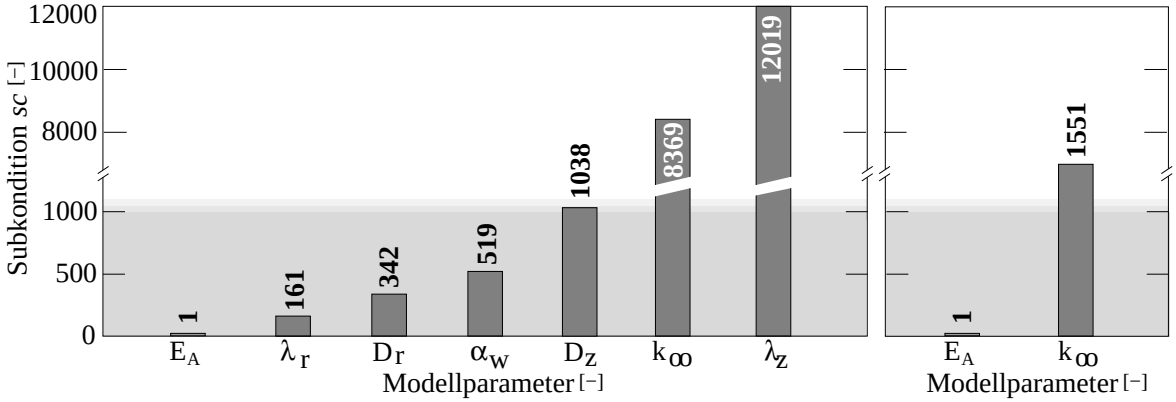


Abbildung 38: Parameterspezifische Subkonditionen der Sensitivitätsmatrix

die Subkonditionen bei der Schätzung aller „interessanten“ Modellparameter dar. Jeder Wert im Diagramm stellt die Subkondition bei der simultanen Schätzung des entsprechenden Parameters zusammen mit allen Parametern links davon dar. So ergibt sich z.B. bei der simultanen Schätzung der Parameter E_A, λ_r und D_r eine gemeinsame Subkondition von 342 usw. Die Anordnung ergibt sich aus den Abhängigkeiten und den relativen Sensitivitäten der Parameter, die für E_A am größten und für λ_z am kleinsten ist (Tabelle 9). Die Subkondition von 1 für den ersten Parameter links ergibt sich aus der Definition in Gl. (97).

Die Subkondition sollte den Wert von etwa 1000 [62] nicht deutlich überschreiten. Dieser Bereich ist in Abb. 38 durch das graue Feld angedeutet. Daraus folgt, dass der vollständige Parametersatz nicht sinnvoll zu schätzen ist. Die gesamte Subkondition von über 12000 macht insbesondere die Parameter k_∞ und λ_z problematisch für eine simultane Schätzung. Bei der axialen Wärmeleitfähigkeit λ_z liegt das vor allem an der geringen Sensitivität des Parameters (Tabelle 9). Diese ist zwar für eine Einzelschätzung durchaus ausreichend, bei einer Simultanschätzung trägt sie jedoch maßgeblich dazu bei, dass das Problem „schlecht gestellt“ ist. Der geringe Einfluss der axialen effektiven Wärmeleitung ist in der Fachliteratur durchaus bekannt, im Folgenden soll dieser Parameter daher nach dem VDI-Wärmeatlas [69] fest vorgegeben werden.

Der reaktionskinetische Parameter k_∞ hat zwar eine sehr hohe Sensitivität, korreliert jedoch offensichtlich stark mit einem der anderen Parameter. Dieser Parameter muss auf Grund der Abhängigkeiten bei einer QR-Zerlegung auf der linken Seite des Parameters k_∞ in Abb. 38 (links) zu finden sein. Paarweise Untersuchungen des Parameters

k_∞ mit allen seinen linken Nachbarn ergeben eine Subkondition von $sc = 1551$ für das Parameterpaar k_∞ und E_A (Abb. 38, rechts). Dieser hohe Wert bei lediglich zwei Parametern ist ein eindeutiger Hinweis für eine Abhängigkeit zwischen den Parametern. Somit befindet sich dieses Parameterpaar an der Grenze der Schätzbarkeit [62]. Bei einer simultanen Schätzung noch weiterer Parameter muss einer der kinetischen Parameter vor der Schätzung aus dem Parametersatz entfernt werden; in diesem Fall bietet sich k_∞ an. Der Stoßfaktor steht vor der Exponentialfunktion der Arrheniusgleichung (30) und hat eine deutlich geringere Sensitivität als die Aktivierungsenergie E_A. Die Sensitivitätsanalyse hat somit zunächst eine positive Bewertung für eine simultane Schätzbarkeit der Parameter E_A, λ_r, D_r, α_w und D_z ergeben. Der tatsächliche Schwierigkeitsgrad wird letztlich durch die Kompatibilität des Modells und der Messwerte bestimmt. Da die Kondition bzw. Subkondition die größtmögliche Fehlerverstärkung angibt, können z.B. bei stark fehlerbehafteten Messwerten Schwierigkeiten bei der Konvergenz des Gauß-Newton-Verfahrens erwartet werden. Dieser Zusammenhang wird im Folgenden genauer untersucht.

6.3 Gewinnung der Startwerte zur Parameterschätzung

Geeignete Startwerte zur Parameterschätzung konnten zum Teil den Parameterwerten von Fiand [37] entnommen werden (Tabelle 3). Zu Dispersionskoeffizienten liegen dort jedoch keine Informationen vor. Es musste auf andere Literaturwerte zurückgegriffen und daher mit vergleichsweise „schlechten“ Startwerten begonnen werden. Daraus folgten „große“ Parameteränderungen bei den ersten Iterationsschritten des Gauß-Newton-Verfahrens. Dadurch gelangten die geschätzten Parameter in der Regel in Wertbereiche, bei denen das Reaktionssystem zu instabilem Verhalten neigt. Aus verfahrenstechnischer Sicht kann von einem „Durchgehverhalten“ des Reaktors gesprochen werden, wie es in einem Simulationsbeispiel in Kapitel 4 bereits diskutiert worden ist. Die extreme Reaktionsbeschleunigung führte hierbei zu sehr großen Temperatur- und Konzentrationsgradienten, insbesondere in axialer Richtung. Die steilen Gradienten führten die Diskretisierung mit gewichteten zentralen Differenzen häufig an die numerischen Grenzen. Die Folge waren Instabilitäten, die insbesondere im Temperaturprofil auftraten, siehe Abb. 39.

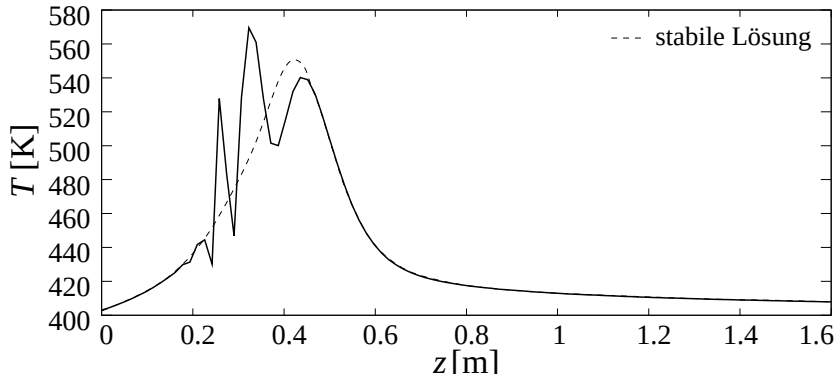


Abbildung 39: Temperaturprofil bei numerischer Instabilität

Erste Abhilfe brachte die Modellberechnung mit dem Upwind-Verfahren bei der Parameterschätzung. Das Upwind-Verfahren ist deutlich ungenauer, als die Verwendung zentraler Differenzen, wirkt aber stabilisierend (s. Kapitel 3.3.2). So konnten Startwerte gewonnen werden, die vergleichsweise nahe an der Lösung lagen. Bei einer erneuten Schätzung (Parameterverfeinerung) mit zentralen Differenzen musste dann nur noch mit kleinen Parameterkorrekturen gerechnet werden. Bereiche der Instabilität für die Parameterwerte wurden so nicht mehr erreicht.
Weiterhin wichtig zur Stabilisierung der Modellberechnung war es, die axiale Wärmeleitung λ_z „groß genug“ zu halten. Die axiale Wärmeleitung spielt zwar reaktionstechnisch eine geringe Rolle, ist aus numerischer Sicht jedoch unverzichtbar für eine stabile Berechnung mit zentralen Differenzen. Die großen zweiten Ableitungen im Wärmeleitungsterm sind nur bei einem ausreichend großen λ_z in der Lage, eventuell auftretende Oszillationen sofort wieder abzubauen. Für die Bestimmung der axialen Wärmeleitung hat sich in diesem Zusammenhang die feste Vorgabe nach dem VDI-Wärmeatlas [69] bewährt.

6.4 Schätzung der Wärmetransportparameter durch Entkoppelung

Die Wärmetransportparameter werden nach einigen Literaturangaben von der chemischen Reaktion beeinflusst. Um diesen Effekt zu erfassen, musste eine Entkoppelung der Teilvorgänge erreicht werden. Dazu wurde zunächst im hinteren Reaktorbereich, in dem die Reaktion nahezu abgeschlossen ist, eine Studie des radialen Wärmetransportes durchgeführt. Der Abkühlungsprozess in diesem Bereich lieferte die dazu notwendigen Temperaturgradienten.

Als Eintrittsprofil für die Berechnung konnten hierbei die Temperaturmessungen der Messebene Nr. 5 (s. Tabelle 8) verwendet werden. Die Temperaturmessungen der Messebenen Nr. 7, 9 und 11 wurden zu Anpassungen herangezogen, um die Wärmetransportparameter λ_r und α_w zu schätzen.

In Abb. 40 sind beispielhaft die angepassten Temperaturprofile für zwei Experimente

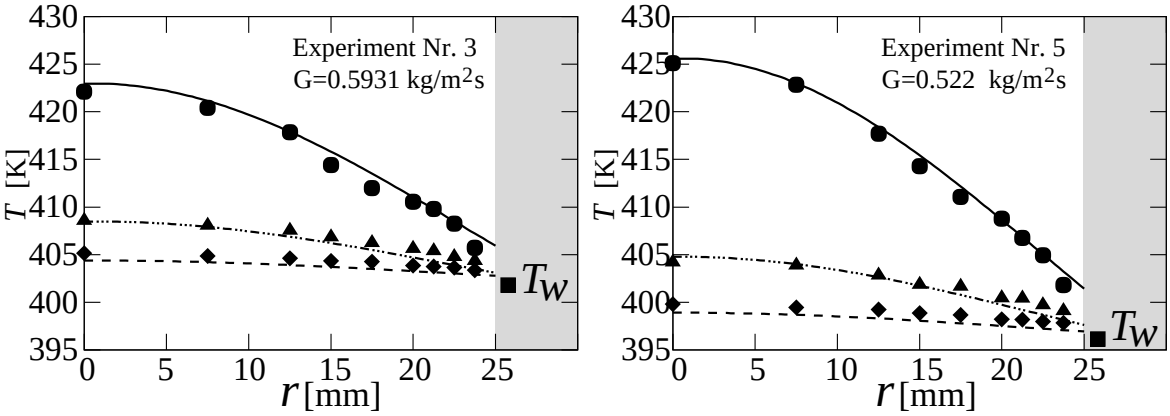


Abbildung 40: Temperaturprofile bei der Schätzung von λ_r und α_w

dargestellt. Die im vorangegangenen Kapitel diskutierten Ungenauigkeiten im wandnahen Bereich sind auch hier zu bemerken. Der Effekt ist in Anbetracht der vergleichsweise großen Durchmesserverhältnisse ($D/d = 10$) jedoch nur gering und liegt offensichtlich in der Größenordnung der Messgenauigkeit. Eine detailliertere Untersuchung der wandnahen Temperaturverhältnisse erscheint somit nicht sinnvoll. Die geschätzten Wärmetransportparameter sind in Abb. 41 dargestellt. Zum Vergleich sind auch die Literaturwerte [37] abgebildet. Die linearen Konfidenzintervalle sind als graue Fläche

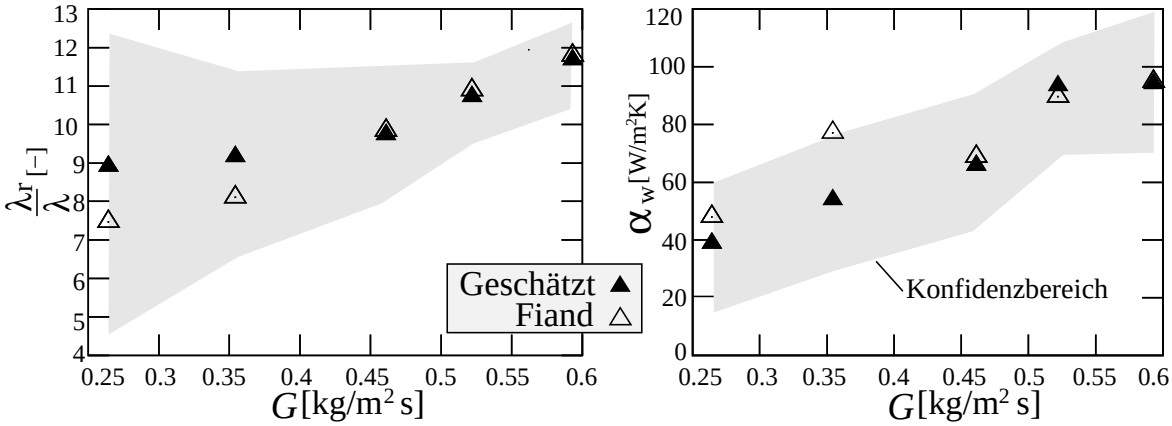


Abbildung 41: Geschätzte Wärmetransportparameter λ_r und α_w (mit Konfidenzbereich) im Vergleich zu den Werten von FIAND [37]

dargestellt. Auch hier kann wieder eine Verringerung der Schätzgenauigkeit mit abnehmender Strömung durch zunehmende Konfidenzbereiche festgestellt werden. Insbesondere gilt das für die radiale Wärmeleitfähigkeit. Das erklärt auch das Abweichen der hier vorgenommenen Neuevaluierung dieses Parameters gegenüber den Literaturwerten. Die Werte für die geschätzten Wärmetransportparameter λ_r und α_w (mit Konfidenzbereichen in %) sind in Tabelle 10 zu finden. Die Wärmetransportparameter lassen

Tabelle 10: Geschätzte Wärmetransportparameter λ_r und α_w (Konfidenzintervalle in %) für Experimente mit unterschiedlichen spezifischen Massenströmen

Exp.-Nr.	G[kg/m^{2}s]	λ_r/λ [-]		α_w [W/m^{2}K]	
4	0.2643	8.5	(22.4)	36.9	(29.3)
2	0.3542	9.0	(12.2)	52.7	(21.4)
1	0.4610	9.6	(9.0)	64.8	(17.8)
5	0.5220	10.6	(3.7)	92.0	(9.4)
3	0.5931	11.5	(5.5)	93.1	(12.8)

sich auf diese Weise offensichtlich nur sehr ungenau schätzen. Der Grund hierfür kann in der angewendeten stationären experimentellen Methodik und den daher vergleichsweise geringen Temperaturgradienten gesehen werden. Die in Kapitel 5 beschriebene instationäre Vorgehensweise könnte hierbei die Schätzbarkeit signifikant verbessern. Dazu müsste die Entkoppelung jedoch durch Wärmetransportexperimente ohne Reaktion erreicht werden. Im Folgenden soll daher die simultane Schätzung der kinetischen und der Wärmetransportparameter durchgeführt werden, da in der Reaktionszone mit größeren Temperaturgradienten zu rechnen ist.

6.5 Schätzung der kinetischen und der Transportparameter

Die Sensitivitätsanalyse ergab eine gute Bewertung zur simultanen Schätzbarkeit der Parameter E_A, λ_r, D_r, α_w und D_z. Diese Bewertung wurde jedoch lediglich auf Grund der Modellierung getroffen. Das endgültige Kriterium stellt die Kompatibilität, also die Übereinstimmung des Modells und der Messwerte dar. Das Maß für die Inkompatibilität ist das Residuum (die gewichtete Summe der Fehlerquadrate). Hierbei sind die Eignung des Modells zur Anpassung an die vorliegenden Messwerte sowie die Güte der Messungen von Bedeutung. Je geringer die Übereinstimmung der Messungen und des Modells oder je fehlerbehafteter die Messwerte sind, desto schlechter wird die Schätzbarkeit der Parameter sein. Das gute Konvergenzverhalten des Gauß-

Newton-Verfahrens bei der Schätzung der oben genannten Parameter lässt umgekehrt den Schluss zu, dass das Problem auch mit den realen Messwerten noch „ausreichend gut“ gestellt ist.

Bei allen Versuchen, simultan auch den Stoßfaktor k_∞ zu bestimmen, konnte erwartungsgemäß keine Konvergenz erreicht werden. Daher wurde, um auch diesen Parameter untersuchen zu können, ein anderer Weg eingeschlagen. Hierbei wurde der Parameter k_∞ zunächst willkürlich festgesetzt (z.B. auf den kleinsten möglichen Wert), um die anderen Parameter zu schätzen. Anschließend wurde durch eine sukzessive Vergrößerung von k_∞ und jeweilige Schätzung eine Schar lokaler Minima ermittelt. Durch deren Untersuchung konnte jeweils das globale Minimum und somit die optimalen Parameterwerte bestimmt werden. Diese Methode entspricht im Prinzip einem Homotopie-Verfahren [28]. Die optimal angepassten radialen und axialen Konzentrationsprofile sind in Abb. 42 beispielhaft für Experiment Nr. 3 dargestellt.

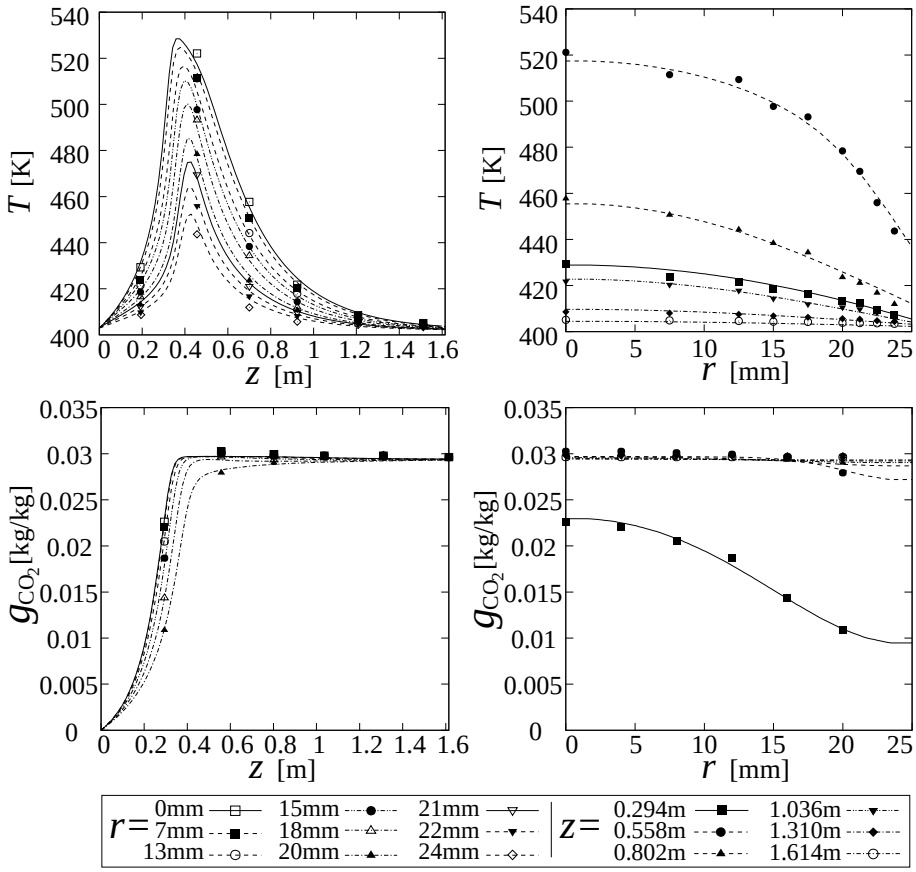


Abbildung 42: Angepasste Temperatur- und Konzentrationsprofile nach der Schätzung von kinetischen und Wärmetransportparametern

Eine Studie der Korrelationen der reaktionskinetischen Parameter führt zu interessanten Zusammenhängen. Es konnte beobachtet werden, dass der jeweilige geschätzte Wert für die Aktivierungsenergie E_A dem Stoßfaktor k_∞ „folgte“, während die anderen geschätzten Parameter davon kaum beeinflusst wurden. Dies bestätigt die Ergebnisse der Sensitivitätsstudie (Abb. 38), die für die kinetischen Parameter eine außerordentlich hohe Abhängigkeit festgestellt hatte. Derart korrespondierende Werte können in Form eines sog. Fortsetzungsdiagramms dargestellt werden. In Abb. 43 (oben links) ist die Aktivierungsenergie über dem Stoßfaktor für alle Experimente aufgetragen. Er-

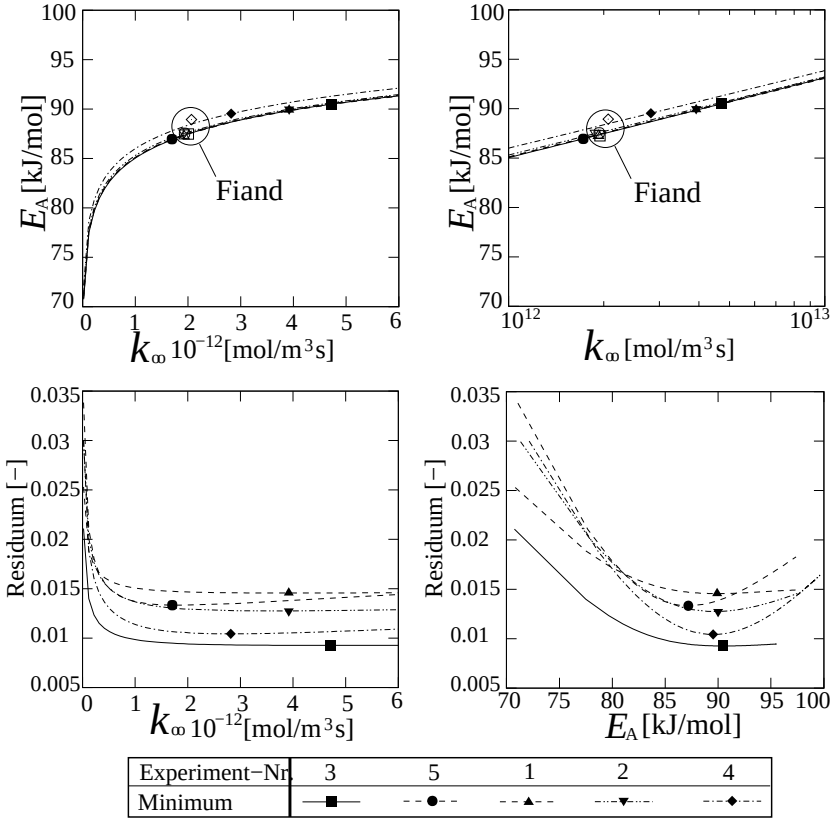


Abbildung 43: Fortsetzungsdiagramme (oben) und Residuen (unten) sowie globale Optima für die kinetischen Parameter k_∞ und E_A

staunlich ist, dass mit einer Ausnahme alle Experimente nahezu identische Kurven im Fortsetzungsdiagramm ergeben. Eine (natürliche) Logarithmierung der Abszisse führt zu einer linearen Abhängigkeit (Abb. 43 oben rechts). So lassen sich die vorliegenden Abhängigkeiten auch mit Hilfe des natürlichen Logarithmus approximieren. Der Grund dafür liegt in der Exponentialfunktion im Arrhenius-Ansatz bei relativ geringen Temperaturdifferenzen ($\Delta T \approx 150$ K), was zu einer hohen Abhängigkeit der kinetischen

Parameter führt. Wie stark diese Abhängigkeit ist, zeigt die Korrelation

$$E_A = 3.52 \ln(k_\infty) - 12.3 \tag{126}$$

für die vier übereinstimmenden Kurven (k_∞ in [mol/m^{3}s] und E_A in [kJ/mol]). Eine Maßstabsübertragung auf größere Reaktoren ist somit fragwürdig. Die unteren Grafiken in Abb. 43 stellen die Residuen entlang der Kurve im Fortsetzungsdiagramm dar (also bei entsprechender Variation beider Parameterwerte!). Die globalen Minima sind schwach ausgeprägt; dies wird insbesondere bei der Darstellung des Residuums als Funktion des Stoßfaktors k_∞ (unten links) deutlich. Die vergleichsweise starke Abhängigkeit der kinetischen Parameter ist somit abermals erwiesen.
Bemerkenswert ist, dass die von FIAND [37] ermittelten Werte für die kinetischen Parameter deutlich enger beieinander liegen. Eine plausible Erklärung hierfür ist, dass dort die Simplex-Methode zur Parameterschätzung verwendet wurde. Die geschätzten Parameterwerte sind vermutlich stark durch die Wahl der Startwerte beeinflusst. In dem vorliegenden Fall ist der Verlauf des Residuums für alle fünf Experimente sehr ähnlich. Die kleinsten Residuumwerte liegen entlang der in Abb. 43 (oben links) dargestellten Kurven. Entlang jeder dieser Kurven ist das Residuum in einem großen Bereich nahezu konstant. Die Wahl der Startwerte führt beim „Weg des steilsten Abstieges“ somit zwangsläufig immer zu einem bestimmten Punkt auf der Minimumkurve, wie das in Abb. 44 zweidimensional dargestellt worden ist. Solche Verfahren liefern (im Gegen-

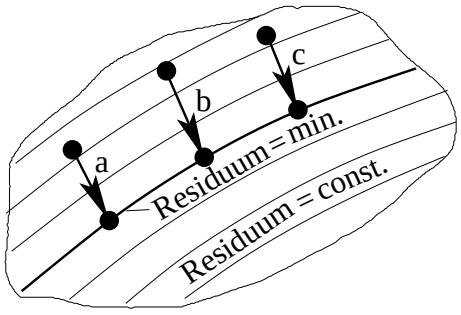


Abbildung 44: „Wege des steilsten Abstieges“ (a,b,c) mit unterschiedlichen Startwerten und Lösungen (durch Höhenkurven dargestelltes Residuum der kinetischen Parameter)

satz zum Gauß-Newton-Verfahren) in der Regel auch bei Konvergenz keine Information darüber, wie ausgeprägt das Minimum ist. Die Verwendung gleicher Startwerte kann somit in allen fünf Schätzungen zu sehr ähnlichen Lösungen führen. Auf diese Weise wird eine Modelladäquatheit vorgetäuscht, die aber durch die vorgestellte Analyse widerlegt worden ist.

Die optimalen Werte der kinetischen und der Transportparameter sind in Tabelle 11 zusammengestellt. Abgesehen von der effektiven radialen Wärmeleitfähigkeit λ_r kann

Tabelle 11: Optimale Werte für kinetische und Transportparameter

Versuch-Nr.	4	2	1	5	3
G[kg/m^{2}s]	0.2643	0.3542	0.4610	0.5220	0.5931
λ_r/λ [-]	8.413	8.393	11.830	10.903	11.332
D_z [m^2/s]	2.773 10^{-2}	2.876 10^{-2}	1.694 10^{-2}	4.383 10^{-2}	3.597 10^{-2}
D_r [m^2/s]	2.067 10^{-4}	1.619 10^{-4}	1.543 10^{-5}	2.865 10^{-4}	4.676 10^{-5}
α_w [W/m^{2}K]	115.819	106.945	53.366	88.441	87.933
E_A [kJ/mol]	89.534	90.000	89.902	87.176	90.499
k_∞[mol/m^{3}s]	2.979 10^{12}	4.004 10^{12}	4.179 10^{12}	1.865 10^{12}	5.031 10^{12}
Residuum [-]	9.634 10^{-3}	1.224 10^{-2}	1.459 10^{-2}	1.431 10^{-2}	9.156 10^{-3}

keine ausgeprägte Abhängigkeit von der Strömungsgeschwindigkeit festgestellt werden. Die Schwankungen z.B. für α_W können auf die abnehmende Sensitivität bei geringeren Strömungsgeschwindigkeiten zurückgeführt werden. Die Schwankungen für die effektive radiale Dispersion D_r bewegen sich sogar in der Größenordnung einer Zehnerpotenz. Diese Beobachtungen werden auch durch die relativen Konfidenzintervalle der geschätzten Parameter (Tabelle 12) bestätigt. Auffallend klein sind die Konfidenzintervalle für

Tabelle 12: Relative Konfidenzintervalle der geschätzten Parameter (in [%])

Versuch-Nr.	4	2	1	5	3
G[kg/m^{2}s]	0.2643	0.3542	0.4610	0.5220	0.5931
λ_r/λ	1.98	2.55	4.70	3.08	2.56
D_z	4.04	6.07	14.08	3.33	5.57
D_r	5.90	11.05	85.99	9.23	23.79
α_w	10.23	12.97	3.89	9.17	4.25
k_∞	0.01	0.02	0.02	0.01	0.01
E_A	0.04	0.03	0.04	0.04	0.02

die kinetischen Parameter; dies ist durch den dominanten Einfluss der chemischen Reaktion zu erklären und bewirkt auch die außerordentlich hohen Sensitivitäten der Reaktionsparameter. Bei den effektiven Dispersionskoeffizienten ist offensichtlich mit größeren Ungenauigkeiten zu rechnen, insbesondere gilt dies für die radiale Dispersion D_r, da in radialer Richtung vergleichsweise nur kleine Konzentrationsgradienten vorliegen.

Im Folgenden wurde der Versuch unternommen, die Dispersionskoeffizienten nach bekannten, der Fachliteratur entnommenen Beziehungen (Kapitel 2.5) zu berechnen und festzusetzen. Die axiale Dispersion D_{iz} (für die Stoffkomponente i) in Gl. (33) erwies sich dabei jedoch auf Grund der großen axialen Konzentrationsgradienten als zu sensibel. Das Fixieren dieses Parameters führte zu derart stark ausgeprägten Inkompatibilitäten, dass die anschließenden Anpassungsversuche erfolglos blieben. Der deutlich weniger sensitive radiale Dispersionskoeffizient D_{ir} konnte dagegen durch Gl. (32) ausgedrückt werden [1]. Diese Beziehung liefert für den betrachteten Temperatur- und Geschwindigkeitsbereich Werte für D_{ir} von $1.6 \cdot 10^{-4} - 5 \cdot 10^{-4}$ m^2/s und scheint sich somit im Einklang zu den geschätzten Werten aus den Experimenten Nr. 2, 4 und 5 zu befinden. Für die Experimente Nr. 1 und 3 liefert Gl. (32) etwa um eine Zehnerpotenz zu große Werte.
Nach der Festlegung der radialen Dispersion wurden die übrigen Parameter erneut angepasst und korrigiert. Um den Rechenaufwand dieser sukzessiven Suche des globalen Minimums zu verringern, wurde der Stoßfaktor k_∞ dabei unverändert gelassen. Die Anpassung eines der beiden kinetischen Parameter reichte bei den vergleichsweise geringen Modelländerungen aus, da das Minimum sehr schwach ausgeprägt (Abb. 43 unten links) ist. Die Auswirkungen auf die Qualität der Anpassungen sind in Abb. 45 beispielhaft für Experiment Nr. 3 dargestellt. Der erhöhte Queraustausch führt zunächst zum verstärkten Transport des noch nicht umgesetzten Kohlenmonoxids aus den weniger reaktiven wandnahen Bereichen (Abb. 45 a, b) hin zur Rohrmitte, wo die Temperatur als Folge des größeren Umsatzes ansteigt (Abb. 45 oben rechts). Die Konzentrationsverhältnisse in Wandnähe werden somit stärker von dem Reaktionsgeschehen im Innenbereich beeinflusst. Die Reaktionsfront in Wandnähe verschiebt sich in Richtung des Reaktoreintritts (Abb. 45 unten links) und die radialen Konzentrationsprofile für das Kohlendioxid (g_{CO_2}) erscheinen einheitlicher (Abb. 45 unten rechts). Die nach der Festlegung der radialen Dispersion korrigierten Parameterwerte sind in Tabelle 13 dargestellt. Die Erhöhung der radialen Dispersion und die damit einhergehende Konzentration der Wärmeentwicklung auf einen kleineren Reaktionsbereich führte zur Vergrößerung der Wärmetransportkoeffizienten, insbesondere von α_W. Die axiale Dispersion D_z ist nur in geringem Maße betroffen, da sie durch die sehr stark ausgeprägten axialen Konzentrationsprofile sehr genau definiert ist. Die Aktivierungsenergie E_A ändert sich ebenfalls nur wenig. „Bezahlt“ wird der Ersatz von D_r durch die Literaturkorrelation mit größerer Ungenauigkeit in einigen anderen Parametern, insbesondere gilt dies für α_W (Tabelle 14).

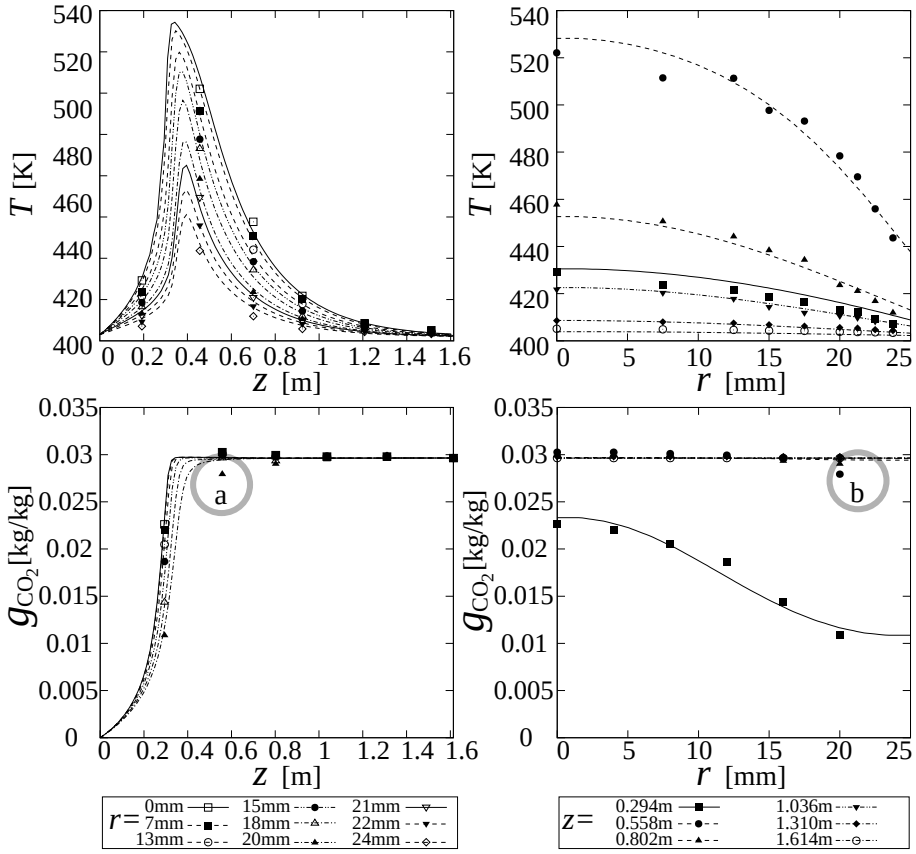


Abbildung 45: Temperatur- und Konzentrationsprofile nach korrigierter Schätzung

Tabelle 13: Korrigierte Parameterwerte

Versuch-Nr.	4	2	1	5	3
G[kg/m^{2}s]	0.2643	0.3542	0.4610	0.5220	0.5931
λ_r/λ [-]	9.001	8.220	10.303	10.953	11.619
D_z [m^2/s]	2.812 10^{-2}	2.733 10^{-2}	1.651 10^{-2}	4.438 10^{-2}	2.197 10^{-2}
α_w [W/m^{2}K]	101.461	178.816	71.151	102.279	85.541
E_A [kJ/mol]	89.276	89.771	89.745	87.038	90.398
Residuum [-]	9.807 10^{-3}	1.303 10^{-2}	1.776 10^{-2}	1.475 10^{-2}	1.645 10^{-2}

Einige der geschätzten Parameterwerte sind trotz visuell zufriedenstellender Anpassungen mit ausgeprägten Temperaturprofilen und vertretbaren Residuen über einen vergleichsweise großen Bereich verteilt. Insbesondere gilt das auch hier für die Transportparameter. Eine Abhängigkeit vom spezifischen Massenstrom G ist nicht festzu-

Tabelle 14: Relative Konfidenzintervalle der korrigierten Parameter (in %)

Versuch-Nr.	4	2	1	5	3
G[kg/m^{2}s]	0.2643	0.3542	0.4610	0.5220	0.5931
λ_r/λ	3.22	3.70	6.56	4.04	6.28
D_z	4.34	5.97	17.51	3.76	13.60
α_w	7.30	17.83	13.17	8.91	15.38
E_A	0.04	0.04	0.05	0.04	0.04

stellen. Der Grund hierfür kann erneut in der stationären experimentellen Methodik vermutet werden. Deutlich bessere Schätzungen der Wärmetransportparameter konnten in Kapitel 5 durch eine langsam instationäre Methodik erreicht werden. Auf Grund der sehr schnellen Reaktion und der Inadäquatheit des quasihomogenen Modells für dynamische Vorgänge müssten die Schätzungen der Wärmetransportparameter ohne Reaktion erfolgen. Anschließend könnten die kinetischen Parameter aus stationären Experimenten gewonnen werden. Um diese trotz der hohen Abhängigkeiten simultan schätzen zu können, muss die experimentelle Vorgehensweise vorab durch theoretische Untersuchungen vorbereitet werden. Im Folgenden wird eine Studie zur erforderlichen Mess- und Modellierungsqualität sowie zur geeigneten Messstellenanordnung durchgeführt.

6.6 Studien zur Messwertqualität und Kompatibilität

Als Beispiel einer Parameterschätzung mit hohem Schwierigkeitsgrad soll hier die simultane Schätzung der reaktionskinetischen Parameter k_∞ und E_A herangezogen werden. Die große Konditionszahl ist typisch für das in der Regel schlecht gestellte Problem der simultanen Schätzung dieser Parameter. Die Kondition ist ein Maß für die größtmögliche Fehlerverstärkung. Inwieweit sich diese Verstärkung tatsächlich auswirkt, ist vor allem von der Kompatibilität des Modells und der Messwerte abhängig. Die Kompatibilität ist eine grundsätzliche Übereinstimmung der mathematischen Modellierung mit dem beschriebenen reaktionstechnischen Problem in Verbindung mit der Messwertqualität. Die Qualität der Messwerte ist abhängig von deren Anzahl und der Messgenauigkeit. Ihr Informationsgehalt ist vor allem vom Versuchsaufbau und der Methodik bestimmt. Ein wichtiger Aspekt ist z.B. eine adäquate Positionierung der Messstellen. Unter Messgenauigkeit ist die Größe statistisch verteilter Messfehler zu verstehen.
Um die beschriebenen Effekte untersuchen zu können, wurden zunächst künstliche Messwerte erzeugt. Dabei handelt es sich um Modell-Lösungen bei Verwendung der optimierten Parameterwerte. Um technisch vergleichbare Messwerte zu generieren, wurden die künstlichen Messwerte durch Aufprägen statistischer Störungen „verrauscht“. Hierzu wurde die Gaußsche Normalverteilung mit unterschiedlichen Varianzen verwendet. Inkompatibilitäten wurden künstlich durch das Auslenken eines nicht geschätzten, ausreichend sensitiven Parameters geschaffen. Dazu ist z.B. die axiale Dispersion D_z geeignet.

Zunächst wurden Untersuchungen bezüglich der erforderlichen Anzahl von Messstellen in axialer und radialer Richtung durchgeführt. Hierbei wurde die Anzahl der Messstellen in einem großen Bereich variiert. Auf diese Weise konnte gezeigt werden, dass die kinetischen Parameter durchaus simultan schätzbar sind, wenn nur genug Messstellen innerhalb der Hauptreaktionszone vorhanden sind. Notwendig ist hierbei nicht, die Gesamtzahl von Messstellen zu erhöhen, es muss jedoch hinreichend häufig an den „richtigen“ Stellen gemessen werden. Im vorliegenden Fall war es ausreichend, zwei Messebenen hinzuzufügen, eine davon im Bereich des stärksten Umsatzes, also dort, wo die axialen Konzentrationsgradienten am größten sind[1]. Diese zusätzliche Information genügte, um sogar die anspruchsvolle simultane Schätzung der beiden kinetischen Parameter durchführen zu können. Darüber hinaus konnte in Richtung beider

[1]Diese Ergebnisse zeigen, wie wichtig die adäquate Positionierung der Messfühler ist; dies ist durch den vorgeschlagenen Kombinationsreaktor vergleichsweise leicht zu realisieren.

Koordinatenachsen ein vergleichsweise geringer Einfluss der Messdichte auf die Ergebnisse der Parameterschätzung festgestellt werden. Die Abweichungen der geschätzten Parameterwerte bewegten sich im Bereich von unterhalb 5 % bei der Variation der Messdichte entlang beider Raumkoordinaten. In radialer Richtung reichten sogar zwei Konzentrationsmessungen aus, um die kinetischen Parameter simultan mit zufriedenstellender Präzision zu schätzen. Der Grund dafür sind die äußerst geringen radialen Konzentrationsgradienten. Der wichtigste Informationsgehalt ist also in den axialen Konzentrationsprofilen enthalten.
Hier soll jedoch keineswegs der Eindruck erweckt werden, dass die Messdichte von geringer Bedeutung sei. Zur Schätzung z.B. der radialen Wärmetransportparameter ist insbesondere in radialer Richtung eine möglichst hohe Messdichte erforderlich. Vielmehr soll betont werden, dass der Messortwahl eine mindestens ebenso große Bedeutung zukommt. Auf Grund der technisch begrenzten Anzahl von Messstellen ist deren Positionierung um so wichtiger.
Eine gleichmäßige räumliche Verteilung der Konzentrations-Messstellen in Form von Messebenen scheint sich im Bereich der Hauptreaktionszone nachteilig auszuwirken. Bei schnellen Reaktionen mit intensivem Queraustausch und daher geringen radialen Konzentrationsgradienten, scheinen in Messebenen angeordnete Messstellen zu redundanten Messwerten mit vermindertem Informationsgehalt zu führen. Daher könnte eine Abwendung von der klassischen Messebene hin zu Messarealen mit räumlich verteilten Messstellen in Betracht gezogen werden, wie das etwa in Abb. 46 verdeutlicht ist.

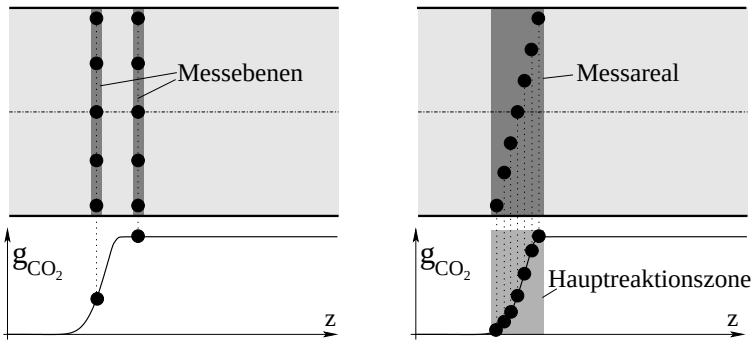


Abbildung 46: Messebene (links) und Messareal (rechts)

Eine vergleichsweise schmale Reaktionszone ist durch ein Areal mit räumlich versetzten Messstellen deutlich leichter zu erfassen als durch eine nur radial ausgerichtete Messebene. Auch könnte durch diese Verteilung der Messstellen die Beeinflussung der Strömung verringert werden. Außerhalb der Reaktionszone könnten sich Messebenen

durchaus auch weiterhin bewähren, insbesondere zur Beurteilung der Qualität der quasihomogenen Modellierung.
Um den Einfluss der Gewichtung von Messgrößen auf die Parameterschätzung zu untersuchen, wurden die Gewichtungen $y_1, ..., y_m$ des Residuums in Gl. (99) versuchsweise durch den Wert Eins ersetzt. Da diese sonst Werte in der Größenordnung der Messgrößen haben, wurde die Temperatur somit nun deutlich stärker berücksichtigt als die Konzentrationen. Bemerkenswert war, dass der Einfluss auf die geschätzten Parameterwerte sehr gering war, insbesondere auf die gut schätzbaren kinetischen Parameter. Bei zukünftiger experimenteller Arbeit könnten somit die technisch einfacheren Temperaturmessungen im Vordergrund stehen. Zu berücksichtigen ist, dass diese Resultate für die untersuchte einfache Reaktion gelten. Aussagen zur Messmethodik bei komplexen Reaktionen können mit der vorliegenden Studie nicht getroffen werden.
Zur Gewinnung möglichst aussagekräftiger Messwerte für die vorliegende chemische Reaktion sollten im Vorfeld der experimentellen Arbeit zunächst Simulationsstudien durchgeführt werden. Die hier vorgestellte Methodik kann zusammen mit der Sensitivitätsanalyse wichtige Hinweise zur vorteilhaften Messstellenpositionierung liefern. Insbesondere gilt dies für den mit Hilfe von Simulationen im voraus eingrenzbaren Bereich der Hauptreaktionszone. Anschließend könnte auch der Versuch unternommen werden, die Reaktion experimentell durch „Feineinstellung“ von Eingangsgrößen (z.B. Eintrittstemperatur oder -konzentrationen) so zu beeinflussen, dass sich die Hauptreaktionszone möglichst genau im Bereich der Messstellen befindet.

Um den Einfluss der Inkompatibilität zu untersuchen, wurden die anfangs „idealen“, künstlich generierten Messwerte vor der Anpassung durch Anwendung statistischer Störungen ausgelenkt. Dazu wurden Zufallszahlen mit Gaußscher Normalverteilung verwendet. Die Größe der Störung der Messwerte kann durch die Varianz der Normalverteilung festgelegt werden. Um zunächst einen Eindruck von der Auswirkung der statistischen Störungen zu vermitteln, sind in Abb. 47 beispielhaft Messwerte dargestellt, die mit Varianzen von 1 und 5 K bzw. kg/kg ausgelenkt wurden. Dies sind sicherlich größere statistische Fehler, als bei technisch sinnvollen Messungen. Zur Untersuchung der grundsätzlichen Zusammenhänge wurden hier aber auch noch größere Werte eingesetzt. Die Auswirkungen der unterschiedlichen Fehler auf die kinetischen Parameter sind in Abb. 48 dargestellt. Die linke Grafik stellt die relative Abweichung des Stoßfaktors $|\Delta k_\infty|$ dar, die durch die Fehlereinwirkungen verursacht wurden. Dieser Modellparameter ist durch das nur schwach ausgeprägte Minimum besonders anfällig für Störeinflüsse, wie im vorangegangenen Kapitel gezeigt wurde. Auf der Abszisse wur-

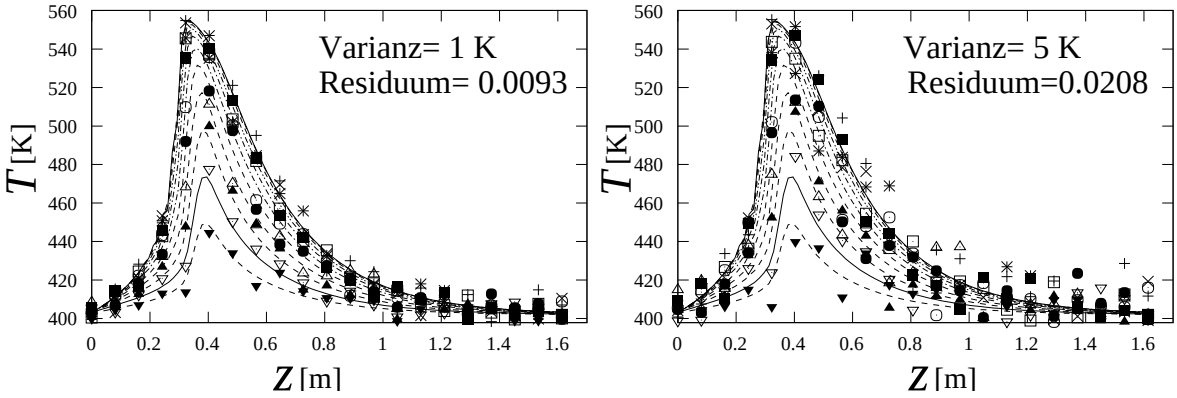


Abbildung 47: Simulation mit unterschiedlich stark ausgelenkten Messwerten

de das Residuum (Summe der gewichteten Fehlerquadrate) aufgetragen. Das Residuum ist ein geeignetes Maß für Inkompatibilitäten unterschiedlicher Art und ermöglicht den Vergleich der Auswirkungen von statistischen und systematischen Fehlern. Die Auswirkungen statistischer Fehler sind im unteren Bereich der Abb. (48, links) zu sehen („o“-Symbole auf schraffiertem Feld). Die Abweichungen der kinetischen Parameter steigen mit zunehmendem Residuum erwartungsgemäß an. Zwischen der maximalen Abweichung und dem Residuum scheint ein linearer Zusammenhang zu bestehen. Im technisch relevanten Bereich für das vorliegende System (Residuum < 0.02) liegt diese unter 10 %.

Um den Einfluss systematischer Fehler untersuchen zu können, wurden dem System außer statistischen zusätzlich auch systematische Störungen aufgeprägt. Dazu wurden jeweils einige der statistisch gestörten Messwerte verwendet, ihre Auswahl erfolgte nach dem Zufallsprinzip. Systematische Fehler wurden durch sukzessive Auslenkung des axialen Dispersionskoeffizienten D_z erzeugt. Die Abweichungen für den Parameter k_∞, die sich so ergaben, sind in Abb. (48, links) durch Linien dargestellt. Die unterschiedlichen Linien ergeben sich durch die Verwendung unterschiedlich fehlerbehafteter Messwerte. Dies entspricht einer Varianz in einem Bereich von 0 bis 20. Die Auswirkungen systematischer Fehler erweisen sich hierbei als deutlich stärker, als die durch statistische Fehler. Die relativen Parameterabweichungen steigen bei vergleichsweise kleinen Änderungen des Residuums überproportional an. Die Abweichungen der kinetischen Parameter kompensieren also die Wirkung der Inkompatibilitäten (Abb. 48, rechts). Die Abhängigkeiten zwischen den Parametern stellen den dazu notwendigen Freiheitsgrad zur Verfügung. Der mit steigender Varianz zunehmend steilere Verlauf der Kurven beruht auf der Tatsache, dass mit steigender Auslenkung der Messwerte (also bei größerem Residuum) auf Grund zunehmender Inkompatibilität auch der Frei-

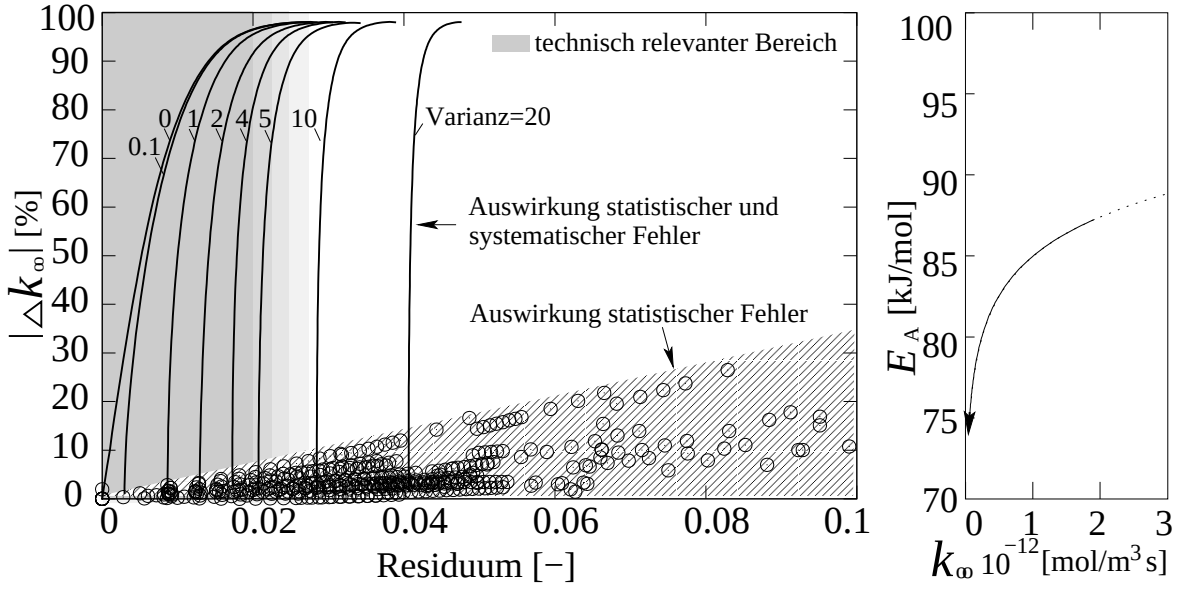


Abbildung 48: Relative Abweichung der Schätzung von k_∞ durch systematische und statistische Fehler (links), simultane Abweichung beider kinetischer Parameter (rechts)

heitsgrad der Anpassung erhöht wird. Statistisch stärker gestörte Messwerte verfügen über einen geringeren Informationsgehalt, Modellabweichungen werden bei Anpassung durch entsprechende Verschiebungen kompensiert.

Der Vermeidung systematischer Fehler scheint somit eine besonders große Bedeutung zuzukommen. Hierbei handelt es sich wohl überwiegend um Modellierungsfehler, obwohl das gleiche natürlich auch für systematische Fehler gilt, die bei der experimentellen Arbeit auftreten. Der Schwerpunkt zukünftiger Bemühungen sollte somit auf der Modellierung beruhen, da vergleichsweise geringe Modellierungsfehler offensichtlich großen Einfluss auf die Parameterschätzung ausüben. Dies gilt insbesondere für die Modellierung einer Formalkinetik. Auch müsste der grundsätzliche Einfluss der quasihomogenen Modellierung durch Gegenüberstellung mit einem heterogenen Reaktormodell überprüft werden. Dies setzt allerdings auch entsprechende phasendefinierte Messungen voraus, für die es bisher kaum messtechnische Lösungen gibt. Die zu erwarteten Temperaturgradienten bei instationärer heterogener Modellierung und dynamischer Fahrweise der Anlage könnte zu entsprechender Entkoppelung der reaktionskinetischen Parameter führen. Zunächst erscheint es sinnvoll, diese Zusammenhänge durch Verwendung künstlich generierter Messwerte anhand eines heterogenen Modells zu untersuchen.

7 Fazit

In der vorliegenden Arbeit wird basierend auf einem universellen Reaktorkonzept das Softwarepaket MoreSeePack zur Simulation von gaskatalytischen Reaktionen sowie zur Schätzung von Modellparametern entwickelt. Dabei wird sowohl auf eine möglichst einfache Bedienung als auch auf einen hohen Freiheitsgrad bei der Problemdefinition geachtet. So lassen sich mit vergleichsweise geringem Aufwand sehr unterschiedliche Reaktorstrukturen definieren und berechnen. Zur Simulation stehen wahlweise unterschiedliche Arten der Diskretisierung zur Verfügung. Upwind-Verfahren ergeben vergleichsweise ungenaue Lösungen, wirken aber häufig stabilisierend, indem unerwünschte numerische Oszillationen unterdrückt werden. Dies ist insbesondere bei sehr schnellen Reaktionen von Bedeutung, da dort kleine Parameteränderungen zu sehr großen Temperatur- und Konzentrationsgradienten führen können. Auf diese Weise kann bei einer Parameterschätzung der zu untersuchende Parameterbereich zunächst mit dem robusten Upwind-Verfahren eingegrenzt werden. Anschließend kann eine genauere Lösung der Parameterschätzung unter Verwendung der deutlich genaueren zentralen Differenzen ermittelt werden. Im Programmsystem sind weiterhin viele mathematische Hilfsmittel für Modell- und Parameterstudien, zur Sensitivitätsanalyse sowie zu Studien der Residuen implementiert. Somit kann z.B. die Schätzbarkeit von Modellparametern vorab überprüft werden. Nach der Schätzung können Untersuchungen der Zuverlässigkeit der Parameterwerte durchgeführt werden.
Unter Verwendung der neuen Software werden in dieser Arbeit mehrere Studien durchgeführt. So wird beispielhaft die Untersuchung einer geeigneten Reaktorstruktur für eine CO-Oxidation vorgestellt. Durch Simulationsstudien wird eine Struktur mit Vorteilen bezüglich Reaktionsführung und Energieverbrauch ermittelt.
Weiterhin werden umfangreiche Schätzungen von Modellparametern unter Verwendung realer Messwerte durchgeführt. Zunächst wird eine integrierende Beschreibung des radialen Wärmetransports in durchströmten Katalysatorschüttungen ohne chemische Reaktionen vorgestellt. Das abgeleitete Modell vereinigt das herkömmliche α_W-Modell mit dem neueren $\lambda_r(r)$-Modell. Besondere Beachtung finden hierbei kleine Rohr-/Partikeldurchmesserverhältnisse und geringe Strömungsgeschwindigkeiten, für die Literaturkorrelationen besonders unsicher sind. Zur Anpassung werden bekannte experimentelle Daten mit unterschiedlichen Rohrdurchmessern und Partikelformen verwendet. Ein Konzept auf der Grundlage langsam instationärer Experimente ermöglicht die Messung von Temperaturgradienten auch bei geringen Strömungsgeschwindigkeiten. Es werden angepasste radiale Temperaturprofile mit bekannten Ansätzen aus der

Literatur verglichen sowie Korrelationsgleichungen für die Wärmetransportparameter angegeben.
Das integrierende Modell zur Bestimmung der radialen Wärmetransportparameter liefert in Verbindung mit dieser Versuchsstrategie einen Beitrag zur Erklärung des radialen Wärmetransports in durchströmten Schüttschichten bei kleinen Durchmesserverhältnissen und geringen Strömungsgeschwindigkeiten. Die Formulierung eines integralen Ansatzes vereint die Vorstellungen des bewährten α_W-Modells mit dem neu vorgeschlagenen $\lambda_r(r)$-Modell. Als Ergebnis der Studien können Werte der Wärmetransportparameter geschätzt sowie einfache Korrelationsgleichungen hergeleitet werden. Es zeigt sich, dass die Anisotropie der Schüttung bei kleinen Rohr-/Partikeldurchmesserverhältnissen erwartungsgemäß sehr stark ausgeprägt ist. Vor allem gilt dies für nicht kugelförmige Füllkörper. Die gute Schätzbarkeit der Modellparameter wurde durch eine adäquate experimentelle Methodik, die große Anzahl von Messdaten sowie durch die zahlreichen mathematisch-numerischen Möglichkeiten der neuen Auswertungssoftware erreicht. Trotzdem muss nochmals auf die Grenzen des quasihomogenen Modells hingewiesen werden. Die einfache Formulierung kann die komplexen Verhältnisse in Zufallsschüttungen nur unvollständig beschreiben. Um genauere Aussagen machen zu können, sind Experimente mit der jeweiligen Schüttung notwendig.
Abschließend werden simultane Schätzungen der kinetischen sowie der Transportparameter anhand der bereits erwähnten CO-Oxidation durchgeführt. Bei den Parameterschätzungen kommen stationäre Temperatur- und Konzentrationsmessungen zur Anwendung. Dabei werden zunächst die Wärmeleitkoeffizienten durch eine geeignete Entkoppelung gesondert, also weitgehend unbeeinflusst von der chemischen Reaktion geschätzt. Die Sensitivitätsanalyse belegt große Abhängigkeiten, insbesondere unter den kinetischen Parametern. Hierdurch werden simultane Schätzungen aller Modellparameter sehr erschwert. Dennoch können durch umfangreiche Untersuchungen optimale Werte für die Modellparameter gefunden werden. Des weiteren wird der Einfluss von Literaturkorrelationen für einige Modellparameter auf die Schätzung anderer Parameter untersucht.
Zur Untersuchung grundsätzlicher Einflüsse der Modellierung und der Messwertqualität auf die Parameterschätzung wurden durch Simulation künstliche Messwerte erzeugt. So kann gezeigt werden, dass schon geringe Abänderungen der Messstellenanordnung eine signifikante Verbesserung der Schätzbarkeit der kinetischen Parameter ergeben kann. Eine geeignete Anordnung der Messstellen in spezifischen Bereichen der Hauptreaktionszone liefert wesentlich präzisere und verlässlichere Schätzungen.
Durch gezielte Beeinflussung der Kompatibilität des Modells und der Messwerte kann

die signifikante Wirkung insbesondere von systematischen Modellierungsfehlern auf die geschätzten Parameterwerte aufgedeckt werden. Dies wirkt sich auf Grund der hohen Abhängigkeiten zwischen den Modellparametern im untersuchten System besonders stark aus. Gleichverteilte statistische Fehler führen bei ähnlichen Residuen (also vergleichbarer Inkompatibilität) zu deutlich geringeren Beeinflussungen der geschätzten Parameterwerte. Der Schwerpunkt zukünftiger Bemühungen sollte daher auf der Weiterentwicklung der Modellierung liegen.

Durch die in dieser Arbeit beschriebene Vorgehensweise können erfolgreiche Parameterschätzungen unter Verwendung der im Gegensatz zum heterogenen Ansatz, vergleichsweise einfachen quasihomogenen Modellierung durchgeführt werden. Die Modellvereinfachungen sind aber vermutlich die Ursache für die oft starken Korrelationen zwischen den Modellparametern. Es konnte durch eine langsam instationäre Experimentiertechnik eine Informationsmaximierung und teilweise auch eine Entkoppelung der voneinander abhängigen Parameter erreicht werden. Sogar bei stationärer Vorgehensweise kann die Qualität der Anpassungen durch eine geeignetere Messmethodik deutlich verbessert werden.

Ausgehend von den Ergebnissen dieser Arbeit erscheinen vergleichende Studien von quasihomogener und heterogener Modellierung sinnvoll. Es sollte geklärt werden, ob die Auflösung der Verhältnisse in der fluiden und der festen Phase bei heterogenen Modellen zur Verminderung der Parameterabhängigkeiten führt. Hierbei sollten insbesondere instationäre Experimentiertechniken im Vordergrund stehen. Es kann angenommen werden, dass die Berücksichtigung der großen Interphasengradienten deutlich zur Schätzbarkeit einiger Modellparameter beiträgt. Dazu müsste das Programmsystem MoreSeePack um die entsprechenden Programmteile erweitert werden. Hierzu bietet die modulare Programmstruktur bereits geeignete Schnittstellen.

Literatur

[1] **Adler, R. et al.:** *Verfahrenstechnische Berechnungsmethoden - Teil 5, Chemische Reaktoren*, VCH 1986

[2] **Adler, R.; Nelles, J.:** *Experimentelle und Auswertungsmethoden zur reaktionstechnischen Untersuchung heterogen-(gas)katalytischer Prozesse*, Teil XIII: *Gradientenbehaftete Reaktoren - Methodische Übersicht*, Chem. Techn. **39**, 1987, 376-379

[3] **Adler, R.; Helmer, A.; Schmoz, G.; Nelles, J.:** *Experimentelle und Auswertungsmethoden zur reaktionstechnischen Untersuchung heterogen-(gas) katalytischer Prozesse*, Teil XIV: *Baukastensystem gradientenbehafteter Versuchsreaktoren - Umfang, Bauvarianten und Funktionsweise*, Chem. Techn. **39**, 1987, 421-423

[4] **Adler, R.; Helmer, A.; Schmoz, G.; Bernd, C.; Nelles, J.:** *Experimentelle und Auswertungsmethoden zur reaktionstechnischen Untersuchung heterogen-(gas)katalytischer Prozesse*, Teil XIV: *Reaktorschüsse des Baukastensystems gradientenbehafteter Reaktoren - Aufbau und reaktionstechnische Charakterisierung*, Chem. Techn. **39**, 1987, 514-517

[5] **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 gradientenbehafteter Reaktoren*, Chem. Techn. **40**, 1988, 69-73

[6] **Adler, R.:** *Stand der Simulation von heterogen-gaskatalytischen Reaktionsabläufen in Festbettrohrreaktoren - Teil 1*, Chemie Ingenieur Technik 72, 2000, 555-564

[7] **Adler, R.:** *Stand der Simulation von heterogen-gaskatalytischen Reaktionsabläufen in Festbettrohrreaktoren - Teil 2*, Chemie Ingenieur Technik 72, 2000, 688-699

[8] **Bauer, M.:** *Numerische Untersuchung zur Versuchsplanung auf der Grundlage der nichtlinearen Konfidenzintervalle*, Studienarbeit an der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Merseburg 1997

[9] **Bauer, I. et al.:** *Optimale Versuchsplanung für dynamische Systeme aus der chemischen Reaktionskinetik*, Optimale Versuchsplanung für nichtlineare Prozesse, Dechema, 1998

[10] **Bauer, I. et al.:** *Versuchsplanung am Beispiel einer Phospin- und Urethanreaktion*, Optimale Versuchsplanung für nichtlineare Prozesse, Dechema, 1998

[11] **Bauer, I. et al.:** *Der Modellgenerator*, Optimale Versuchsplanung für nichtlineare Prozesse, Dechema, 1998

[12] **Bauer, M.; Schreier, M.; Nowak, U.; Adler, R.:** *Beitrag zur mathematischen Modellierung des heterogen-gaskatalytischen Rohrreaktors mit einem Zweiphasenmodell*, Chemie Technik 50, 1998, 169-176

[13] **Bauer, M.:** *Zweiphasenmodelle in der heterogenen Gaskatalyse- Kritische Analyse mit Beispielrechnungen*, Diplomarbeit an der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Merseburg 1998

[14] **Bauer, M.:** *Theoretische und experimentelle Untersuchungen zum Wärmetransport in gasdurchströmten Festbettreaktoren*, Dissertation an der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Merseburg 2001

[15] **Bauer, M.; Adler, R.:** *Wärmetransport im gasdurchströmten, katalytischen Festbettreaktor, charakterisiert durch kleine Rohr-/Partikeldurchmesserverhältnisse*, Chemie Ingenieur Technik 74, 2002, 804-808

[16] **Bauer, M.; Adler, R.:** *Novel Method for investigation and evaluation of heat transfer in fixed bed tubular reactors with gas flow*, Heat and Mass Transfer 39, 2003, 421-427

[17] **Bauer, R.; Schlünder, E.U.:** *Effective radial thermal conductivity of packings in gas flow. Part II. Thermal conductivity of the packing fraction without gas flow*, International Chemical Engineering 18, Nr. 2, 189-204, 1978

[18] **Beyer, F. et al.:** *Modellgestützte Versuchsplanung nichtlinearer Prozesse: Vorgehensweise und Programm-Benutzeroberfläche*, Optimale Versuchsplanung für nichtlineare Prozesse, Dechema, 1998

[19] **Blei, S.:** *Experimentelle Untersuchung von Wärmetransportprozessen in Schüttschichten mit numerischer Auswertung zur Parameteridentifizierung*, Projektarbeit an der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Merseburg 2000

[20] **Böhm, D.:** *Erarbeitung von Softwarebausteinen zur graphischen Darstellung der Berechnungsergebnisse des Rechenprogramms „Ermittlung der Temperaturverteilung“*, Studienarbeit an der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Merseburg 1997

[21] **Budde, K. et al.** *Reaktionstechnik*, Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig 1988

[22] **Bunse, W.; Bunse-Gerstner, A.:** *Numerische lineare Algebra*, B. G. Teubner, Stuttgart 1985

[23] **Budde, K.; Hertwig, K.; Köpsel, R.; Rückauf, H.; Thiele, R.; Turek, F.:** *Verfahrenstechnik*, Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig 1985

[24] **Coleman, T.F.; Garbow, B.S.; More, J.J.:** *Algorithm 618, Fortran Subroutines for Estimating Sparse Jacobian Matrices*, ACM Transactions on Mathematical Software, Vol.10, No.3, 346-347, 1984

[25] **Daiminger, U.; Orth, A.:** *Versuchsplanungsprobleme in der Verfahrenstechnik; Ein Methodenvergleich: lineare und nichtlineare Modelle am Beispiel der Penicillin-Reextraktion*, Optimale Versuchsplanung für nichtlineare Prozesse, Dechema, 1998

[26] **Daubert, T.E.; Danner, R.P.:** *Physical and Thermodynamical Properties of Pure Chemicals*, Taylor & Francis, Washington 1998

[27] **Deuflhard, P.:** *Numerik von Anfangswertmethoden für gewöhnliche Differentialgleichungen*, Technical Report TR 89-2, Konrad-Zuse-Zentrum (ZIB), Berlin 1989

[28] **Deuflhard, P.; Hohmann, A.:** *Numerische Mathematik I*, Walter de Gruyter, Berlin/New York 1993

[29] **Deuflhard, P.; Hohmann, A.:** *Numerische Mathematik II*, Walter de Gruyter, Berlin/New York 1994

[30] **Deuflhard, P.; Hairer, E.; Zugck, J.:**, *One-Step and Extrapolation Methods for Differential-Algebraic Systems*, Numer. Math. **51**, 1987, 501-506

[31] **Deuflhard, P.:** *Order and stepsize control in extrapolation methods*, Numer. Math. **41**, 1983, 399-422

[32] **Ebert, K.H.; Deuflhard, P.; Jaeger, W.:** *Modelling of Chemical Reaction Systems*, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg New York 1991

[33] **Ehrig R.; Nowak, U.; Deuflhard, P.:** *Highly Scalable Parallel Linearly-Implicit Extrapolation Algorithms*, Technical Report TR 96-11, Konrad-Zuse-Zentrum (ZIB), Berlin 1996

[34] **Ehrig R.; Nowak, U.; Deuflhard, P.:** *Massively Parallel Simulations in Chemical Engineering by Extrapolation Algorithms*, In Khoroshevsky (Ed.): Proceedings of the 6. International Workshop on Distributed Data Processing Novosibirsk, RAS Siberian Branch Publisher, 1998, 1-6

[35] **Ehrig R.; Nowak, U.; Deuflhard, P.:** *Massively Parallel Linearly-Implicit Extrapolation Algorithms as a Powerful Tool in Process Simulation*, In D'Hollander, Joubert, Peters, Trottenberg (Eds.): Parallel Computing: Fundamentals, Applications and New Directions, 1998, 517-524

[36] **Ehrig R.; Nowak, U.; Oeverdieck, L.; Deuflhard, P.:** *Advanced Extrapolation Methods for Large Scale Differential Algebraic Problems*, In Bungartz, H.-J.; Durst, F.; Zenger, C. (Eds.): High Performance Scientific and Engineering Computing. Lecture Notes in Computational Science and Engineering, Springer 1999, Vol.8 233-244

[37] **Fiand, U.:** *Vergleichende Untersuchungen zum Wärmetransport in Schüttungen mit und ohne chemische Reaktion*, Dissertation, Universität Erlangen-Nürnberg, Erlangen 1978

[38] **Frauhammer, J.; Klein H.; Eigenberger, G.; Nowak, U.:** *Solving moving boundary problems with an adaptive moving grid method: Rotary heat exchangers with condensation and evaporation*, Chem. Engng. Sci. 53(19), 1998, 3393-3411

[39] **Fratzscher, W.; Picht, H.-P.:** *Stoffdaten und Kennwerte der Verfahrenstechnik*, Deutscher Verlag der Grundstoffindustrie, Leipzig-Stuttgart 1993

[40] **Giese, M.:** *Strömung in porösen Medien unter Berücksichtigung effektiver Viskositäten*, Dissertation, Technische Universität München, München 1998

[41] **Golub, G.H.; Van Loan, C.F.:** *Matrix Computations*, The Johns Hopkins University Press, Baltimore-London 1989

[42] **Graf, M.:** *Modellierung und Simulation eines Vermischungsschusses des Baukastensystems gradientenbehafteter Reaktoren unter Verwendung der Energie- und Stoffbilanzen*, Projektarbeit an der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Merseburg 2000

[43] **Hairer, E.; Noersett, S.P.; Wanner, G.:** *Solving Ordinary Differential Equations I*, Springer-Verlag, New York 1993

[44] **Hennig, T.:** *Modellierung der axialen Rückvermischung in katalysatorgefüllten Rohrreaktorsegmenten des Baukastensystems gradientenbehafteter Reaktoren*, Diplomarbeit an der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Merseburg 1998

[45] **Hennig, T.; Bauer, M.; Schöder, F.; Schreier, M.; Adler, R.:** *Neue modulare Integralversuchsreaktoren zur Informationsgewinnung über festbettkatalytische Gasphasenreaktionen*, Chem. Ing. Tech. **74**, 2002, 783-787

[46] **Hennig, T.:** *Zur Problematik der Schätzung von Modellparametern aus Versuchsdaten des Integralreaktors am Beispiel der partiellen o-Xylol-Oxidation*, Dissertation an der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Halle/S. 2004 (eingereicht)

[47] **Heinrich, J.:** *Modellierung und Simulation eines industriellen Rohrbündelreaktors zur Herstellung von Phthalsäurenhydrid mit Hilfe des FEM-Programmes KARDOS sowie Durchführung einer Sensitivitätsanalyse der wichtigen Betriebsparameter*, Projektarbeit an der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Merseburg 2003

[48] **Curtis, C.F.; Hirschfelder, J.O.:** *Integration of Stiff Equations*, Proc. Nat. Acad. Sci. 38, 1952, 235-243

[49] **Horn, R.A., Johnson C.R.:** *Matrix Analysis*, Cambridge University Press, Cambridge 1985

[50] **Hülsmann, T.:** *Strukturierung von Aufbauvarianten gradientenbehafteter Reaktoren des Baukastensystems mit dem Programmsystem AUTOVEK*, Diplomarbeit an der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Merseburg 1995

[51] **Nowak, U.; Deuflhard, P.:** *Towards parameter identification for large chemical reaction systems*, In Deuflhard, Hairer (eds.): Numerical Treatment of Inverse Problems in Differential and Integral Equations, Progress in Scientific Computing 2, Birkhaeuser 1983

[52] **Nowak, U.; Deuflhard, P.:** *Numerical identification of selected rate constants in large chemical reaction systems*, Applied Numerical Mathematics 1, 1985, 59-75

[53] **Nowak, U.; Duff, I.S.:** *On Sparse Solvers in a Stiff Integrator of Extrapolation Type*, IMA Journal of Numerical Analysis, 1987, 391-405

[54] **Nowak, U.; Weimann, L.:** *A Family of Newton Codes for Systems of Highly Nonlinear Equations-Algorithm, Implementation, Application*, Technical Report TR 91-10, Konrad-Zuse-Zentrum (ZIB), Berlin 1991

[55] **Nowak, U.:** *Adaptive Linienmethoden für nichtlineare parabolische Systeme in einer Raumdimension*, Technical Report TR 93-14, Konrad-Zuse-Zentrum (ZIB), Berlin 1993

[56] **Nowak, U.:** *Dynamic Sparsing in Stiff Extrapolation Methods*, IMPACT Comput. Sci. Engrg. 5, 1993, 53-74

[57] **Nowak, U.:** *A Fully Adaptive MOL-Treatment of Parabolic 1D-Problems with Extrapolation Techniques*, Applied Numerical Mathematics 1996, 129-141

[58] **Nowak, U.:** *PDEX1M- A Software Package for the Numerical Simulation of Parabolic Systems in One Space Dimension*, In Keil, Mackens, Voss, Werther (eds.), Scientific Computic in Chemical Engineering, Springer 1996

[59] **Nowak, U.; Frauhammer, J.; Nieken, U.;:** *A Fully Adaptive Algorithm for Parabolic Partial Differential Equations in One Space Dimension*, Comput. Chem. Eng. 220(5), 1996

[60] **Nowak, U.; Ehrig, R.; Oeverdieck, L.:** *Parallel Extrapolation Methods and Their Application in Chemical Engineering*, In Sloot, Bubak, Hertzberger (eds.): High-Performance Computing and Networking. Lecture Notes in Computer Science Vol. 1401, Springer 1998, 419-428

[61] **Nowak, U.; Gebauer, S.:** *A new test Frame for Ordinary Differential Equation Solvers*, In Bock et al. (eds.): Enumath 97, World Scientific, 1998, 479-486

[62] **Nowak, U.:** *Vorlesungen zur Lösung nichtlinearer Ausgleichsprobleme*, Konrad-Zuse-Zentrum (ZIB), Berlin 2002

[63] **Pearson, C.E.:** *On a Differential Equation of Boundary Layer Type*, J. Math. Phys. 47, 134-154, 1968

[64] **Sattelberger, S.:** *Aufbau, Inbetriebnahme und Erprobung eines gradientenlosen Kreislaufreaktors mit Innenkreislauf (CO-Oxidation)*, Dissertation Universität Erlangen-Nürnberg, Erlangen 1980

[65] **Schlegel, M.; Marquardt, W.; Ehrig, R.; Nowak, U.:** *Sensitivity analysis of linearly-implicit differential-algebraic systems by one-step extrapolation*, ZIB-Report 02-38, Konrad-Zuse-Zentrum (ZIB), Berlin 2002

[66] **Semmler, C.:** *Numerische Vorausberechnung und computergestützte Simulation der Temperatur- und Konzentrationsverteilung im Reaktor bei der Reaktion des Ausgangsgemisches o-Xylol/Luft. Ausarbeitung und Programmierung der Stoffwerte*, Diplomarbeit an der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Halle 1987

[67] **Seyberth, C.:** *Numerische Vorausberechnung und computergestützte Simulation der Temperatur- und Konzentrationsverteilung im Reaktor bei der Reaktion des Ausgangsgemisches o-Xylol/Luft. Ausarbeitung und Programmierung der Stoffwerte*, Projektarbeit an der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Merseburg 2001

[68] **Winterberg, M.:** *Modellierung des Wärme- und Stofftransports in durchströmten Festbetten mit homogenen Einphasenmodellen*, VDI Verlag GMBH, Düsseldorf 2000

[69] **VDI-Wärmeatlas:** Abschnitt Dee: *Wärmeleitfähigkeit von Schüttschichten*, Abschnitt Mh: *Wärmeleitung und Dispersion in durchströmten Schüttungen*, Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg 1997

[70] **VDI-Wärmeatlas:** Abschnitt Mh: *Wärmeleitung und Dispersion in durchströmten Schüttungen*, Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg 2002

[71] **Woldt, S.:** *Weiterentwicklung des Programmes PARKAT durch Verbesserung der Strukturdatei*, Projektarbeit an der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Merseburg 1991

[72] **Zurmühl, R., Falk. S.:** *Matrizen und ihre Anwendungen*, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg New York Tokyo 1986

Anlagen

A Paritätsdiagramme für die Wärmetransportmodelle (Anwendung II)

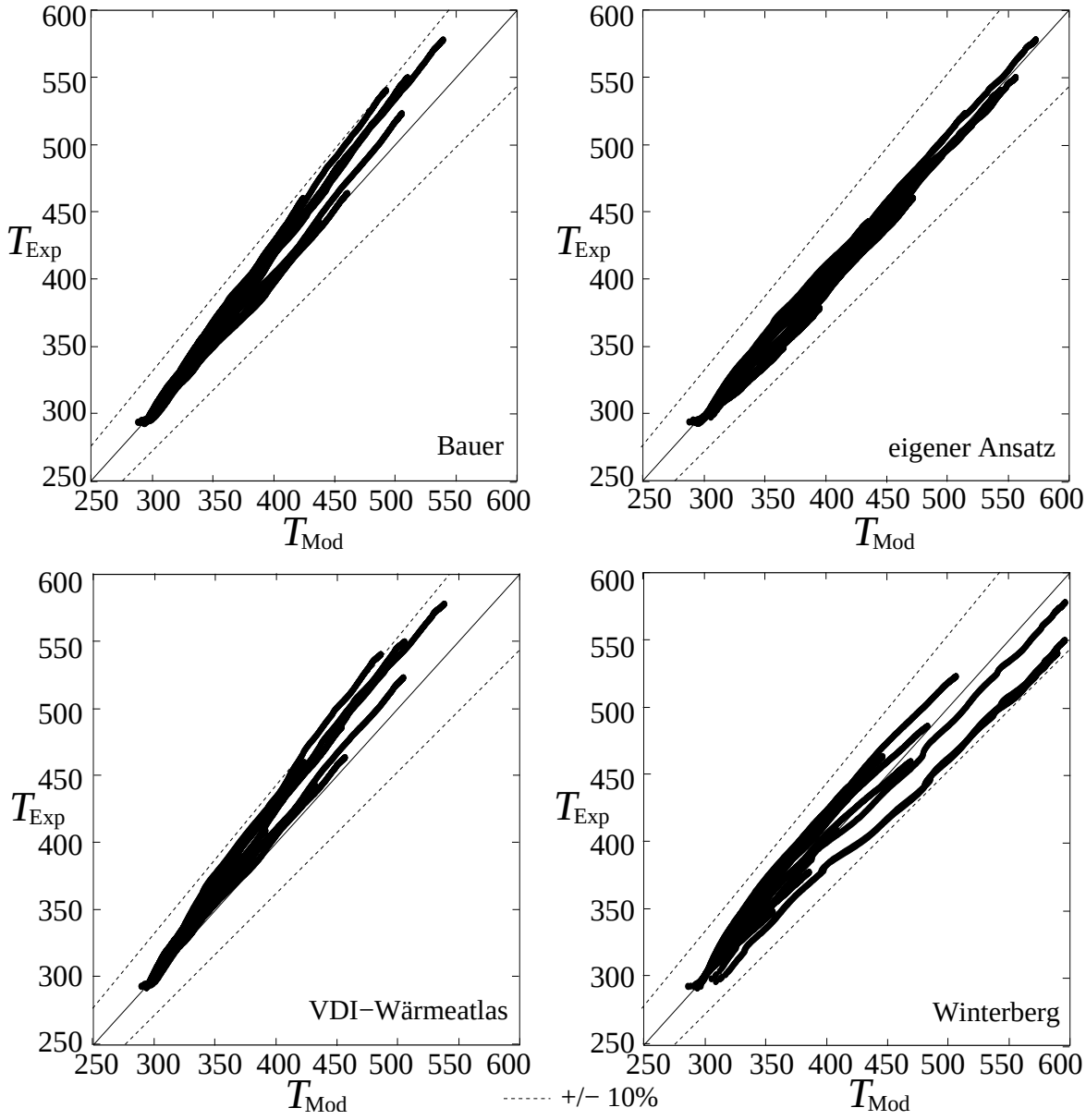
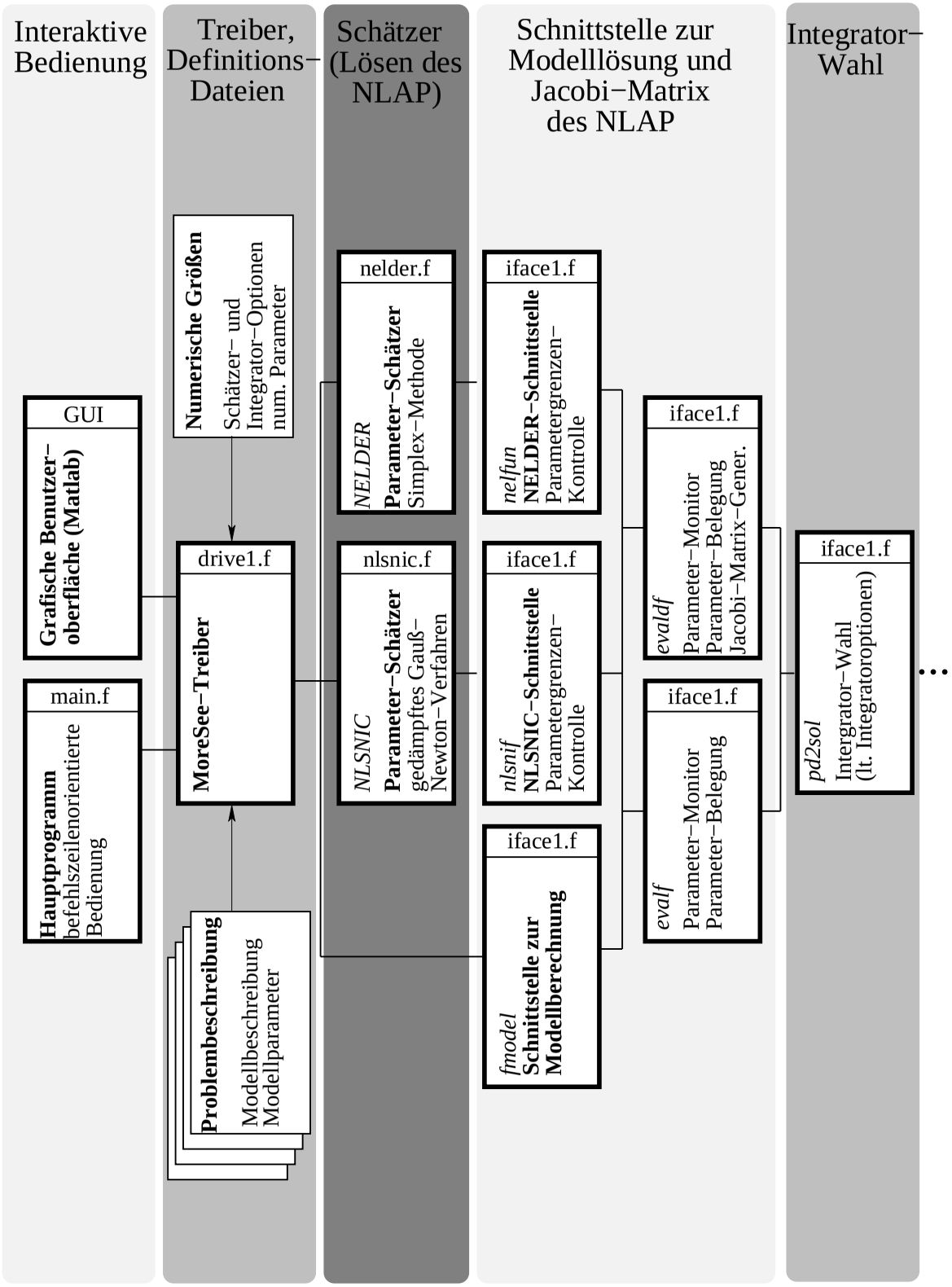
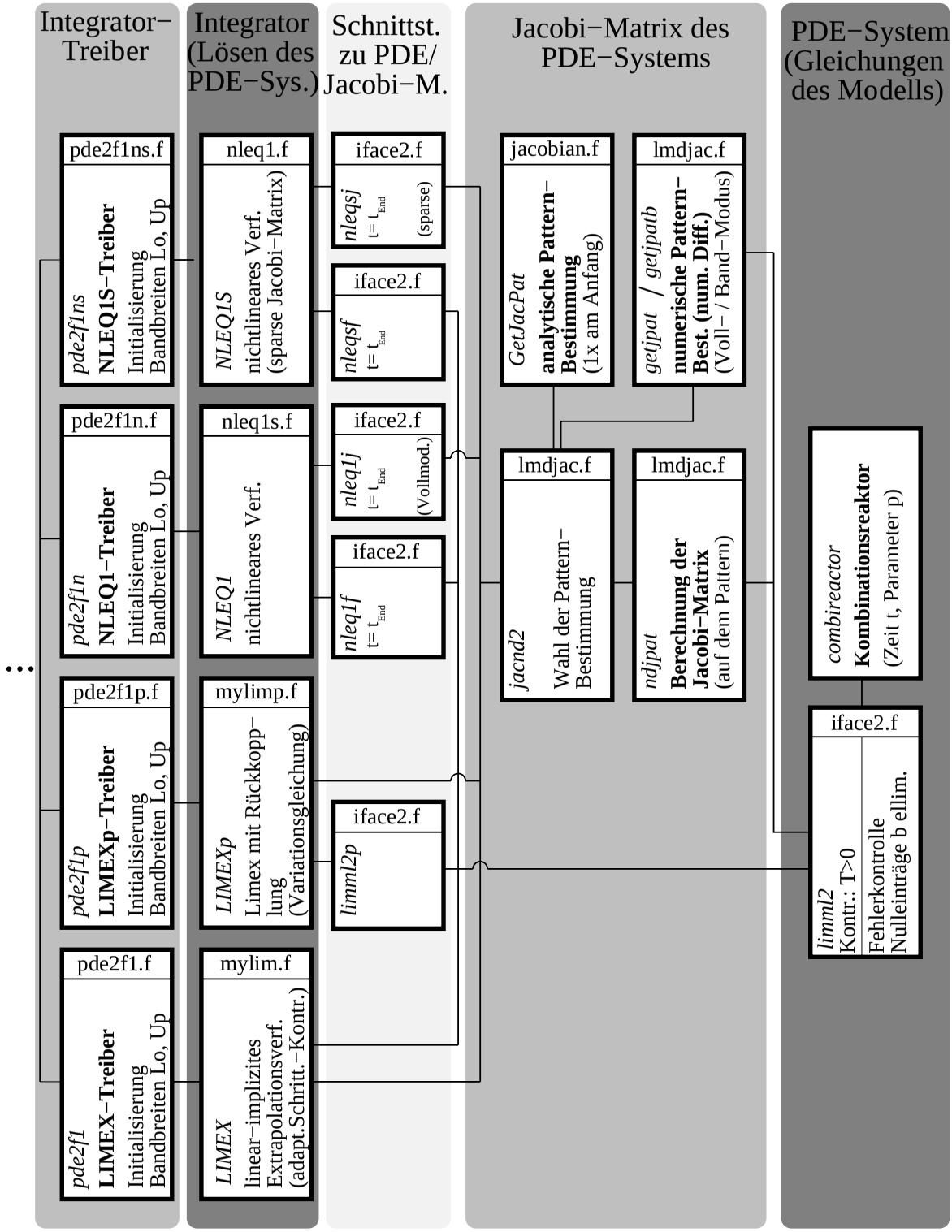


Abbildung 49: Temperatur; T_{Mod}- Modellberechnung, T_{Exp}- experimenteller Messwert

B MoreSeePack-Strukturdiagramm



MoreSeePack-**Strukturdiagramm** (Fortsetzung)



C Stoffwerte für Luft

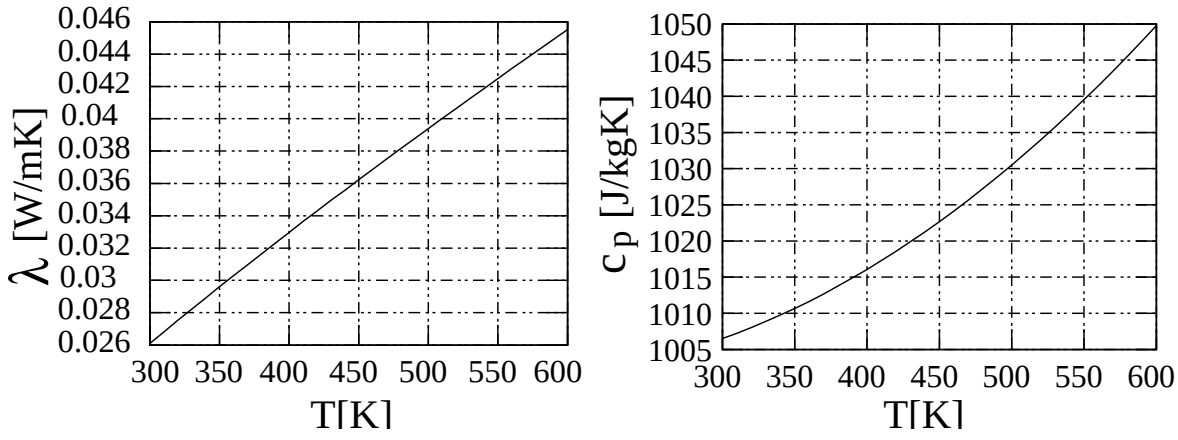
Wärmeleitfähigkeit [26], spezifische Wärmekapazität [39], Dichte [14] und dynamische Viskosität [26] von Luft als Funktion der Temperatur (in Kelvin):

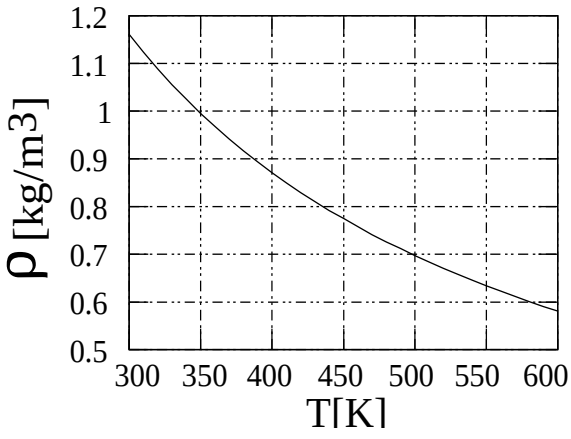
$$\lambda^{Luft}(T) = 3.1417\ 10^{-4}\ T^{0.7786} \frac{1}{1 - \frac{0.7116}{T} + \frac{2.1217\ 10^3}{T^2}} \tag{127}$$

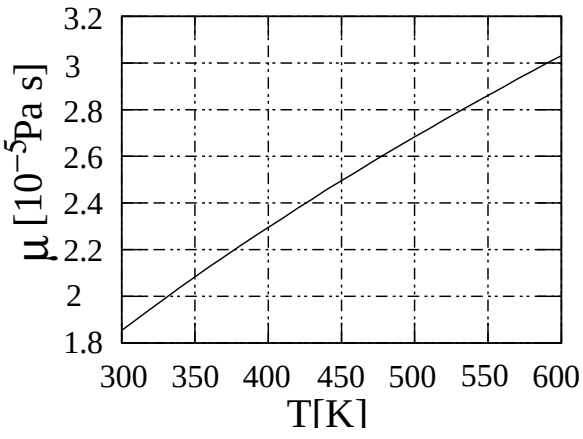
$$c_p^{Luft}(T) = 1.007 - 7.4536\ 10^{-5}\ T + 2.4308\ 10^{-7}\ T^2 \tag{128}$$

$$\rho^{Luft}(T) = 1.2754\ \frac{273.15}{T} \tag{129}$$

$$\mu^{Luft}(T) = 1.425\ 10^{-6}\ T^{0.5039} \frac{1}{1 + \frac{1.0830\ 10^2}{T}} \tag{130}$$







D Wärmeleitfähigkeit von Schüttschichten

nach Zehner/Schlünder/Bauer [69] (VDI-Wärmeatlas,Dee, Gl.7)

$$\lambda_{bed} = k_{bed}\ \lambda \tag{131}$$

$$\begin{aligned} k_{bed} &= (1-\sqrt{1-\varepsilon})\ \varepsilon\ [(\varepsilon - 1 + k_G^{-1})^{-1} + k_{rad}] \\ &+ \sqrt{1-\varepsilon}\ [\varphi\ k_p + (1-\varphi)k_c] \end{aligned} \tag{132}$$

$$\begin{aligned} k_c &= \frac{2}{N}\ \left\{ \frac{B(k_p + k_{rad} - 1)}{N^2\ k_G\ k_p}\ \ln \frac{k_p + k_{rad}}{B[k_G + (1-k_G)(k_p + k_{rad})]} \right. \\ &+ \left. \frac{B+1}{2B} \left[\frac{k_{rad}}{k_G} - B\left(1 + \frac{1-k_G}{k_G} k_{rad}\right)\right] - \frac{B-1}{N\ k_G} \right\} \end{aligned} \tag{133}$$

$$N = \frac{1}{k_G}\left(1 + \frac{k_{rad} - B\ k_G}{k_p}\right) - B\left(\frac{1}{k_G} - 1\right)\left(1 + \frac{k_{rad}}{k_p}\right) \tag{134}$$

$$B = C_f\ [(1-\varepsilon)/\varepsilon]^{10/9} \tag{135}$$

$$k_{rad} = \frac{\lambda_{rad}}{\lambda} = \frac{4\sigma}{(2/\epsilon_{rad}) - 1}\ T^3 \frac{d}{\lambda} \tag{136}$$

$$k_G = \frac{\lambda_G}{\lambda} = [1 + (\xi/d)]^{-1} \tag{137}$$

$$C_f = 1.25 \text{ (Kugeln)}, \qquad C_f = 2.5[1 + (d_i/d_a)^2] \text{ (Zylinder)} \tag{138}$$

Dabei wurden folgende Größen Hülsmann [50] entnommen:

$$k_p = \frac{\lambda_p}{\lambda}\left(\frac{1}{1 + Bi_{ox}}\right) \tag{139}$$

$$Bi_{ox} = 0.15\ 10^{-3} \frac{\lambda_p}{d} \tag{140}$$

$$\xi = 2\frac{2-\gamma}{\gamma}\sqrt{\frac{2\pi R_{Gas} T}{M}}\ \frac{\lambda}{p(2c_p - \frac{R_{Gas}}{M})} \tag{141}$$

$$\lg\left(\frac{1}{\gamma} - 1\right) = 0.6 - \frac{(1000\text{K}/T) + 1}{2.8} \tag{142}$$

$$\varphi = \frac{23\ \rho_K^2}{1 + 22\rho_K^2} \tag{143}$$

mit $\epsilon_{rad} = 0.9$, $\sigma = 5.67 \cdot 10^{-8}$ W m^{-2}K^{-4}, $\rho^2_{K,Stahl} = 1.5 \cdot 10^{-4}$, $\rho^2_{K,Keramik} = 3.5 \cdot 10^{-4}$

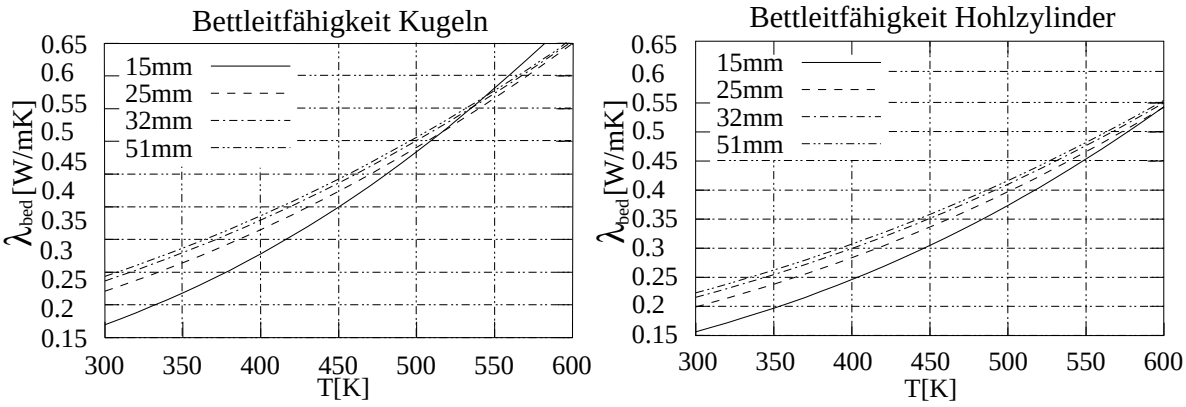


Abbildung 50: Wärmeleitfähigkeit λ_{bed} für unterschiedliche Füllkörper und Reaktordurchmesser

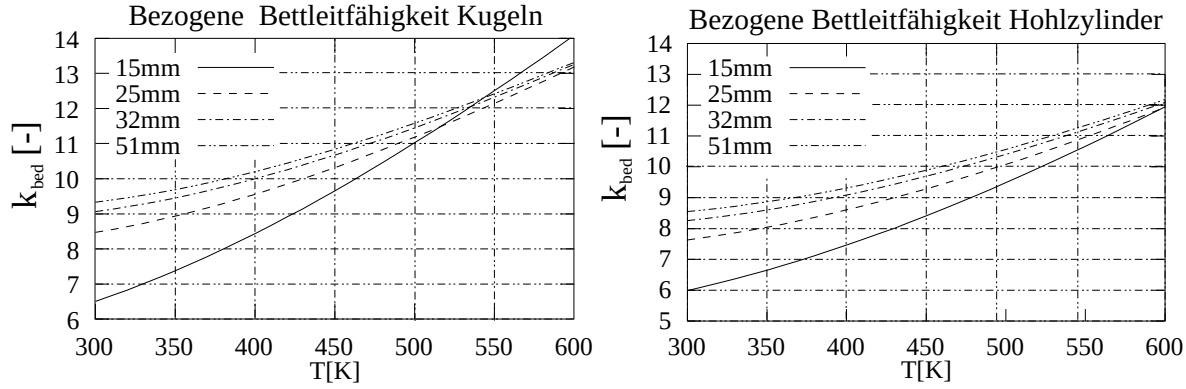


Abbildung 51: Bezogene Wärmeleitfähigkeit $k_{bed} = \lambda_{bed}/\lambda$ für unterschiedliche Füllkörper und Reaktordurchmesser

E Übersicht über die Versuche von BAUER [14]

Nr.	Experiment	D[mm]	Füllkörper	$\dot{V}$ [Nl/h]	G [kg/m^{2}s]	Eintritt
1	1k011	15	Kugeln	0	0	-
2	1k00311u	15	Kugeln	30	0.0613	unten
3	1k00511u	15	Kugeln	50	0.1022	unten
4	1k0111u	15	Kugeln	100	0.2043	unten
5	1k01511u	15	Kugeln	150	0.3065	unten
6	1k0311u	15	Kugeln	300	0.6130	unten
7	1k0511u	15	Kugeln	500	1.0217	unten
8	1k07511u	15	Kugeln	750	1.5326	unten
9	1k111u	15	Kugeln	1000	2.0435	unten
10	1k311u	15	Kugeln	3000	6.1304	unten
11	1k511u	15	Kugeln	5000	10.2174	unten
12	1z011	15	Hohlzylinder	0	0	-
13	1z00311o	15	Hohlzylinder	30	0.0613	oben
14	1z0111o	15	Hohlzylinder	100	0.2043	oben
15	1z01511o	15	Hohlzylinder	150	0.3065	oben
16	1z0311o	15	Hohlzylinder	300	0.6130	oben
17	1z0511o	15	Hohlzylinder	500	1.0217	oben
18	1z112o	15	Hohlzylinder	1000	2.0435	oben
19	2k011	25	Kugeln	0	0	-
20	2k0111o	25	Kugeln	100	0.0736	oben
21	2k0511o	25	Kugeln	500	0.3678	oben
22	2k111o	25	Kugeln	1000	0.7356	oben
23	2k311o	25	Kugeln	3000	2.2069	oben
24	2k511o	25	Kugeln	5000	3.6782	oben
25	2k911o	25	Kugeln	9000	6.6208	oben
26	2z011	25	Hohlzylinder	0	0	-
27	2z00311o	25	Hohlzylinder	30	0.0221	oben
28	2z00312o	25	Hohlzylinder	30	0.0221	oben
29	2z00611o	25	Hohlzylinder	60	0.0441	oben
30	2z00612o	25	Hohlzylinder	60	0.0441	oben
31	2z0111o	25	Hohlzylinder	100	0.0736	oben
32	2z01511o	25	Hohlzylinder	150	0.1103	oben
33	2z0211o	25	Hohlzylinder	200	0.1471	oben
34	2z0311o	25	Hohlzylinder	300	0.2207	oben
35	2z0411o	25	Hohlzylinder	400	0.2943	oben
36	2z911o	25	Hohlzylinder	9000	6.6208	oben

Tabelle 15: Ausgewertete Versuche [14], $T_{ein} = 20^oC, T_W = 20 - 350^oC$

Nr.	Experiment	D[mm]	Füllkörper	$\dot{V}$ [ln/h]	G [kg/m^{2}s]	Eintritt
37	3k011	32	Kugeln	0	0	-
38	3k0111o	32	Kugeln	100	0.0449	oben
39	3k0111u	32	Kugeln	100	0.0449	unten
40	3k111o	32	Kugeln	1000	0.4490	oben
41	3k111u	32	Kugeln	1000	0.4490	unten
42	3k511o	32	Kugeln	5000	2.2450	oben
43	3k511u	32	Kugeln	5000	2.2450	unten
44	3z011	32	Hohlzylinder	0	0	-
45	3z0111o	32	Hohlzylinder	100	0.0449	oben
46	3z0111u	32	Hohlzylinder	100	0.0449	unten
47	3z0511o	32	Hohlzylinder	500	0.2245	oben
48	3z0511u	32	Hohlzylinder	500	0.2245	unten
49	3z111o	32	Hohlzylinder	1000	0.4490	oben
50	3z111u	32	Hohlzylinder	1000	0.4490	unten
51	3z511o	32	Hohlzylinder	5000	2.2450	oben
52	3z511u	32	Hohlzylinder	5000	2.2450	unten
53	Vk011	51	Kugeln	0	0	-
54	Vk0111o	51	Kugeln	100	0.0177	oben
55	Vk0111u	51	Kugeln	100	0.0177	unten
56	Vk111o	51	Kugeln	1000	0.1768	oben
57	Vk111u	51	Kugeln	1000	0.1768	unten
58	Vk511o	51	Kugeln	5000	0.8839	oben
59	Vk511u	51	Kugeln	5000	0.8839	unten
60	Vk911o	51	Kugeln	9000	1.5909	oben
61	Vk911u	51	Kugeln	9000	1.5909	unten
62	Vz011	51	Hohlzylinder	0	0	-
63	Vz0111u	51	Hohlzylinder	100	0.0177	unten
64	Vz111o	51	Hohlzylinder	1000	0.1768	oben
65	Vz111u	51	Hohlzylinder	1000	0.1768	unten
66	Vz114o	51	Hohlzylinder	1000	0.1768	oben
67	Vz511o	51	Hohlzylinder	5000	0.8839	oben
68	Vz511u	51	Hohlzylinder	5000	0.8839	unten
69	Vz911o	51	Hohlzylinder	9000	1.5909	oben
70	Vz911u	51	Hohlzylinder	9000	1.5909	unten

Tabelle 16: Ausgewertete Versuche [14], $T_{ein} = 20^oC, T_W = 20 - 350^oC$

F Übersicht über die Versuche von Fiand [37]

Reaktor und Schüttung

Länge	1.614 m
Durchmesser	0.050 m
Katalysatormaterial	30% Kupferoxyd auf Silika
Partikelform	Kugeln
Partikeldurchmesser	0.005 m
Partikelwärmeleitfähigkeit	0.4 W/mK
mittlere Porosität der Schüttung	0.42

Betriebsbedingungen

Nr.	4	2	1	5	3
G [kg/m^{2}s]	0.2643	0.3542	0.4610	0.5220	0.5931
Eintrittstemperatur [K]	393.50	396.00	402.00	399.00	403.00
Wandtemperatur [K]	391.05	394.30	400.53	396.05	401.81
Druck [Pa]	10^5	10^5	10^5	10^5	10^5
Molenbrüche am Eintritt [-]					
CO	0.0246	0.0198	0.0168	0.0205	0.0190
O_2	0.0471	0.0532	0.0211	0.0252	0.0492
CO_2	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
N_2	0.9284	0.9270	0.9621	0.9542	0.9318

Lebenslauf

Aleksander Grah
Onkel-Tom-Str. 106
14169 Berlin

Persönliche Angaben:

Geburtsdatum, -ort:	14. März 1969 in Ljubljana, Slowenien
Staatsangehörigkeit:	slowenisch
Familienstand:	verheiratet

Schulbildung:

1976 - 1984	Grundschule Borovnica, Slowenien
1984 - 1988	Oberschule für Maschinenbau in Ljubljana, Slowenien
1988	Abitur

Studium:

1988 - 1992	Maschinenbau: Universität Ljubljana
1992 - 1999	Energie- und Verfahrenstechnik: Technische Universität Berlin
1999	Diplom Energie- und Verfahrenstechnik

Berufsweg:

1999 - 2001	Wissenschaftlicher Angestellter am Konrad-Zuse-Zentrum in Berlin (ZIB)
2001 - 2002	Wissenschaftlicher Angestellter an der Professur RT (FB IW) an der MLU Halle
2002 - 2003	Wissenschaftlicher Angestellter am Konrad-Zuse-Zentrum in Berlin (ZIB)
2003 - 2004	Wissenschaftlicher Angestellter an der Professur RT (FB IW) an der MLU Halle