

**Theoretische und experimentelle Untersuchungen zum
Wärmetransport in gasdurchströmten Festbettrohrreaktoren**

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades

Doktoringenieur (Dr.-Ing.)

genehmigt durch die

Mathematisch-Naturwissenschaftlich-Technischen Fakultät

(Ingenieurwissenschaftlicher Bereich)

der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg

von

Herrn Dipl.-Ing. Michael Bauer
geb. am 01.08.1973 in Halle/Saale

Dekan der Fakultät: Prof. Dr. R. Csuk

Gutachter:

1. Prof. Dr.-Ing. R. Adler
2. Prof. Dr.-Ing. S. Kabelac
3. Prof. Dr. sc. techn. K.-H. Baumann

Halle (Saale), 13.12. 2001

urn:nbn:de:gbv:3-000003024

[<http://nbn-resolving.de/urn/resolver.pl?urn=nbn%3Ade%3Agbv%3A3-000003024>]

Vorwort

Die vorliegende Dissertation entstand während meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter an der Professur Reaktionstechnik des Institutes 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.

Für die Übernahme der Gutachten danke ich den Herren Prof. Dr.-Ing. S. Kabelac und Prof. Dr.sc.techn. K.-H. Baumann.

Weiterhin möchte ich mich bei allen Mitarbeitern der Professur Reaktionstechnik für die Zusammenarbeit, besonders aber bei Frau U. Raber für das gewissenhafte Engagement bei den umfangreichen Versuchen und Laborarbeiten bedanken. Nicht zuletzt haben insbesondere die Herren Dr.-Ing. F. Schröder und Dipl.-Phys. S. Schlenker durch ihre Diskussions- und Hilfsbereitschaft zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen.

Die Unterstützung durch meine Frau Daniela Bauer und meine Familie haben mir oft sehr gut getan.

Mein Promotionsvorhaben wurde durch die Konrad-Adenauer-Stiftung e.V. mit einem Graduiertenstipendium gefördert, hierfür möchte ich mich recht herzlich bedanken.

Pulheim, im Januar 2002

Michael Bauer

Meiner Mutter Maria Bauer.

*Um klarzusehen,
genügt oft ein Wechsel der Blickrichtung.*

*Antoine de Saint-Exupéry
(1900-1944)*

Symbolverzeichnis	IX
1. Einleitung	1
1.1 Zielsetzung	1
2. Stand des Wissens	3
2.1 Reaktormodellierung und Wärmetransport	3
2.2 Theoretische Grundlagen zum Wärmetransport in gasdurchströmten Festbetten. 6	
2.2.1 Wärmetransportmechanismen in gasdurchströmten Festbetten	6
2.2.1.1 Wärmeübertragung durch Konvektion	7
2.2.1.2 Wärmeübertragung durch Konduktion.....	8
2.2.1.3 Wärmeübertragung durch Strahlung	8
2.2.2 Modelle.....	9
2.2.2.1 Strömung und Porosität	9
2.2.2.2 Randbedingungen an der Rohrwand	11
2.2.2.3 Das Festbett als heterogenes zweiphasiges System.....	12
2.2.2.4 Die Bedeutung der axialen Leitung	13
2.2.2.5 Das instationäre, zweidimensionale quasihomogene Modell.....	13
2.2.3 Korrelationen für die Wärmetransportparameter	14
2.2.3.1 Die effektive Wärmeleitfähigkeit	15
2.2.3.2 Der Wandwärmeübergangskoeffizient	17
2.3 Experimentelle Methoden zur Ermittlung der effektiven Wärmetransportparameter in gasdurchströmten Festbetten	19
2.3.1 Messprinzipien	19
2.3.2 Versuchsmethodik	20
2.3.3 Versuchsaufbau	20
2.3.3.1 Stofftransportversuche.....	20
2.3.3.2 Wärmetransportversuche	21

3.	Neues Untersuchungs- und Auswertungskonzept	24
3.1	Defizite bisheriger Untersuchungen	24
3.1.1	Informationsgehalt der Messungen	24
3.1.2	Genauigkeit von Temperaturmessungen in heterogenen Zufallsschüttungen.....	25
3.1.3	Ähnlichkeit der Versuchsapparatur zum realen technischen Reaktor.....	27
3.2	Eigenes Untersuchungskonzept.....	28
3.3	Theoretische Untersuchungen zur Konzipierung einer modifizierten, instationären Versuchsdurchführung.....	29
3.3.1	Instationäres, heterogenes Modell	29
3.3.1.1	Modellvoraussetzungen und –annahmen	29
3.3.1.2	Modellgleichungen	34
3.3.1.3	Zur numerischen Lösung des heterogenen Modells	36
3.3.2	Ergebnisse der Simulationsrechnungen.....	38
3.4	Konzipierung einer separierten Versuchsdurchführung zur Parameteridentifikation	42
3.5	Experimentelle Vorgehensweise	45
3.5.1	Modularer Versuchsreaktor	45
3.5.2	Messtechnische Ausführung zur Erfassung der Temperaturverhältnisse in der Originalschüttung	47
3.5.3	Vorkehrungen zur Vermeidung von Messwertverfälschungen.....	48
3.5.3.1	Messtechnische Erfassung der Randbedingungen.....	48
3.5.3.2	Minimierung von verfälschenden Einflüssen durch die Versuchsapparatur.....	50
3.5.4	Versuchsanlage.....	50
3.6	Zur Versuchsauswertung	52
3.6.1	Mathematisches Modell.....	53
3.6.2	Verwendete Stoffdaten	54

3.6.2.1	Berechnete Größen	54
3.6.2.2	Gemessene Größen	56
3.6.3	Zur rechentechnischen Umsetzung.....	57
3.6.3.1	Numerische Lösung der Modellgleichungen.....	57
3.6.3.2	Zur Parameterschätzung im instationären Modell.....	58
3.6.4	Vorgehensweise bei der Parameterschätzung zur Identifizierung der Wärmetransportparameter	60
3.6.5	Geschätzte Wärmetransportparameter.....	65
4.	Ergebnisse	68
4.1	Veranschaulichung wesentlicher Versuchsergebnisse	68
4.1.1	Informationsgehalt der instationären Messungen bei separierten Versuchsbedingungen.....	68
4.1.2	Einfluss des Rohrrinnendurchmessers	70
4.1.3	Durchströmung und anisotropes Verhalten	73
4.1.4	Vermessene Temperaturprofile an den Grenzen der Schüttung.....	76
4.1.5	Einfluss der Partikelgestalt auf die Wärmeübertragungseigenschaften durchströmter Schüttungen.....	78
4.2	Nachweis der Adäquatheit des Wandwärmeübergangsmodells.....	80
4.3	Zum Einfluss der axialen Wärmeleitung in durchströmten Festbetten	85
4.4	Formulierung eigener Korrelationen für die ermittelten Wärmetransportparameter	86
4.5	Bewertung ausgewählter Korrelationen	93
4.5.1	Auswahl geeigneter Vergleichskorrelationen.....	93
4.5.2	Vergleich der berechneten mit den experimentell bestimmten Wärmetransportparametern	94
4.5.3	Wiedergabegüte der eigenen Temperaturmessungen	95

5.	Zusammenfassung	98
6.	Summary	100
	Literaturverzeichnis	101
	Anhang	114
	Wissenschaftlicher Lebenslauf	119

Lateinische Buchstaben

a, b, c, e, f, g, h, i,	
k, l, m	Koeffizienten
A [m ²]	Fläche
A_n [...]	Koeffizientenmatrix
B_n [...]	Koeffizientenmatrix
\hat{B} [...]	Koeffizientenmatrix
c_p [J kg ⁻¹ K ⁻¹]	spezifische isobare Wärmekapazität
D [m ² s ⁻¹]	Diffusions- (Dispersions-) Koeffizient
D [m]	Rohrdurchmesser
d [m]	Kugel- bzw. kugeläquivalenter Durchmesser
F [m ² m ⁻³]	spezifische Phasengrenzfläche
$F(X)$ [...]	Zielfunktion
f [-]	Katalysatoranteil im Reaktorbilanzvolumen
G [kg m ⁻² s ⁻¹]	spezifischer Massenstrom
g [-]	Massenbruch
H [J mol ⁻¹]	molare Bildungsenthalpie
h [m]	differentieller Abstand
K [-]	Konstante
L [m]	Bettlänge
M [kg kmol ⁻¹]	Molmasse
M' [-]	Gesamtzahl der Beobachtungen
m [kg]	Masse
N' [-]	Gesamtzahl der Komponenten
N [-]	Gesamtzahl
n [-]	Anzahl der Beobachtungen
n [-]	Anzahl der Stützstellen
P [Pa]	Druck
\dot{Q} [J s ⁻¹]	Wärmestrom
\dot{q} [J m ⁻² s ⁻¹]	Wärmestromdichte
R [m]	Rohrradius
R [kmol/(kg ^K s)]	Stoffänderungsgeschwindigkeit
r [kmol/(kg ^K s)]	Reaktionsgeschwindigkeit
r [m]	radiale Bettkoordinate
s [m]	radiale Wandkoordinate
s [-]	Standardabweichung
T [K]	Temperatur
t [s]	Zeit
V [m ³]	Volumen
u [...]	unabhängige Variable

v	[m s ⁻¹]	Geschwindigkeitstensor
w	[m s ⁻¹]	axiale Geschwindigkeit
X	[...]	Parametervektor
x	[m]	Ortskoordinate
y	[m]	Partikelkoordinate
y_n	[...]	Beobachtungen
z	[m]	axiale Bettkoordinate

Ähnlichkeitskennzahlen

$Bi = \frac{\alpha \cdot R}{\lambda_r}$	Biotzahl
$Nu = \frac{\alpha \cdot D}{\lambda^G}$	Nusseltzahl
$Pe = Re \cdot Pr$	Pecletzahl
$Pr = \frac{\bar{\mu} c_p}{\lambda^G}$	Prandtl – Zahl
$Re = \frac{G d}{\mu}$	(Partikel) Reynolds – Zahl
$Sh = \frac{\beta \cdot d}{D}$	Sherwoodzahl

Griechische Buchstaben

α	[Wm ⁻² K ⁻¹]	Wärmeübergangskoeffizient
β	[m s ⁻¹]	Stoffübergangskoeffizient
δ	[m]	Grenzschichtdicke
Δ	[-]	Differenz
ε	[-]	Bettporosität
λ	[Wm ⁻¹ K ⁻¹]	Wärmeleitungskoeffizient
μ	[kg m ⁻¹ s ⁻¹]	Dynamische Viskosität
ρ	[kg m ⁻³]	Dichte
τ	[J m ⁻³ K ⁻¹]	Zeitkonstante
ν	[-]	stöchiometrischer Koeffizient

Indices unten

eff	effektiv
i	Laufindex, Komponente
i	Laufindex, Beobachtung
i	Laufindex, axiale Stützstellen

j	Laufindex, radiale Stützstellen
j	Laufindex, Reaktion
K	Kühlmittel
K	Katalysator
k	Laufindex, intrapartikuläre Stützstelle
R	Reaktor
r	radial
r+	radial, vor
r-	radial, zurück
S	Bett
t	turbulent
W	Wand
z	axial
z+	axial, vor
z-	axial, zurück
∞	unendlich
*	maximal

Indices oben

A	äußerer Bereich
G	Gasphase
GP	Gas – Partikel
I	innerer Bereich
M	Modell
P	Partikel
PS	Bett
PW	Partikel - Wand
Z	Einlauf
0	Start
–	gemittelt
•	Fluß
*	modifiziert
°	wahrer Wert
′	abgeleitete Größe

1. Einleitung

Das katalysatorgefüllte Strömungsrohr weist als Einzelreaktor, insbesondere aber als Grundelement des Rohrbündelreaktors, in der chemischen und artverwandten Industrie die größte Einsatzbreite auf.

Dementsprechend besteht die Notwendigkeit, einen solchen Reaktor sowohl bei der Verfahrensneuentwicklung als auch bei der Verfahrensrationalisierung mit Hilfe mathematischer Modelle vorzuberechnen. Läuft in einem Festbettreaktor eine chemische Reaktion mit starker Wärmetönung ab, so können die Kenntnisse über das Wärmetransportverhalten von entscheidender Bedeutung für die Approximationsgüte der entsprechenden Modelle sein.

Als Stand der Technik zur Modellierung haben sich quasihomogene Kontinuumsmodelle etabliert. Auf der Grundlage der Erhaltungsgleichungen für Masse und Energie für ein differentielles Volumenelement werden die Zustandsgrößen im gesamten Reaktormaßstab funktional kontinuierlich beschrieben. Im Gegensatz zu heterogenen Modellen wird dabei nicht zwischen der Gas- und Katalysatorphase unterschieden.

Die Modellierung des Wärmetransportes in durchströmten Festbetten steht dabei seit nunmehr 65 Jahren, ausgehend von der Arbeit DAMKÖHLERS [26], im besonderen Interesse der verfahrenstechnischen Forschung. Aus dem umfangreichen Schrifttum zum Wärmetransport durchströmter Festbetten ergibt sich jedoch, dass es bisher nicht gelungen ist, vorhandene Defizite bei der Modellierung katalysatorgefüllter Strömungsrohre entscheidend zu verringern, um ohne Reaktion eine sichere Vorausberechnung zu gewährleisten. Auch neuere Ergebnisse bleiben diesbezüglich unsicher, wenn nicht sogar widersprüchlich, insbesondere

- zur Frage der adäquaten Randbedingung an der Rohrwand, dem Ort im Reaktor, an dem sich die meisten Partikeln anordnen,
- zur Bedeutung der axialen Leitung insbesondere bei kurzen Rohren und kleinen Strömungsgeschwindigkeiten,
- zur praktischen Relevanz der Berücksichtigung radialer Porositäts- und Strömungsungleichverteilungen im Hinblick auf eine Verbesserung der Approximationsgüte der Reaktormodelle,
- bezüglich der Approximationsgüte und Extrapolationseigenschaften bekannter Korrelationen der Wärmetransportparameter, besonders im technisch relevanten Bereich kleiner Rohrdurchmesser und Durchströmung sowie
- zum Einfluss einer unregelmäßigen Partikelgestalt auf das integrale Wärmetransportverhalten des Festbettes.

1.1 Zielsetzung

Ein wesentliches Ziel der vorliegenden Arbeit ist es, durch eine geeignete Untersuchungs- und Messmethodik einen Beitrag zur Aufklärung der Verhältnisse an der Rohrrinnenwand zu leisten. Durch Messung der Gastemperatur an der radialen Position $r = R$ sowie der Wandinnen- und Wandaußentemperatur bei unterschiedlichen Prozessbedingungen soll die Frage beantwortet werden, ob die realen Verhältnisse eher mit dem klassischen Konzept des Wandwärmeübergangskoeffizienten oder den jüngeren, wesentlich komplexeren

Vorstellungen unter Einrechnung einer radiusabhängigen, radialen Wärmeleitfähigkeit wiedergegeben werden.

Die bisher vorhandenen Unsicherheiten, die sich aus der Widersprüchlichkeit bekannter Korrelationen zur Vorausberechnung der Wärmetransportparameter insbesondere bei kleinen Rohrrinnendurchmessern und Durchströmungen ergeben, sollen durch die Konzipierung und Umsetzung einer neuen instationären Untersuchungs- und Auswertungsmethode verringert werden. Mit dieser Methode, deren experimentelle Umsetzung auch die Neuentwicklung eines modularen Integralversuchsreaktors erfordert, kann bei Maximierung des Informationsgehaltes der Experimente eine Minimierung bekannter Verfälschungen erreicht werden. Anhand solcher aussagefähiger Messungen mit einem hohen Informationsgehalt wird eine Bewertung angestrebt, ob die Berücksichtigung radialer Porositäts- und Strömungsungleichverteilungen bzw. der axialen Leitung in den mathematischen Modellen tatsächlich eine Verbesserung der Vorhersagegenauigkeit ermöglicht.

Die Untersuchungen sollen dabei hinsichtlich des Temperaturbereiches und der verwendeten Rohrdurchmesser bzw. Partikeln unter für die heterogene Gaskatalyse praxisnahen Bedingungen erfolgen, um eine gute Übertragbarkeit der zu entwickelnden eigenen Berechnungsvorschläge für die Wärmetransportparameter auf das technische Katalyserohr zu gewährleisten. Bei den eigenen Untersuchungen werden Kugeln als Vertreter weitgehend geordneter Packungen sowie Hohlzylinder als charakteristische Vertreter stärker ungeordneter Zufallsschüttungen verwendet. Damit kann zum einen der große Bereich verwendeter Katalysatorformlinge repräsentativ berücksichtigt werden, zum anderen wird die für den in der Praxis tätigen Katalysatorforscher wichtige Frage geklärt, ob die Wahl der Partikelgestalt in einem eindeutigen Zusammenhang mit dem Wärmetransportvermögen des Festbettes als Ganzem steht. Die theoretischen und experimentellen Untersuchungen finden an für die technische Katalyse relevanten monodispersen Einkornschüttungen statt.

2. Stand des Wissens

Die Beschreibung der Wärmetransportverhältnisse ist von besonderer Bedeutung bei der Modellierung gasdurchströmter katalysatorgefüllter Festbettrohrreaktoren. Der derzeitige Wissensstand zur Theorie der Wärmeübertragung im Festbettrohrreaktor, zu seiner mathematischen Modellierung und zur Vorausberechnung der benötigten Wärmetransportparameter wird als Ausgangspunkt dieser Arbeit analysiert. In diesem Zusammenhang erfolgt ebenfalls eine kritische Diskussion der in der Literatur beschriebenen experimentellen Methoden zur Ermittlung der Wärmetransportparameter.

2.1 Reaktormodellierung und Wärmetransport

Die mathematische Modellierung des Festbettrohrreaktors ist seit vielen Jahrzehnten Gegenstand der chemischen Reaktionstechnik.

Im Mittelpunkt des reaktionstechnischen Interesses steht die Vorausberechnung der Temperatur- und Konzentrationsfelder im durchströmten Festbettrohrreaktor auf Grundlage der mathematischen Formulierung der Erhaltungsgleichungen für Masse und Energie in differentieller Form für ein Kontrollvolumen. Will man zusätzlich Informationen über das Geschwindigkeitsfeld berücksichtigen, kann dies durch eine Impulsbilanzierung erfolgen. Bekannt geworden sind sowohl stochastische als auch Zellenmodelle [56, 57] sowie Kontinuumsmodelle. In der praktischen Anwendung haben sich bisher die Kontinuumsmodelle durchgesetzt [2], die im Rahmen dieser Arbeit ausschließlich betrachtet werden. Quasihomogene Kontinuumsmodelle beschreiben den Verlauf der Zustandsgrößen im gesamten Reaktorvolumen funktional kontinuierlich, im Gegensatz zu heterogenen Modellen unterscheiden sie nicht zwischen Fluid- und Katalysatorphase. Die theoretischen Grundlagen hierfür sind seit langem bekannt, eine frühe systematisierende Darstellung wurde bereits 1936 von DAMKÖHLER [26] vorgenommen:

Stoffbilanz

$$\frac{\partial g_i}{\partial t} = \frac{M_i}{\rho} \rho_s^p R_i - \operatorname{div}(v g_i) + \operatorname{div}(D_i \operatorname{grad} g_i) \quad (2.1)$$

für $i = 1, \dots, N'$ und $R_i = \sum_{j=1}^{M'} v_{ij} r_j$

Energiebilanz

$$\frac{\partial}{\partial t} (\bar{c}_p \bar{\rho} T) = \rho_s^p \sum_{i=1}^{N'} H_i R_i - \operatorname{div}(\bar{c}_p \bar{\rho} v) + \operatorname{div}(\lambda \operatorname{grad} T) \quad (2.2)$$

Impulsbilanz

$$\rho \left(\frac{\partial v}{\partial t} + (v \cdot \nabla) v \right) = - \operatorname{grad} p + \left(\eta \Delta v + \frac{\eta}{3} \operatorname{grad} \operatorname{div} v \right) \quad (2.3)$$

Seit DAMKÖHLER ist auch bekannt, dass eine analytische Lösung der Gleichungen (2.1 – 2.3) in der Form eines über die Quellglieder bzw. bei heterogener Formulierung (siehe Abschnitt 2.2.2.3) über die Phasenübergangsterme gekoppelten Systems meist partieller Differentialgleichungen nicht möglich ist. Die Lösung der beschreibenden Gleichungen war bei der analytischen und zunächst auch bei der numerischen Lösung mit entsprechenden Vereinfachungen verbunden. Auf Grund dessen werden die Gas- und Katalysatorphase sowohl quasihomogenen als auch heterogen betrachtet, wird zwischen der stationären und instationären Betrachtungsweise unterschieden, die räumliche Ausdehnung des Lösungsgebietes ein- oder zweidimensional beschränkt sowie die axiale und radiale Leitung berücksichtigt oder vernachlässigt. Der Grad der notwendigen Vereinfachung, um eine numerische Lösung zu ermöglichen, war dabei in der Vergangenheit vor allem durch den Entwicklungsstand der verfügbaren Hard- und Software limitiert.

Der schrittweise erreichte Wissensstand wurde periodisch in entsprechenden Übersichtsartikeln zusammengefasst, anhand derer im folgenden die historische Entwicklung skizziert werden soll. Neben den oben angesprochenen unterschiedlichsten Fragestellungen zur Formulierung adäquater mathematischer Modelle spielte die Problematik der zur Durchrechnung der Modellgleichungen benötigten Transportparameter stets eine herausragende Rolle. Sowohl in der mehr als 60 Jahre alten Arbeit von DAMKÖHLER [26] als auch in den jüngsten Veröffentlichungen von ADLER [2, 3] werden den Transportparametern jeweils ein eigener Abschnitt gewidmet. Die Bedeutung des Wärmetransportes für die Reaktormodellierung ergibt sich daraus, dass die Energiebilanz Gl. (2.2) und die Stoffbilanz Gl. (2.1) bei der quasihomogenen Betrachtungsweise über die Quellglieder meist stark nichtlinear gekoppelt sind. Damit folgt, dass die Lösungen der Energie- und Massenbilanzen stark wechselwirken. Das Temperaturfeld im Reaktor, das wiederum neben den Quelltermen von den Wärmetransportparametern abhängig ist, hat damit für das Verhalten des heterogen-gaskatalytischen Rohrreaktors hinsichtlich Stabilität, Umsatz und Selektivität sowie Raum-Zeit-Ausbeuten eine entscheidende Bedeutung.

Eine gute Orientierung über den bis 1970 erreichten Stand der Modellierung gibt die Arbeit von HLAVACHEK [54]. Dort werden zwei Modellklassen zur praktischen Anwendung vorgestellt, zum einen das eindimensionale homogene Reaktormodell ohne axiale Leitung, bei dem der Wärmetransport mit dem Konzept des Gesamtwärmeübergangskoeffizienten beschrieben wird. Zum anderen wird das zweidimensionale homogene Reaktormodell ohne axiale Leitung mit den Wärmetransportparametern radiale Wärmeleitfähigkeit und Wandwärmeübergangskoeffizient empfohlen. Die Vernachlässigung der axialen Leitung soll zwar mit ihrem fehlenden Einfluss bei technischen Reaktoren begründet sein, erfolgt aber in erster Linie, um die damals nur eingeschränkt lösbaren nichtlinearen elliptischen Differentialgleichungen in ein numerisch einfacher zu behandelndes System parabolischer Differentialgleichungen zu überführen. Es werden Korrelationen für die Wärmetransportparameter verschiedener Autoren angegeben, die zum Teil erheblich voneinander abweichende Rechenresultate liefern.

HOFMANN [55] beschreibt die Vielfalt der verfügbar gewordenen stationären quasihomogenen und heterogenen Modelle für den Festbettrohrreaktor und gibt als Quelle die Übersicht von FROMMENT [46] an. Insbesondere auf Grund des erreichten hohen Entwicklungsstandes bei der Entwicklung von Lösungsmethoden für nichtlineare gewöhnliche Differentialgleichungen bestehen aus theoretischer Sicht weniger Einschränkungen hinsichtlich der Modellkomplexität als zuvor. Als problematisch werden weiterhin die zur Verfügung stehenden Wärmetransportparameter angesehen. Insbesondere wird auf beobachtete Unterschiede von 20-30% bei der Bestimmung der Wärmetransportparameter in An- bzw. Abwesenheit

einer chemischen Reaktion hingewiesen. Außerdem werden der mögliche Einfluss des radialen Porositätsprofils und damit eines variablen Strömungsprofils sowie des Verhältnisses Rohrdurchmesser zu Partikeldurchmesser auf die Wärmetransportparameter diskutiert. Aus heutiger Sicht muss außerdem hinzugefügt werden, dass die in den 70-er Jahren verfügbare Rechentechnik der praktisch erreichbaren Modellkomplexität doch erhebliche Grenzen gesetzt hat. Aus diesen Gründen gab HOFMANN [55] damals folgende Empfehlungen zur Modellauswahl:

- Das Modell soll nicht detaillierter als für die praktische Anwendung notwendig sein.
- Das Modell soll so wenig Parameter wie möglich enthalten.
- Es sollen zuverlässige Korrelationen für die notwendigen Modellparameter verfügbar sein.
- Der mathematische Aufwand zur Lösung der Modellgleichungen soll so klein wie möglich gehalten werden.

Zur praktischen Anwendung wird deshalb in [55] das stationäre zweidimensionale homogene Modell ohne axiale Leitung für die Vorausberechnung des Festbettrohrreaktors empfohlen. EIGENBERGER und RUPPEL [39] analysieren die Unsicherheiten, die trotz des erreichten Standes der Modellbildung und Computersimulation, für die Vorausberechenbarkeit des industriellen Festbettreaktors bestehen. Neben dem Stoff- und Wärmetransport im Katalysatorpartikel, dem Problem der Katalysatordeaktivierung im industriellen Maßstab sowie dem Aspekt der Strömungsungleichverteilung im Mantelraum und seines Einflusses auf das Verhalten des gesamten Rohrbündelreaktors bleibt auch 50 Jahre nach dem Erscheinen der Veröffentlichung von DAMKÖHLER die Frage der sicheren Voraussage der Wärmetransportparameter aktuell. Verwiesen wird insbesondere auf Arbeiten, die von einem Einfluss der radialen Strömungsungleichverteilung auf die Wärmetransportparameter ausgehen. Da jedoch keine zuverlässigen Messungen des Strömungszustandes in einem gasdurchströmten Festbett vorliegen, erfolgt hierzu auch keine allgemeingültige Empfehlung. Für die praktische Anwendung ergibt sich damit aus den unsicheren Wärmetransportparametern die Konsequenz, dass unter Voraussetzung der Pfropfenströmung einer der beiden radialen Wärmetransportparameter zusammen mit der Kinetik am Integralreaktor angepasst werden muss. Im allgemeinen erfolgt dabei die Freigabe des Wandwärmeübergangskoeffizienten, der dann jedoch Zahlenwerte erreicht, die mehr als das Zweifache entsprechender Korrelationen aus der Literatur betragen können.

ADLER [2, 3] behandelt den Stand der Modellierung des Festbettrohrreaktors in dem ausgehend von allgemeingültigen quasihomogenen und heterogenen Reaktormodellen übliche Vereinfachungen mit ihren Vor- und Nachteilen diskutiert werden. Neben grundlegenden Modellannahmen, den verwendeten Anfangs- und Randbedingungen, mathematisch-rechnetechnischen Begrenzungen, der Reaktionskinetik sowie der Rolle der Strömungsungleichverteilung wird der Einfluss der Transportparameter auf die Vorhersagegenauigkeit der Modelle untersucht. Unterschieden wird dabei zwischen der Verfahrensrationalisierung, bei der eine Modellprüfung/-anpassung auf der Grundlage von Daten industrieller Reaktoren erfolgen kann und der Verfahrensneuentwicklung. Bei der Verfahrensneuentwicklung liegt immer ein Extrapolationsproblem der in Laborapparaturen ermittelten kinetischen und Transportparameter vor. Die Übertragbarkeit dieser Parameter auf den technischen Reaktor ist durch versuchsmethodische Unzulänglichkeiten, mögliche Messwertverfälschungen, Problemen bei der Parameteridentifikation usw. nur eingeschränkt oder gar nicht möglich. Zur Verbesserung der Modellgüte wird deshalb eine Überprüfung in kleintechnischen Kombinationsreaktoren unter extremen Betriebsbedingungen vorgeschlagen. Die größte Bedeutung in der derzeitigen praktischen Anwendung haben weiterhin die quasihomogenen Reaktormodelle.

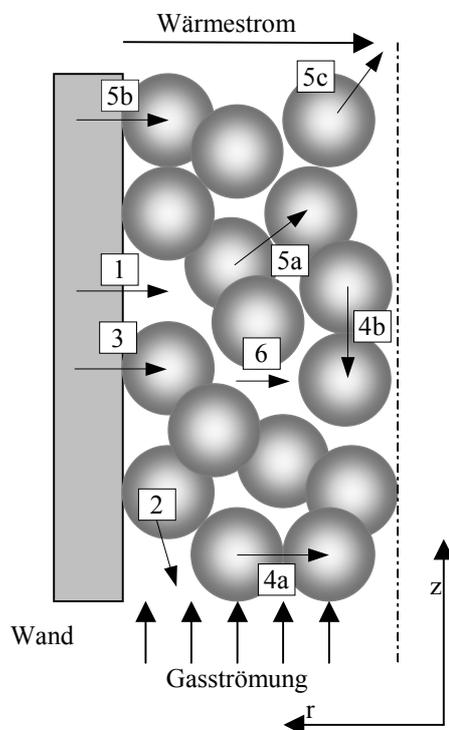
2.2 Theoretische Grundlagen zum Wärmetransport in gasdurchströmten Festbetten

Die Wärmetransporteigenschaften durchströmter Festbetten werden durch die in ihrer Gesamtheit wirkenden Einzeltransportmechanismen bestimmt.

Die bekannten Korrelationen zur Vorausberechnung der für die Simulation des Festbettrohrreaktors mit den entsprechenden mathematischen Modellen benötigten Wärmetransportparameter basieren weitgehend auf Modellvorstellungen, die sich aus diesen Einzeltransportmechanismen ableiten.

2.2.1 Wärmetransportmechanismen in gasdurchströmten Festbetten

Das Wärmetransportgeschehen in einem durchströmten Festbett kann gemäß den Grundgesetzen der Wärmeübertragung in konvektive, konduktive und Strahlungsanteile aufgliedert werden. Beim Wärmetransport von einer diabaten temperierten Rohrwand an eine durchströmte Schüttung können damit zwischen den beteiligten Phasen die folgenden grundlegenden Wärmetransportmechanismen identifiziert werden (Bild 2.1 nach BALAKRISHNAN und PEI [11]).



Wärmetransportmechanismen

Konvektion

- 1 Wand – Gas
- 2 Partikel – Gas
- 6 Gasmischung in Hohlräumen

Konduktion

- 3 Wand-Partikel
- 4a Partikel – Partikel, radial
- 4b Partikel – Partikel, axial

Strahlung

- 5a Partikel – Partikel
- 5b Wand – Partikel
- 5c Gas – Partikel

Bild 2.1 – Wärmetransportmechanismen in gasdurchströmten Festbetten

Die physikalischen Gesetzmäßigkeiten, denen die verschiedenen Wärmetransportmechanismen unterliegen, werden nicht im Detail erörtert, hierzu sei auf die entsprechende Literatur verwiesen [82]. Nachfolgend soll jedoch untersucht werden, in wieweit die verschiedenen Transportmechanismen mit Modellen qualitativ und quantitativ beschrieben werden können. Insbesondere soll vor dem Hintergrund der benötigten Modellparameter die Praktikabilität solcher Ansätze für die Anwendbarkeit bei der Vorausberechnung der Wärme-transporteigenschaften des gesamten durchströmten Festbettes besprochen werden. So stellt sich die Frage, ob die maßgeblichen Einflussgrößen für die Einzelmechanismen sicher messbar bzw. im technisch relevanten Bereich hinreichend genau bekannt sind.

2.2.1.1 Wärmeübertragung durch Konvektion

Der konvektive Wärmeübergang zwischen Wand und Gas wird üblicherweise mit dem Konzept des Wandwärmübergangskoeffizienten α_w beschrieben (siehe Abschnitt 2.2.2.2). Dem liegt die Vorstellung zu Grunde, dass an der Wand ein endlicher Transportwiderstand vorhanden ist, der im stark durchströmten Fall auf einer unvermischten Unterschicht beruht. Im Gegensatz zur Strömung im leeren Rohr wird diese Grenzschicht durch die anliegenden Partikeln gestört.

Die Wandwärmübergangskoeffizienten können indirekt, durch Bestimmung von Gesamtwärmübergangskoeffizienten unter Einrechnung einer als bekannt vorausgesetzten Wärmeleitfähigkeit des Bettes, ermittelt werden. Bekannt geworden sind dabei sowohl Wärmeübergangs- als auch auf der Chilton-Colburn-Analogie [76] basierende Stoffübergangsversuche [36, 87, 88]. Eine weitere verbreitete Methode ist die simultane Parameterschätzung von Wandwärmübergangskoeffizient und effektiver Wärmeleitfähigkeit des Festbettes aus vermessenen, zweidimensionalen Temperaturfeldern [37, 67]. In einer neueren Arbeit [41] wurde eine Methode zur (in)direkten Messung an einer Spaltapparatur vorgestellt.

Auch für den konvektiven Wärmeübergang zwischen Gas und Partikel wird die Vorstellung von einem Wärmeübergangswiderstand um die Partikeln verwendet. Bei der Modellierung geht man vom Wärmeübergang an einer überströmten Einzelkugel aus, der mit einem Anordnungsbeiwert für den Festbetteinfluss korrigiert wird [49, 113]. Eine rein empirische Korrelation wird ebenfalls zur Anwendung empfohlen [52]. Für die experimentelle Ermittlung des Wärmeübergangskoeffizienten zwischen Partikeln und Fluid sind eine Vielzahl von Methoden bekannt geworden. Es muss jedoch festgestellt werden, dass die Unterschiede zwischen den von verschiedenen Autoren gemessenen Nu^{PG} - und Sh^{PG} - Zahlen mehrere Zehnerpotenzen betragen. Insbesondere wurden Nu^{PG} - Zahlen beobachtet, die wesentlich kleiner sind, als sie mit den empfohlenen Korrelationen vorausberechnet werden [82].

Über den konvektiven Wärmetransport in den Hohlräumen der Schüttung ist noch sehr wenig bekannt. Theoretisch kann eine Modellierung unter Berücksichtigung der entsprechenden Geschwindigkeitskomponenten auf Grundlage der Navier-Stokeschen-Gleichungen erfolgen. CFD-Methoden lassen hier völlig neuartige Möglichkeiten erwarten, sind jedoch noch Gegenstand der Grundlagenforschung [20]. Praktisch findet dieser Transportvorgang durch effektive radiale und axiale Pe - Zahlen bei der Modellierung des Wärmetransportes in Festbetten Berücksichtigung. Diese effektiven Transportkoeffizienten werden aus makroskopischen Beobachtungen am durchströmten Festbett ermittelt (siehe Abschnitt 2.4).

2.2.1.2 Wärmeübertragung durch Konduktion

Für die Beschreibung des Wärmetransportes durch Konduktion zwischen den Partikeln bzw. zwischen Partikeln und Wand sind die Unsicherheiten hinsichtlich der entsprechenden Wärmeübertragungsflächen ausschlaggebend. In der Literatur wurden theoretische Verfahren zur Berechnung dieser Flächenanteile vorgeschlagen, die auf der Modellvorstellung der Hertzschen Pressung an den Berührungspunkten der Partikeln beruhen [17, 118]. Der Nachteil dieser Methode besteht darin, dass die benötigten Modellparameter wie äußere und Gewichtskräfte, E-Modul, Oberflächenrauigkeit oder Härte bei Schüttungen aus realen Katalysatorpartikeln kaum bekannt sind. Außerdem liegt diesen Ansätzen, die Annahme zugrunde, dass sich die Schüttung wie eine geordnete Kugelpackung verhält. Als Alternative wird deshalb die Ermittlung der Flächenanteile aus Messungen der effektiven Leitfähigkeit der evakuierten Schüttung vorgeschlagen [118]. Derartige Messungen sind dann in ihrer Gültigkeit auf die konkrete Schüttung beschränkt. Außerdem liegt eine Superposition mit Strahlungseffekten vor [83, 84, 118]. Wohl auf Grund dieser Unsicherheiten sind die Angaben zu den Kontaktflächenanteilen im Standardwerk zur Wärmeübertragung, dem VDI-Wärmeatlas unvollständig [114]. Als weiterer Parameter zur Beschreibung der Kontaktleitung wird die Leitfähigkeit des Partikelmaterials benötigt. Auf die Problematik der praktischen Ermittlung dieser Größe wird in Abschnitt 3.6.2.2 eingegangen.

Die molekulare Leitung durch sich berührende laminare Gasfilme in der Umgebung der Berührungspunkte der Partikeln ist ein weiterer konduktiver Transportvorgang im Festbett [85]. Bei niedrigen Drücken kann die mittlere freie Weglänge der Gasmoleküle so groß werden, dass sie in die Größenordnung des Transportweges zwischen zwei Partikeln kommt, dies ist mit einer drastischen Abnahme der übertragbaren Wärmemenge verbunden (Smoluschowski-Effekt). Zur Modellierung dieses Vorganges muss die Geometrie der sich berührenden Partikeln und damit ihr Abstand im Bereich des laminaren Filmes bekannt sein. Bei realen Katalysatorpartikeln, z.B. gebrochenem Gut, ist dies jedoch meist nicht der Fall. Weiterhin wird zur Berechnung der Akkomodationskoeffizient benötigt, der die Nichtidealität des Impulsausstausches beim Stoß Gasmolekül – feste Wand (Partikel) beschreibt. Der Wissensstand über diese Größe lässt meist nur Abschätzungen zu [83].

2.2.1.3 Wärmeübertragung durch Strahlung

Die Modellierung der Wärmeübertragung durch Strahlung in einem Festbett ist deshalb schwierig, weil die effektiven Strahlungswege sowie die Geometrien der sich sehenden Flächen in einer Schüttung aus Katalysatorpartikeln weitgehend unbekannt sind. Zur praktischen Berechnung des Strahlungseinflusses werden dennoch eine Reihe von Korrelationen vorgeschlagen [21, 98, 124]. Neben den bereits genannten Einflussfaktoren sind die zur Beschreibung des Strahlungseinflusses benötigten Emissionskoeffizienten in der Regel nicht bekannt und müssen experimentell ermittelt werden [124]. Hierfür geeignete Messverfahren sind in der Literatur beschrieben [98], in der Anwendung jedoch aufwendig. Ob Strahlungsvorgänge zwischen den Gasmolekülen berücksichtigt werden müssen, ist von den konkreten Bedingungen, insbesondere aber von der Zusammensetzung des Gases abhängig [111].

Auf Grund der genannten Unzulänglichkeiten, werden im Schrifttum unterschiedliche Temperaturen genannt, ab denen der Strahlungseinfluss berücksichtigt werden sollte [12, 21, 82-85, 98].

Letztlich äußert sich der Strahlungseinfluss in einer Temperaturabhängigkeit der effektiven Schüttungsleitfähigkeit [84]. Von SEIDEL [94] und NILLES [67] wurde experimentell festgestellt, dass eine solche Temperaturabhängigkeit bis ca. 650 K nicht vorhanden ist, und der Strahlungseinfluss demzufolge vernachlässigt werden kann.

2.2.2 Modelle

Für die Modellierung des Wärmetransports hat sich die Beschreibung des Temperaturfeldes durch Kontinuumsmodelle kompatibel zur Reaktormodellierung durchgesetzt. Der Wärmetransport wird durch die entsprechenden Glieder in der Enthalpiebilanz durch einen axialen Konvektionsterm sowie durch axiale bzw. radiale Dispersionsterme (auf Grundlage des Foursierschen Ansatzes) berücksichtigt. Die Vernachlässigung des radialen Konvektionstermes sowie aller Transportterme, die gemischte Ableitungen der abhängigen Variablen enthalten, ist dabei in der Reaktionstechnik üblich. Die in Abschnitt 2.2.1 beschriebenen Einzeltransportmechanismen werden also, mit Ausnahme des konvektiven Wärmetransportes in Hauptströmungsrichtung, nicht explizit im mathematischen Modell, sondern in den effektiven Parametern der Bilanzgleichungen berücksichtigt. Ausgehend von der allgemeingültigen Formulierung dieser beschreibenden Differentialgleichungen können unterschiedlich komplizierte Modelle für die Berechnung des Temperaturfeldes auf Grundlage der Wärmetransporteigenschaften des durchströmten Festbettes angewendet werden. Umstritten sind dabei insbesondere die Berücksichtigung von Strömung und Porosität, die Formulierung der Randbedingung an der Rohrwand, die Bedeutung der axialen Leitung, sowie die Frage, ob die Modellierung mit Ein- oder Zweiphasenmodellen erfolgen soll.

Als derzeitiger Stand des Wissens wird auf Grund seiner großen praktischen Bedeutung das instationäre zweidimensionale quasihomogene Modell mit den derzeit empfohlenen Korrelationsansätzen für seine Parameter vorgestellt, die Vorhersagegenauigkeit dieses Modells für die Reaktorsimulation in Bezug auf das Wärmetransportverhalten zu verbessern, ist nicht zuletzt ein Ziel dieser Arbeit.

2.2.2.1 Strömung und Porosität

Bezüglich des reinen Wärmetransportproblems wird in der Literatur zum Teil kontrovers diskutiert, inwieweit eine explizite Berücksichtigung der Strömungsvorgänge im Festbett in Form einer aus Gl. (2.3) abgeleiteten Impulsbilanz nötig ist [39, 99, 104, 122, 131]. Dem entsprechend wäre ein Geschwindigkeitsfeld bei der Lösung der Enthalpiebilanz zu berücksichtigen. Die Notwendigkeit einer solchen Vorgehensweise wird damit begründet, dass eine Auflockerung der Schüttung an der Wand erfolgt, und damit ein radiales Porositätsprofil vorliegt. Mit einer solchen, über den Querschnitt der Schüttung vorhandenen, unterschiedlichen Durchlässigkeit wird eine radiale Strömungsungleichverteilung im Festbett begründet. Während bei Kugeln eine gedämpfte oszillierende Porositätsverteilung von verschiedenen Autoren in Wandnähe übereinstimmend beobachtet wurde, liegen über den Verlauf und die

Größenordnung einer solchen radialen Porositätsungleichverteilung z.B. bei Voll- oder Hohlzylindern zum Teil widersprüchliche Aussagen vor [107, 112, 121].

Für die Berechnung des Geschwindigkeitsfeldes auf Grundlage einer Impulsbilanz sind verschiedene Vorschläge bekannt [40, 44, 47, 58, 120, 123], häufig wird im neueren Schrifttum die Verwendung der erweiterten Brinkman-Gleichung vorgeschlagen [40, 107, 118]:

$$\frac{\partial P}{\partial z} = -150 \frac{(1-\varepsilon(r))^2}{\varepsilon(r)^3} \frac{\eta}{d^2} w(r) - 1.75 \frac{(1-\varepsilon(r))}{\varepsilon(r)^3} \frac{\rho}{d} w(r)^2 + \frac{\eta_{eff}}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial w(r)}{\partial r} \right) \quad (2.4)$$

mit den Randbedingungen:

$$r=0: \quad \frac{\partial w(r)}{\partial r} = 0 \quad (2.5 \text{ a})$$

$$r=R: \quad w=0 \quad (2.5 \text{ b})$$

$$\dot{V} = \int_0^R 2\pi r w(r) dr \quad (2.5 \text{ c})$$

und empirischen Ansätzen für die effektive radiale Viskosität und die radiale Porositätsverteilung (jeweils für Kugelschüttungen) [127]:

$$\frac{\eta_{eff}}{\eta^G} = 2.0 \cdot \exp(3.5 \cdot 10^{-3} \cdot \text{Re}^P) \quad (2.6)$$

$$\varepsilon(r) = \varepsilon_{\infty} \cdot \left(1 + 1.36 \cdot \exp \left[-5.0 \cdot \frac{R-r}{d^P} \right] \right) \quad (2.7)$$

Problematisch ist insbesondere die Bereitstellung der für die Lösung der Impulsbilanz benötigten Modellparameter. Der radiale Impulstransport zur Wand wird mit einer effektiven Viskosität beschrieben Gl. (2.6), die pauschal die Verhältnisse im Festbett berücksichtigen soll. Die Bestimmung dieses Parameters macht die Vermessung von Geschwindigkeitsfeldern in durchströmten Festbetten nötig, da eine theoretisch geschlossene Vorausberechnung nicht möglich ist [40, 127]. Eine eindeutige Korrelation der effektiven Viskositäten in Abhängigkeit beispielsweise der Reynoldszahl auf Grund von in Schüttungen vermessenen Geschwindigkeitsprofilen ist bisher lediglich für Kugeln bzw. abgeflachte Kugeln erfolgt [127]. Außerdem ist die Vermessung von Geschwindigkeitsfeldern in Schüttungen mit erheblichen Problemen verbunden. Eine punktuelle Messung mit Sonden im Festbett führt auf Grund des Zufallscharakters der Schüttung zu nicht verwertbaren chaotischen Strömungsprofilen [41] und erlaubt damit keine Rückschlüsse auf die gesuchte makroskopische Geschwindigkeitsverteilung. Von Geschwindigkeitsmessungen nach einem Festbett ist bekannt, dass diese starken Verfälschungen unterliegen, da sich die Strömung nach dem Verlassen der Schüttung sehr schnell umordnet [39]. Alternativ wird deshalb vorgeschlagen, das Strömungsprofil in einer Wabenstruktur oder einem Mehrkanalmonolithen „einzufrieren“. Aus den so ermittelten Strömungsprofilen muss dann jedoch der Einfluss des Monolithen wieder herausgerechnet werden [41]. Es kann also nur eine indirekte Aussage über das tatsächliche Strömungsverhalten im Festbett selbst gemacht werden, deren Zuverlässigkeit wiederum nur schwer einzuschätzen ist. Neuere nichtinvasive optische Messverfahren wie die Laser-Doppler-Velocimetrie [118, 121] sind auf Flüssigkeiten als strömende Phase und Glas-

partikel bei Umgebungstemperatur beschränkt. Die Übertragbarkeit der Ergebnisse auf Gasphasenströmungen und für den technischen Reaktor relevante Partikeln muss postuliert werden. Mit dem Magnetic-Resonance-Imaging (MRI) wurde ein weiteres bildgebendes Verfahren zur Untersuchung des Strömungsverhaltens in Festbetten vorgestellt, bei dem allerdings auch eine Flüssigkeit als Fluidphase verwendet wird [91-93]. Ein interessantes Ergebnis dieser Untersuchungen ist jedoch, dass das strömungstechnisch heterogene Verhalten keinesfalls ausschließlich eine Funktion der Radiuskoordinate ist. Vielmehr ist der Einfluss lokaler, anisotroper Effekte, die im gesamten Schüttungsquerschnitt auftreten können, stärker ausgeprägt als bisher angenommen. So wurde ermittelt, dass etwa 40 % des Gesamtmassenstromes durch nur ca. 10 % der vorhandenen Poren in einem Querschnitt des Festbettes strömen. Gut durchströmte Bereiche befinden sich der Theorie der Porositätsauflockerung an der Wand durchaus entsprechend in Wandnähe, es können aber auch Bereiche hoher Massendichten in Zentrumsnähe beobachtet werden.

In der neueren Literatur wird von einer verbesserten Wiedergabe experimenteller Daten, die an Versuchsreaktoren mit chemischer Reaktion gewonnen wurden, bei Berücksichtigung der radialen Porositäts- und Strömungsverteilung berichtet [43, 47, 119, 120]. Die Ergebnisse in [47] zeigen allerdings auch, dass die Modellsensitivität hinsichtlich der verwendeten Wärmetransportparameter bzw. der Auswahl eines Ein- oder Zweiphasenmodells in der selben Größenordnung wie die Berücksichtigung der radialen Porositäts- und Strömungsverteilung liegt. Auch DASZKOWSKI [43] bestätigt neben dem Strömungseinfluss, dass für eine sichere Vorausberechnung eines Reaktors die Kinetik sowie die Transportparameter unabhängig bestimmt werden müssen.

WINTERBERG untersuchte in [110, 107], inwieweit durch die Anwendung der Gl. (2.4 ff) eine verbesserte Vorausberechnung des Druckverlustes des durchströmten Festbettes möglich ist. Im durch Messdaten abgesicherten Bereich ergaben sich jedoch nur marginale Unterschiede bei der Berechnung des Druckverlustes eines durchströmten Festbettes bei Einrechnung einer radialen Porositäts- und Strömungsungleichverteilung im Vergleich zur Lösung der klassischen Ergun-Gleichung [76].

Auf Grund der beschriebenen Unsicherheiten muss deshalb festgestellt werden, dass für die praktische Anwendung eine Überlegenheit der komplizierteren Modelle unter Berücksichtigung der Porositäts- und Strömungsungleichverteilung gegenüber den einfacheren Pfropfenströmungsmodellen, bei denen auf eine Lösung der Impulsbilanz verzichtet wird, fraglich bleibt. Für von der Kugelgestalt abweichende also reale Katalysatorpartikel sind derzeit außerdem die zur Durchrechnung von Gl. 2.4 ff benötigten Modellparameter unbekannt.

2.2.2.2 Randbedingungen an der Rohrwand

In Zusammenhang mit den Diskussionen, die hinsichtlich der Berücksichtigung eines Porositäts- und Strömungsprofils geführt wurden, steht die Frage, welche Randbedingung an der Rohrwand zur Lösung der Energiebilanz verwendet werden soll. Diese Frage ist für die Modellierung des heterogen-gaskatalytischen Rohrreaktors von besonderer Bedeutung, da sich an der Wand die meisten Katalysatorpartikeln anordnen.

Der klassische Ansatz ist die Formulierung einer Randbedingung mit einer Wärmeübergangszahl α_w . Dieser Ansatz geht auf den schon früh experimentell beobachteten steilen Temperaturgradienten in der Nähe der diabaten Wand eines durchströmten Festbettes zurück [22, 48]. Entsprechend der Newtonschen Theorie [96], wie sie auch zur Beschreibung des

Wärmeüberganges an ein strömendes Medium in einem leeren Rohr verwendet wird, geht der Gradient in einen Temperatursprung über, wenn die Grenzschicht als unendlich dünn angenommen wird bzw. ein endlicher Transportwiderstand unmittelbar an der Wand vorhanden ist. Die Randbedingung an der Rohrwand ergibt sich damit zu:

$$r=R: \left. \frac{\partial T}{\partial r} \right|_{r=R} = -\frac{\alpha_W}{\lambda_r} (T - T_W') \quad (2.8)$$

Bis in die heutige Zeit wird im weitaus größeren Teil der bekannt gewordenen Arbeiten zum Wärmetransport in Schüttungen [2-5, 41, 45, 67, 74, 132] von der Gültigkeit des Konzeptes des Wandwärmeübergangskoeffizienten ausgegangen.

In einer theoretischen Arbeit wurde von TSOTSAS und SCHLÜNDER [102] die Verwendung einer Randbedingung nach Gl. (2.8) wegen der fehlenden physikalischen Bedeutung des Wärmeübergangskoeffizienten auf Grund der dann nicht vorhandenen fluidodynamischen Grenzschicht in der nichtdurchströmten Schüttung kritisiert. Dem gegenüber vertreten WESTERTERP [131] und MARTIN [68] die Ansicht, dass die Einführung eines Wandwärmeübergangskoeffizienten auch in diesem Fall sinnvoll erscheint, da die Zunahme des Wärmetransportwiderstandes in Wandnähe nicht nur in einer unvermischten Unterschicht begründet ist, sondern durch andere Faktoren beeinflusst wird (D/d – Verhältnis, Einfluss der Wärmestrahlung, Berührungspunkte Partikel-Wand etc.).

VORTMEYER, HAIDEGGER und HEIN [117, 119, 126] untersuchten den Wärmeübergang zur Wand in Anwesenheit einer chemischen Reaktion. Als Randbedingung an der Wand wird eine Temperaturidentität mit einem Leitfähigkeitsansatz vorgeschlagen:

$$r=R: T = T_W' \quad (2.9)$$

und

$$\lambda_r \left. \frac{\partial T}{\partial r} \right|_{r=R} = \lambda_W \left. \frac{\partial T_W}{\partial s} \right|_{s=0} \quad (2.9a)$$

Diese Arbeiten wurden von WESTERTERP et al. [131] mit dem Hinweis auf ein modifiziertes Maers-Kriterium kritisiert, dass in diesem Fall die Verwendung eines heterogenen Modells nötig gewesen wäre. Aus theoretischer Sicht (siehe Abschnitt 4.2) kann Randbedingung (2.9) nur für eine feste Phase gelten.

Um die beobachteten steilen Temperaturgradienten in Wandnähe auch mit einem Leitfähigkeitsansatz berücksichtigen zu können, wurden Modelle mit einer variablen radialen Wärmeleitfähigkeit ($\lambda_r(r)$ -Modell) unter Einrechnung der radialen Strömungsungleichverteilung vorgeschlagen [120, 107].

In der praktischen Anwendung hat sich das $\lambda_r(r)$ -Modell in Verbindung mit einer Randbedingung nach Gl. (2.9) für die Reaktormodellierung bisher noch nicht bewährt.

2.2.2.3 Das Festbett als heterogenes, zweiphasiges System

Der Rohrreaktor mit der strömenden Gas- und der festen Katalysatorphase kann sowohl quasihomogen, ohne Unterscheidung zwischen den Phasen, als auch heterogen modelliert werden. Beide Modellvorstellungen sind für die industrielle Anwendung bei der Simulation

heterogen-gaskatalytischer Rohrreaktoren bedeutsam [3]. Ein Vorteil der quasihomogenen Betrachtungsweise liegt in der Vielzahl der verfügbaren Korrelationen für die benötigten Modellparameter. Bei der heterogenen Betrachtungsweise, mit der das Geschehen im Reaktor realistischer beschrieben werden kann, sind zum einen eine erheblich vergrößerte Anzahl an Modellparametern notwendig, zum anderen ist der Wissensstand über diese derzeit noch unsicher. Auch ist die Lösung heterogener Modelle, je nach Komplexität, mit einem höheren mathematisch-rechentechnischen Aufwand verbunden [2-4, 67]. Für Systeme mit chemischer Reaktion sind eine Reihe von Kriteriumbeziehungen bekannt, die für eine Entscheidung, ob die Bilanzgleichungen quasihomogen oder heterogen formuliert werden müssen, herangezogen werden können [3, 10, 46, 136].

Bei stationären Wärmetransportproblemen wird die quasihomogene Betrachtungsweise als ausreichend angesehen [50, 55, 112]. Im Fall instationärer Wärmetransportprozesse, ist anhand der vorliegenden Dynamik zu prüfen, ob sich die beteiligten Phasen quasihomogen oder heterogen verhalten [134].

2.2.2.4 Die Bedeutung der axialen Leitung

Unterschiedliche Aussagen liegen hinsichtlich der Bedeutung der axialen Leitungsglieder für die Beschreibung des Wärmetransportes in Festbetten vor. Waren zunächst mathematisch-rechentechnische Einschränkungen [55] dafür ausschlaggebend, die axiale Leitung zu vernachlässigen, können mit heute verfügbaren auf leistungsfähigen adaptiven Finite-Elemente-Verfahren basierenden Numerikwerkzeugen selbst extrem große Rückvermischungsströme berücksichtigt werden [5].

Die Aussage, dass die axiale Leitung für die wirklichkeitsgetreue Modellierung des Wärmetransportes in gasdurchströmten Festbettrohrreaktoren von essentieller Bedeutung ist [53, 64, 74, 75, 107], wird in der Literatur genauso vertreten wie der Standpunkt, dass sie keinen Einfluss auf die korrekte Nachrechnung experimenteller Daten hat [37, 67, 88, 133]. Es ist jedoch auffällig, dass die Identifizierung der Parameter zur Beschreibung axialer Leitvorgänge aus Messdaten numerische Probleme bereitet [35, 74]. Dies kann ein Indiz dafür sein, dass diese Parameter letztlich keine physikalische Bedeutung im Sinne der zugrunde liegenden Modellvorstellung haben, sondern lediglich als Kompensationsfaktoren für andere Modellunzulänglichkeiten dienen.

2.2.2.5 Das instationäre, zweidimensionale quasihomogene Modell

Als Standardmodell wird entsprechend des aktuellen Standes der Übersichtsliteratur das stationäre quasihomogene Modell mit den Wärmetransportparametern $\lambda_{r,z}$ und α_w angesehen. Es wird in der aktuellen Auflage des Standardwerkes der Wärmeübertragung, dem VDI-Wärmeatlas [112], zur Anwendung empfohlen. Zur instationären Formulierung des Modells sei angemerkt, dass die in der Praxis weit verbreiteten stationären Modelle als Sonderfall des instationären Modells betrachtet werden können. Die Mitnahme der Zeitableitung ist jedoch kaum aufwendiger und trägt aus numerischer Sicht sogar häufig zu einer Verringerung des zur Lösung erforderlichen Aufwandes bei [38]. Wird das reine Wärmetransportproblem ohne chemische Reaktion betrachtet, ergibt sich die Energiebilanz wie folgt:

$$\left[\bar{\rho} \bar{c}_p \varepsilon + \rho^p c_p^p (1 - \varepsilon) \right] \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left(\lambda_z \frac{\partial T}{\partial z} \right) + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \lambda_r \frac{\partial T}{\partial r} \right) - G \bar{c}_p \frac{\partial T}{\partial z} \quad (2.11)$$

und den Anfangs- sowie Randbedingungen:

$$\begin{aligned} T &= T^0(r, z) \\ T_W^I &= T_W^0(z) \end{aligned}, \quad \text{für } t = 0 \quad (2.12 \text{ a,b})$$

$$\frac{\partial T}{\partial r} = 0, \quad \text{für } r = 0 \quad (2.12 \text{ c})$$

$$\frac{\partial T}{\partial r} = -\frac{\alpha_W}{\lambda_r} (T - T_W^I), \quad \text{für } r = R \quad (2.12 \text{ d})$$

$$\frac{\partial T}{\partial z} = -\frac{\bar{c}_p \cdot G}{\lambda_z} (T^Z - T), \quad \text{für } z = 0 \quad (2.12 \text{ e})$$

$$\frac{\partial^2 T}{\partial z^2} = 0, \quad \text{für } z = L \quad (2.12 \text{ f})$$

Für die entsprechenden Wärmetransportparameter in den Gleichungen (2.11) bzw. (2.12 d, e) sind eine Reihe von Korrelationen verschiedener Autoren bekannt geworden (siehe Abschnitt 2.2.3). Als derzeitiger Stand des Wissens sollen an dieser Stelle die Grundgleichungen der im VDI-Wärmeatlas [117] empfohlenen Korrelationen nach ZEHNER, BAUER, SCHLÜNDER [83-86] für die Wärmeleitfähigkeiten (Anhang A1) sowie nach NILLES und MARTIN [67] für den Wandwärmübergangskoeffizienten (Anhang A2) angegeben werden.

2.2.3 Korrelationen für die Wärmetransportparameter

Obwohl der Wissensstand über die grundlegenden Transportmechanismen bzw. die Verfügbarkeit der zu ihrer Beschreibung notwendigen Parameter eingeschränkt ist, basieren die verbreitetsten Korrelationen zur Vorausberechnung der Wärmetransporteigenschaften durchströmter Festbetten auf diesen Transportmechanismen.

Die Transportmechanismen können bei heterogenen Modellen, den verschiedenen Phasen zugeordnet werden. Die Wechselwirkungen zwischen den Phasen, d.h. der Wärmetransport zwischen Fluid und Partikel wird über eine Verkopplung der Energiebilanzen über entsprechende Quellglieder realisiert. Die beteiligten Transportkoeffizienten in den beiden Phasen können in der Praxis dabei häufig aus Korrelationen für Transportkoeffizienten in quasihomogenen Modellen abgeleitet werden [15, 50, 119]. Dies ist auf Grund des Aufbaus der Korrelationen für diese Modelle möglich und zweckmäßig. Ein Grund hierfür ist zweifellos, dass bisher, von Einzeleffekten abgesehen, nach Kenntnis des Verfassers dieser Arbeit keine simultanen Untersuchungen der Temperaturfelder in der Gas- und Feststoffphase durchströmter Festbetten durchgeführt wurden. Damit liegen für die in heterogenen Modellen benötigten Transportparameter bisher keine gesicherten Korrelationen vor [2, 3].

Bei der quasihomogenen Betrachtungsweise werden effektive Transportkoeffizienten verwendet, in denen die in Abschnitt 2.2.1 beschriebenen Transportmechanismen beider Phasen Berücksichtigung finden. Für das zweidimensionale quasihomogene Modell werden demnach die effektiven Wärmeleitfähigkeiten der Schüttung und der Wandwärmeübergangskoeffizient benötigt. Hierfür wurden eine Vielzahl von Berechnungsansätzen vorgeschlagen. Die dadurch notwendig gewordenen einschränkende Quellenauswahl erfolgte, um wesentliche methodische Gemeinsamkeiten und Unterschiede der bekanntesten und zur Anwendung empfohlenen Korrelationen zu erläutern. Eine detailliertere Darstellung des umfangreichen Wissensstandes zu den effektiven Wärmetransportparametern des zweidimensionalen quasihomogenen Modells kann neben den Monografien [82, 101] den Übersichtsbeiträgen [11, 12, 34, 66] entnommen werden.

2.2.3.1 Die effektive Wärmeleitfähigkeit

Bereits von YAGI und KUNII [138] wurde der folgende Ansatz zur Berechnung der effektiven Wärmeleitfähigkeit eines durchströmten Festbettes vorgeschlagen, der die Grundlage für spätere Arbeiten bildete. Demnach setzt sich die Wärmeleitfähigkeit der durchströmten Schüttung additiv aus einem ruhenden (feststoffphasendominierten) und einem turbulenten (gasphasendominierten) Anteil zusammen.

$$\frac{\lambda_r}{\lambda^G} = \frac{\lambda_r^{PS}}{\lambda^G} + \frac{\lambda_t}{\lambda^G} \quad (2.14)$$

Anzumerken ist, dass von einigen Autoren auch im ruhenden Anteil eine Berücksichtigung von Strömungseinflüssen erfolgt [11, 35], und damit nicht von einer strengen Additivität ausgegangen wird.

Für die Korrelation der einzelnen Beiträge sind zahllose Ansätze und Modellvorstellungen bekannt geworden. Eine zusammenfassende Darstellung der umfangreichen Literatur zur Wärmeleitfähigkeit der *nichtdurchströmten* Schüttung findet man in [106]. Demnach können folgende Grundmodelle unterschieden werden:

- Ermittlung des Temperaturfeldes durch eine analytische oder numerische Lösung der Laplaceschen Differentialgleichung [z.B. 69, 119]
- Ersatzschaltungen der beteiligten Transportwiderstände [z.B. 136]
- Modellvorstellung einer Einheitszelle mit parallelen Wärmestromlinien [83-86] oder parallelen Isothermen

Die ruhende Bettleitfähigkeit λ_r^{PS} ist nach [106] eine Funktion primärer und sekundärer Einflussgrößen (Tabelle 2.1).

Zur Vorausberechnung der Wärmeleitfähigkeit der nichtdurchströmten Schüttung werden in der Übersichtsliteratur [2-4, 50, 112] und in einer Reihe von Einzelarbeiten [40, 74 (in modifizierter Form), 107-109, 117] die Korrelation nach ZEHNER, BAUER und SCHLÜNDER [83-86] empfohlen, die auf einer Einheitszelle mit parallelen Wärmestromlinien basiert. Von DIXON [37] wird jedoch angegeben, dass mit der Korrelation von KUNII und SMITH [61] bei kleinen D/d - Verhältnissen eine bessere Übereinstimmung mit eigenen experimentellen Daten erreicht werden kann. KUNII und SMITH [61] vernachlässigen in ihren Berechnungsgleichungen die sekundären Einflussgrößen Druck, Partikelform und -größenverteilung.

Primäre Einflussgrößen	Sekundäre Einflussgrößen
<ul style="list-style-type: none"> - λ^G (Wärmeleitfähigkeit Gas) - λ^P (Wärmeleitfähigkeit Partikel) - ε (Hohlraumanteil) - räumliche Verteilung der Phasen 	<ul style="list-style-type: none"> - Strahlungseinfluss - Leitung im Knudsen'schen Bereich (Druckabhängigkeit durch Smoluchowski-Effekt) - Wärmeleitung d. Kontaktflächen - Partikelform und Größenverteilung

Tabelle 2.1: Einteilung in primäre und sekundäre Einflussgrößen auf die ruhende Bettleitfähigkeit nach [106]

Der *turbulente* Beitrag zur Wärmeleitfähigkeit wird meist in Form einer linearen Abhängigkeit von der den Strömungszustand beschreibenden Ähnlichkeitskennzahl angegeben:

$$\frac{\lambda_t}{\lambda^G} = B \cdot \text{Re} \cdot \text{Pr} \quad \text{bzw.} \quad (2.15 \text{ a})$$

$$\frac{1}{\text{Pe}_r} = \frac{1}{K} \quad \text{mit} \quad \frac{\lambda_t}{\lambda^G \text{Re} \cdot \text{Pr}} = \frac{1}{\text{Pe}_r} \quad (2.15 \text{ b})$$

Alternativ zu den linearen Beziehungen Gl. (2.15 a,b) wurden auch Korrelationen in Form eines Potenzansatzes vorgeschlagen (z.B. SEIDEL [94]):

$$\frac{\lambda_t}{\lambda^G} = b \cdot \text{Re}^a \quad (2.16)$$

Diesen Ansätzen liegt keine detaillierte Modellvorstellung zu den physikalischen Transportmechanismen, sondern die Beobachtung zugrunde, dass die effektive Wärmeleitfähigkeit mit der Durchströmung des Festbettes ansteigt. Der Anstieg B in Gl. (2.15a) bzw. der Vorfaktor b und der Exponent a in Gl. (2.16) können dabei Funktionen der verschiedensten Einflussgrößen sein, und müssen experimentell bestimmt werden. Von welchen Einflussgrößen gemäß Tabelle 1 die Parameter nun abhängen, ist in der Literatur umstritten.

Das in Abschnitt 2.2.2.3 angesprochene $\lambda_r(r)$ - Modell ist formal analog Gl. (2.14) aufgebaut. Die Radiusabhängigkeit ergibt sich aus der Berücksichtigung des radialen Porositätsprofils in den Berechnungsgleichungen für die ruhende Bettleitfähigkeit und durch Einführung einer dreiparametrischen Wandabstandsfunktion im turbulenten Term.

$$\lambda_r(r) = \lambda_r^{PS}(r) + K_1 \text{Pe}_0 \frac{w_c}{w_0} f(R-r) \overline{\lambda^G} \quad (2.17)$$

Die Parameter für Gl. (2.17) wurden in [107-109] nicht aus eigenen Experimenten, sondern durch Auswertung von Daten anderer Autoren, ermittelt. Obwohl die Reevaluierung bekannter Messdaten mit dem Ziel einer Modellverbesserung auch von anderen Arbeitsgruppen

mit zum Teil erheblichem Aufwand durchgeführt wurde [95], wird diese Methode in der Literatur kritisch bewertet. VILADSEN [115] vertritt die Meinung, dass durch eine integrierende Neuauswertung bekannten Datenmaterials verschiedener Autoren lediglich marginale Verbesserungen hinsichtlich der Güte der so ermittelten Korrelationen zu erwarten sind. Als problematisch ist bei einer solchen Vorgehensweise zudem einzuschätzen, dass experimentelle Defizite nicht mehr erkannt und behoben werden können, da eine Variation der Versuchsbedingungen oder Reproduzierbarkeitstest in diesem Fall ausgeschlossen sind. Außerdem müssen wegen fehlender Detailkenntnis oft Annahmen hinsichtlich fehlender Basisdaten, vorhandener Ein- und Austritts- sowie Wandeffekte getroffen werden, die zum Teil erhebliche Auswirkungen auf die Ergebnisse einer Parameterschätzung haben können.

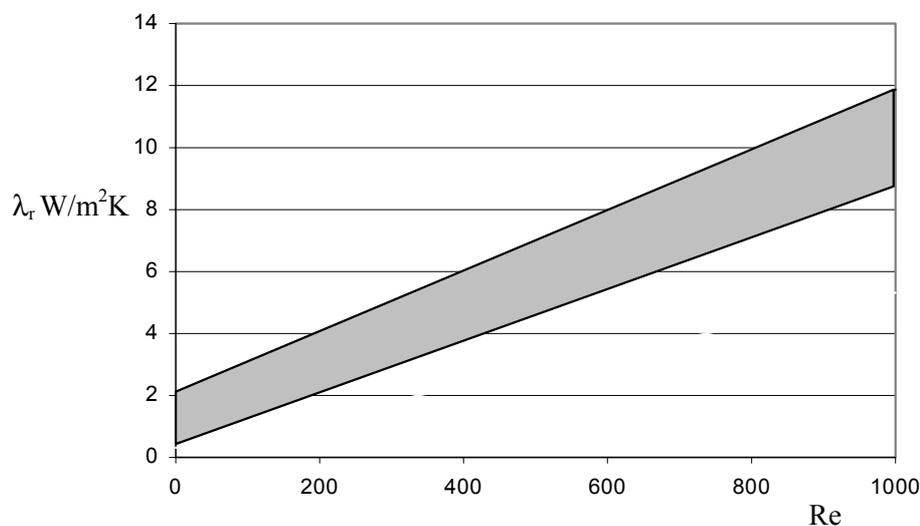


Bild 2.2 Streuung der Korrelationen verschiedener Autoren für die effektive radiale Wärmeleitfähigkeit durchströmter Schüttungen nach [10]

2.2.3.2 Der Wandwärmeübergangskoeffizient

Die Berechnungsgleichungen für den Wandwärmeübergangskoeffizienten sind formal ähnlich wie die Wärmeleitfähigkeitskorrelationen aufgebaut:

$$Nu = Nu_{w0} + Nu_t \quad (2.18)$$

Die Nusseltzahl der *nichtdurchströmten* Schüttung ist dabei von der ruhenden Bettleitfähigkeit und dem D/d-Verhältnis abhängig [67, 74, 88]. HENNECKE [87, 88] berücksichtigt auch bei den Wandwärmeübergangskoeffizienten Sekundäreffekte wie beispielsweise die Wärmestrahlung zwischen Wand und Partikel. In der Literatur ist die physikalische Bedeutung der ruhenden Nusseltzahl Nu_{w0} umstritten [68, 102, 112]. Von einigen Autoren wird deshalb $Nu_{w0} \rightarrow 0$ für die nichtdurchströmte Schüttung angegeben [36].

Die *turbulente* Nusseltzahl wird entsprechend des Ansatzes

$$Nu_t = b \cdot (\text{Re Pr})^a \quad (2.19)$$

berechnet. Wobei von unterschiedlichen Autoren unterschiedliche Zahlenwerte für die Koeffizienten b und a angegeben werden, die von einer Reihe von Einflussgrößen abhängen können [63, 117]. Umstritten ist dabei insbesondere die Abhängigkeit vom D/d – Verhältnis bei kleinen Rohrdurchmessern, aber auch der Einfluss der Partikelform [36, 63, 87, 112]. Zur Anwendung empfohlen werden die Korrelationen nach NILLES [67] sowie DIXON/LABUA [36]. FREIWALD [74] gibt an, dass mit einer modifizierten Fassung der Korrelation nach HENNECKE [87, 88], in der die umstrittene Längenabhängigkeit weggelassen wird, eine gute Wiedergabe der eigenen Daten möglich sei. In Anlehnung an [10, 82, 112] ist in den Bildern 2.2 und 2.3 die Streuung dargestellt, die sich aus den Unterschieden der von verschiedenen Autoren ermittelten Korrelationen für die Wärmetransportparameter ergeben. Die Unsicherheiten sind insbesondere für den Wandwärmeübergangskoeffizienten bei kleinen Durchströmungen am größten. Dieser nach 60 Jahren Forschung unbefriedigende Wissensstand kann darin begründet liegen, dass eine Parameterermittlung auf der für die Modellbildung wichtigen Ebene der in Abschnitt 2.2.1 dargestellten Transportmechanismen nur in Ausnahmefällen möglich ist. Damit ist die Gefahr gegeben, dass die große Tiefe bekannter Modelle letztlich keine Vorteile im Hinblick auf die gewünschten guten Extrapolationseigenschaften der Korrelationen ergibt [55]. Im Experiment können in der Regel nicht die Transportmechanismen selbst, sondern lediglich die effektiven Transportkoeffizienten beobachtet werden. Es ist also keine Aussage darüber möglich, ob die Annahmen, die den oftmals sehr detaillierten Modellen zugrunde liegen, beim Geschehen im technischen Reaktor tatsächlich signifikant sind oder nicht.

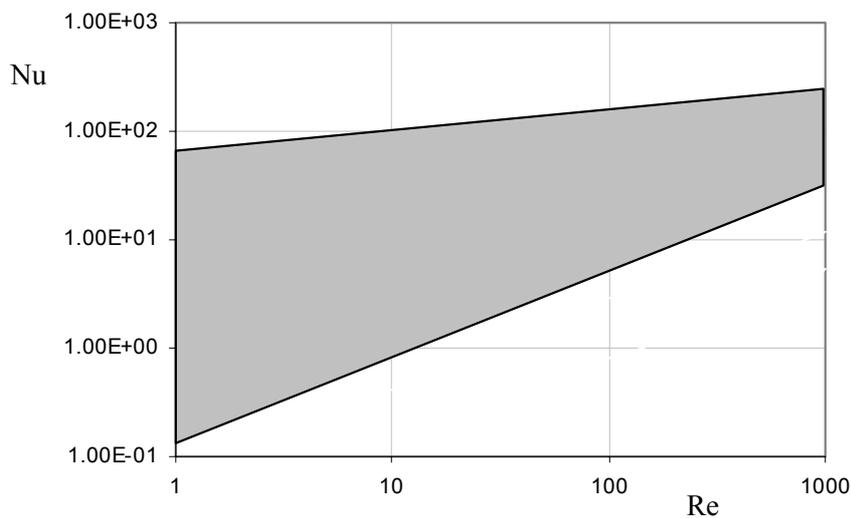


Bild 2.3 Streuung der Korrelationen verschiedener Autoren für den Wandwärmeübergangskoeffizienten nach [10, 82, 107]

2.3 Experimentelle Methoden zur Ermittlung der effektiven Wärmetransportparameter in gasdurchströmten Festbetten

Wegen der großen Bedeutung des Wärmetransportes zur Vorausberechnung des Festbettrohrreaktors sind von zahllosen Forschergruppen eine Vielzahl von experimentellen Untersuchungen zum Wärmetransport in gasdurchströmten Festbetten durchgeführt worden. Eine umfassende Zusammenfassung der experimentellen Arbeiten auf diesem Gebiet findet sich in der Monografie von TSOTSAS [101]. Die nachfolgende Auswahl erfolgte deshalb nur unter dem Gesichtspunkt, die experimentellen Untersuchungsmethoden im Hinblick auf wesentliche Unterschiede systematisch darzustellen. Auf eine detaillierte Bewertung der spezifischen Vor- und Nachteile der verschiedensten Untersuchungsmethoden unterschiedlicher Arbeitsgruppen in der gesamten Tiefe kann auch deshalb verzichtet werden, weil sich die vorhandene Vielfalt beschriebener experimenteller Methoden gerade bei jüngeren Arbeiten auf wenige Grundprinzipien einengen lässt. Bei der Entwicklung der eigenen Untersuchungsmethode (Abschnitt 3) soll auf diesen erreichten Stand aufgebaut werden. Beispielgebend werden die in der Übersichtsliteratur und den Standardwerken zur Wärmeübertragung [2-4, 55, 82, 100, 112] häufiger zitierten Arbeiten angeführt.

Eine Charakterisierung der Untersuchungsmethoden erfolgt demnach unter folgenden Gesichtspunkten:

- Messprinzip
- Versuchsmethodik
- Versuchsaufbau

2.3.1 Messprinzipien

Hier ist zunächst zu unterscheiden, welche physikalische Größe gemessen wird. Am verbreitetsten ist die Messung von Temperaturfeldern [37, 67, 74, 83-86, 131], gefolgt von Konzentrationsmessungen [35, 36, 87, 88].

Bei Stofftransportmessungen schließt man unter Ausnutzung der Analogie zwischen Stoff- und Wärmetransport nach Chilton und Colburn [76] auf die Wärmetransportparameter. Es ist dabei jedoch nicht möglich, alle beim Wärmetransport in Festbetten auftretenden Transportmechanismen bei solchen Messungen zu erfassen. Im wesentlichen werden Messungen des Stofftransportes im Festbett deshalb verwendet, um konvektive Transportvorgänge zu quantifizieren.

Weiterhin kann auch aus Messungen der elektrischen Leitfähigkeit auf die Wärmeleit-eigenschaften der Schüttung geschlossen werden [82]. Hierbei müssen Sekundäreffekte wie Strahlungsvorgänge sowie der Druckeinfluss unberücksichtigt bleiben.

Zur Untersuchung des Einflusses der Wärmestrahlung auf den Wärmetransport in Festbetten wird über spezielle Meßmethoden berichtet [98].

Die Ermittlung der effektiven Transportkoeffizienten aus dem Experiment erfolgt mittlerweile ausschließlich durch Minimierung der Abweichungen zwischen der Lösung des mathematischen Modells und den Messdaten (Parameterschätzung).

2.3.2 Versuchsmethodik

Die bekannten Versuchsmethodiken können dadurch unterschieden werden, ob die Identifizierung der effektive Wärmeleitfähigkeit und des Wandwärmeübergangskoeffizienten simultan aus einem Experiment [37, 40, 67, 74, 131] oder aus unterschiedlichen Experimenten erfolgt. Die effektive Wärmeleitfähigkeit setzt sich entsprechend Gl. (2.16) aus einem ruhenden und turbulenten Anteil zusammen. Neben Messungen in nichtdurchströmten Festbetten ist es auch üblich, die ruhende Bettleitfähigkeit aus Experimenten im durchströmten Zustand durch Extrapolation zu ermitteln. Diese Methode wurde jedoch in der Vergangenheit wiederholt kritisiert [11, 35], da sie a priori einen linearen Zusammenhang zwischen den Transportkoeffizienten und dem gewählten Strömungsparameter postuliert. Weiterhin wird sowohl über stationäre als auch instationäre Messmethoden berichtet, wobei die instationären Methoden bisher auf für den technischen Reaktor kaum adäquate Partikelgrößen und Versuchsanordnungen beschränkt waren [78, 82].

2.3.3 Versuchsaufbau

Durch eine geeignete konstruktive Gestaltung der Versuchsanlage soll dem Messvolumen ein Temperatur- oder Konzentrationsfeld aufgeprägt werden, dass mit den gewählten Sensoren fehlerminimiert aufgelöst werden kann.

2.3.3.1 Stofftransportversuche

Zur Messung von Stoffübergangskoeffizienten von der Wand an das durch das Festbett strömende Fluid wird die in Bild 2.4 a) gezeigte Methode der Wandbeschichtung verwendet. Dabei beschichtet man die begrenzende Wand mit einer sich leicht im Fluid lösenden bzw. sublimierenden Substanz [36, 37, 88]. Über den gesamten an das Fluid übergehenden Stoffstrom kann zunächst der Gesamtstoffübergangskoeffizient ermittelt werden. Von der Wahl der verwendeten Beschichtungsmaterialien und des strömenden Fluids hängt es ab, ob sich im stationären Zustand an allen Wandkoordinaten ein gleich großer konstanter Stoffstrom einstellt. In diesem Fall kann vom am Schüttungsausstritt gemessenen Gesamtstoffübergangskoeffizienten leicht auf die lokalen Stoffübergangskoeffizienten geschlossen werden. Unter diesen Voraussetzungen (konstante Stoffübergangskoeffizienten) und bei zusätzlich bekanntem Konzentrationsprofil am Schüttungsausstritt sind simultan zu den Stoffübergangskoeffizienten die radialen Stoffdispersionskoeffizienten ermittelbar [35].

Weiterhin sind Messmethoden bekannt, bei denen an der Rohrwand eine schnelle elektrochemische Reaktion stattfindet [82], der an das Fluid übergegangene Stoffstrom wird in diesem Fall aus dem resultierenden Potentialunterschied bestimmt. Eine weitere Methode zur Ermittlung der effektiven radialen Stoffdispersionskoeffizienten ist die Beobachtung der radialen Dispersion eines in der Mitte der durchströmten Schüttung eingedüsten sprunghörmigen Tracersignals (Bild 2.4 b), [94].

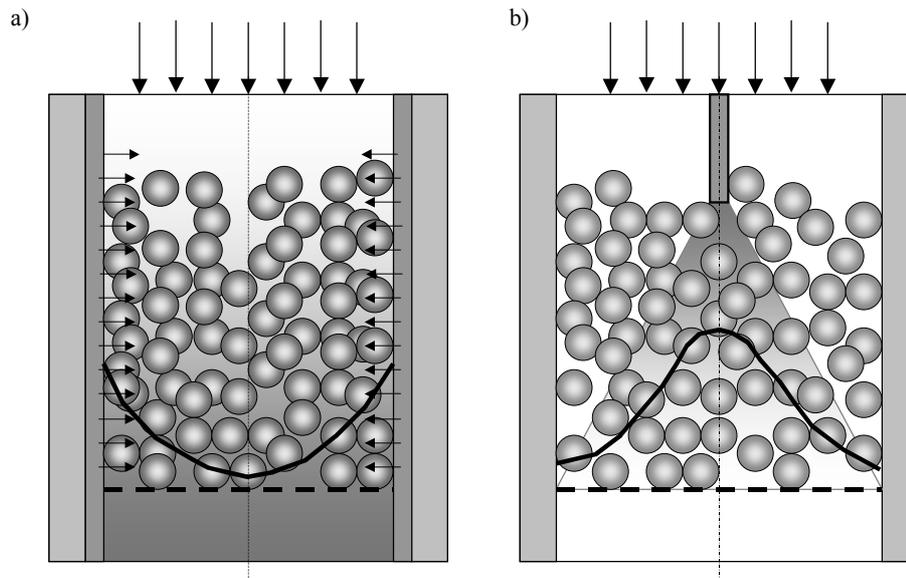


Bild 2.4 Ermittlung der Transportkoeffizienten aus Stofftransportuntersuchungen. a) Stoffübergang von einer beschichteten Wand an das Fluid; b) radiale Stoffdispersion einer Tracersubstanz

2.3.3.2 Wärmetransportversuche

Die zur Messung der effektiven Wärmeleitfähigkeiten und Wandwärmeübergangskoeffizienten häufig verwendeten Versuchsanordnungen sind in Bild 2.5 illustriert.

Als Standardversuch wird die Aufheizung oder Abkühlung eines Gasstromes in einem diabaten Rohr vom Durchmesser D angesehen (Bild 2.5 a)). Das zu messende Temperaturfeld kann dabei dem Gas sowohl durch eine konstante Wandtemperatur [63, 74] oder durch einen konstanten Wandwärmestrom [67] aufgeprägt werden. Die Art der Temperierung selbst hat dabei keinen Einfluss auf die Versuchsergebnisse [68].

In Bild 2.5 b) ist eine Versuchsvariante abgebildet, bei der die Schüttung zwischen zwei konzentrischen Wänden angeordnet ist (Ringspalt). Der Vorteil dieser Methode liegt darin, dass man der Schüttung durch eine entsprechende unterschiedliche Regelung der beiden Wandtemperaturen ein festgelegtes Temperaturprofil aufprägt [37]. Das kann deshalb günstig sein, weil an einer Versuchsanlage nach Bild 2.5 a) bei kleinen Gasmassenströmen, durch schnelles Erreichen des thermischen Gleichgewichtes, radiale Temperaturprofile auftreten, die für eine fehlerminimierte Auswertung zu flach sind. Nachteilig an der Ringspaltmethode ist, dass zwei Wandwärmeübergangskoeffizienten (an der Innen- und Außenwand) ermittelt werden, und dass die Schüttungsgeometrie nicht mehr der des technischen Rohrreaktors entspricht.

BEY hat in einer neueren Arbeit [41] die Wärmetransportkoeffizienten an einem Rechteckkanal bestimmt (Bild 2.5 c)). Der übertragene Wärmestrom soll dabei durch eine Thermostatierung der begrenzenden Wände regelbar sein. Da sich das einstellende Temperaturprofil linear verhält, kann gut auf die Gastemperaturen an der Wandinnenseite extrapoliert werden, die sonst messtechnisch nur sehr schwer zugänglich sind (vgl. dazu eigene Messanordnung, Abschnitt 3.5.3.1). Auf Grund des linearen Temperaturprofils und der Kenntnis des über-

tragenen Wärmestromes sowie der Gastemperaturen an der Wand können bei dieser Anordnung die Wärmetransportkoeffizienten sehr einfach aus folgenden Beziehungen bestimmt werden:

$$\dot{q} = \alpha_w \Delta T_w \quad (2.20)$$

$$\dot{q} = \lambda_r \frac{\Delta T}{B} \quad (2.21)$$

Die Extrapolationsfähigkeit der so ermittelten Transportparameter auf den technischen Rohrreaktor ist jedoch genau wie beim Ringspaltversuch fraglich. Da nicht davon ausgegangen werden kann, dass sich die Versuchsanordnung vollkommen adiabatisch verhält, führen bei dieser Herangehensweise unvermeidliche Wärmeverluste zwangsläufig zu Fehlern in den so ermittelten Transportparametern.

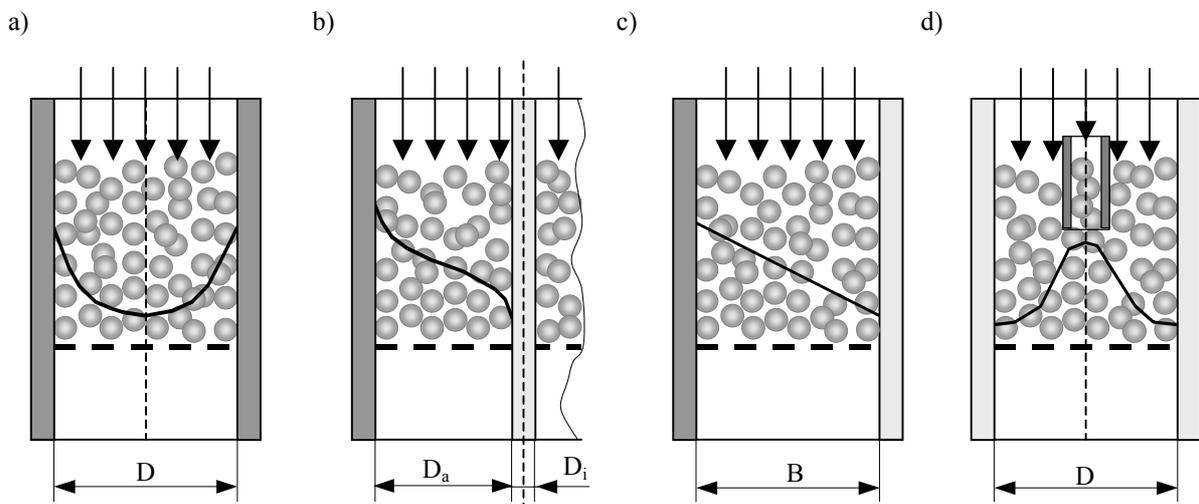


Bild 2.5 Vermessung von Temperaturprofilen in durchströmten Schüttungen a) wandbeheiztes Rohr, b) wandbeheizter Ringspalt, c) wandbeheizter ebener Spalt d) punktförmige Wärmequelle im Rohr (Injektionsversuch)

Die klassische Korrelation nach ZEHNER, BAUER und SCHLÜNDER [83-86], die seit mehr als 25 Jahren den Stand der Technik bei der Vorausberechnung der Wärmeleiteigenschaften von durchströmten Festbetten darstellt, ist mit einer Versuchsanordnung gemäß Bild 2.5 d) ermittelt worden. Dabei wird die radiale Wärmedispersion eines idealen sprunghaftigen Temperaturimpulses beobachtet, welcher der Gasströmung in der Mitte des Festbettes aufgeprägt wird. Bei diesem Aufbau muss jedoch der Wandeinfluss auf die Schüttungsanordnung und damit die Wärmeleiteigenschaften unberücksichtigt bleiben, was insbesondere bei kleinen D/d -Verhältnissen, wie sie am technischen Reaktor angetroffen werden [31, 48], nachteilig ist. Auch bleibt fraglich, ob sich die erforderliche isokinetische Injektion des Temperatursignals tatsächlich im gesamten, zu untersuchenden Strömungsbereich realisieren lässt. Weiterhin kann keine simultane Ermittlung des für die Modellierung ebenfalls benötigten Wandwärmeübergangskoeffizienten erfolgen.

In Tabelle 2.2 ist eine Übersicht über die Experimentierbedingungen angegeben, unter denen die Transportkoeffizienten von verschiedenen Autoren ermittelt wurden. Als Vergleich sind die Bedingungen, unter denen beispielsweise reale technische Katalyserohre für stark exotherme Oxidationsreaktionen betrieben werden, ebenfalls charakterisiert.

Autor	Parameter	Versuchs- anordnung	Abmessung	Fluid	Temperatur	Strömung Pe
Dixon [35, 36]	D_r, Sh_W	a)	D = 76 mm	¹⁾	-	35-350
Hennecke [87, 88]	Sh_W	a)	D = 69 mm	Luft, ²⁾	-	7-10000 ⁶⁾
Seidel [94]	D_r	b)	D = 100 mm	Luft, ³⁾	-	3000-80000
Dixon, Melason [37]	λ_r, Nu_W	b)	$D_i = 10.4$ mm $D_a = 75$ mm	Luft	100 °C ⁵⁾	35-385
Zehner/Bauer/Schlünder [83-86]	λ_r	d)	D = 252 mm	N ₂	300-700 °C	60-1600
Freiwald[74]	λ_r, Nu_W	a)	D = 100 mm	Luft	130°C ⁵⁾	70-1750
Borkink [131]}	λ_r, Nu_W	a)	D = 50; 64; 99 mm	Luft	60°C	150-2100
Nilles [67]	λ_r, Nu_W	a)	D = 46.6; 102 mm	Luft	30-70°C	1-4000
Bey [41]	λ_r, Nu_W	c)	B = 25, 50 mm	Luft	150 °C ⁴⁾	0-4000
Ziolkowski [63]	λ_r, Nu_W	a)	D = 94 mm	Luft	100°C ⁵⁾	10-300
Realer technischer Rohrreaktor [4]	λ_r, Nu_W		D = 15 – 25 mm	divers	450°C ⁷⁾	0-500

Tab. 2.2 Experimentierbedingungen und Vergleich mit dem realen technischen Rohrreaktor

¹⁾ Wandbeschichtung aus Benzoesäure, die in einer Wasserströmung gelöst wird, ²⁾ Es wurde der Stoffübergang an einem mit Wasser gesättigten Tonrohr, das wie eine freie Wasseroberfläche betrachtet werden kann, beobachtet, ³⁾ CO₂ als Tracer, ⁴⁾ mittlere Temperatur in der Schüttung, ⁵⁾ Wandtemperatur, ⁶⁾ Gültigkeitsbereich der angegebenen Korrelationen auch aus Messungen anderer Autoren, ⁷⁾ o-Xylooxidation

3. Neues Untersuchungs- und Auswertungskonzept

Die Entwicklung der eigenen Untersuchungs- und Auswertungsmethode erfolgt auf der Grundlage des in der Literatur beschriebenen aktuellen Standes der Experimentiertechnik. Defizite bekannte Vorgehensweisen sollen dabei durch das eigene Konzept weitgehend beseitigt werden. Dies wird vor allem auch deshalb möglich, da die Untersuchungsmöglichkeiten heute wesentlich weniger Einschränkungen unterworfen sind, als noch vor Jahren. Die Mehrzahl der zitierten experimentellen Arbeiten zum Wärmetransport in Festbetten ist mittlerweile sogar 20 – 30 Jahre alt. Die Entwicklung der Messtechnik und vor allem der zur Versuchsauswertung benötigten Rechentechnik gestatten es heute jedoch, wesentlich umfangreichere und detailliertere Untersuchungen durchzuführen.

3.1 Defizite bisheriger Untersuchungen

In Abschnitt 2 wurde, ohne auf Einzelheiten einzugehen, ein Überblick über die wichtigsten bekannt gewordenen experimentellen Arbeiten zum Wärmetransport in Festbetten gegeben. Die Analyse dieser Arbeiten stellt einen Ausgangspunkt für die Entwicklung der eigenen Untersuchungsmethodik dar. An dieser Stelle sollen demnach ergänzend zu den Ausführungen in Abschnitt 2 Einzelheiten diskutiert werden, die dem Verständnis der eigenen Vorgehensweise dienen. Verbesserungspotentiale zum bisher erreichten Stand wurden dabei insbesondere für die folgenden drei Schwerpunkte identifiziert:

- Informationsgehalt der Messungen
- Erreichbare Messgenauigkeit bei Temperaturmessungen in heterogenen Zufallschüttungen
- Ähnlichkeit der Versuchsanlage zum realen technischen Reaktor

3.1.1 Informationsgehalt der Messungen

Die in der Literatur zur Anwendung empfohlenen Korrelationen zur Berechnung der Wärmetransportparameter in durchströmten Schüttungen (siehe Abschnitt 2) wurden aus stationären Stoff- und Wärmetransportuntersuchungen ermittelt. Den größeren Teil machen dabei Wärmetransportuntersuchungen aus. Dabei werden die entsprechenden Temperaturfelder in einer Versuchsanlage vermessen und die Transportparameter durch Schätzung in den Modellgleichungen mit einem geeigneten Verfahren so ermittelt, dass gemessenes und vorausgerechnetes Temperaturfeld gut übereinstimmen. Hierfür ist die Definition eines geeigneten Kriteriums notwendig. Am häufigsten wird hierfür die Fehlerquadratsumme und ihre Varianten verwendet, PRESS et al. [77]. Es ist also der optimale Parametersatz zu ermitteln, bei dem die Abweichungen zwischen Modell und Experiment minimal werden. Dies setzt jedoch voraus, dass die experimentelle Beobachtung der physikalischen Vorgänge und die Modellvorstellung konsistent sind. Für das quasihomogene zweidimensionale Modell

entsprechend der Gleichungen 2.11-2.12 f bedeutet dies, dass in der Schüttung radiale Gradienten ausgeprägt sind und ein Sprung an der Wand auftritt. Der Parameter λ_r ist dabei dem radialen Wärmetransportwiderstand umgekehrt proportional und bestimmt damit die Steilheit des Temperaturgradienten über den Reaktorradius. Der Transportwiderstand an der Reaktorwand wiederum wird durch den Parameter α_w gekennzeichnet, der die Größenordnung des Temperatursprunges an der Wand charakterisiert. Werden kein ausgeprägter radialer Gradient bzw. Temperatursprung an der Wand gemessen, haben die Parameter λ_r bzw. α_w keine physikalische Bedeutung entsprechend der zugrundeliegenden Modellvorstellung. Die Modellparameter stellen in diesem Fall rein empirische Anpassungsfaktoren dar, die der Kompensation aller Modelldefekte und Messfehler dienen. Es ist naheliegend, dass in diesem Fall die Identifizierung eines optimalen modelladäquaten Parametersatzes schwer oder gar nicht möglich sein wird.

Ein Mangel der bisher hauptsächlich durchgeführten stationären Untersuchungen zum Wärmetransport im temperierten Schüttungsrohr besteht nun darin, dass bei kleinen Gas-massenströmen die zu untersuchenden Temperaturdifferenzen über den Radius des Reaktors bzw. an der Wand sehr klein sind [67, 74, 83-86, 131]. Vermutlich aus diesem Grund sind z.B. in den Arbeiten [83-86] bei Pe -Zahlen kleiner 100 keine Wärmeleitfähigkeiten bestimmt, sondern die Ergebnisse der Versuche mit größeren Strömungsgeschwindigkeiten für den Bereich $Pe = 0 \dots 100$ extrapoliert worden.

Die große Unsicherheit der Wärmetransportparameterkorrelationen bei kleinen Strömungsgeschwindigkeiten könnte also dadurch verursacht sein, dass in diesem Fall die verfälschenden Einflüsse auf Grund des geringen Informationsgehaltes der Messungen überwogen haben.

Eine Reihe von Autoren hat deshalb versucht diesen Mangel zu beheben, indem der Schüttung durch gleichzeitiges Kühlen einer Begrenzungswand und Heizen einer zweiten Begrenzungswand in ebenen bzw. konzentrischen Spaltapparaturen ein Temperaturgradient aufgeprägt wurde [37, 41]. Der Nachteil dieser Vorgehensweise besteht jedoch darin, dass die geometrische Ähnlichkeit von Versuchsapparatur und realem technischem Reaktor nicht mehr gegeben ist.

3.1.2 Genauigkeit von Temperaturmessungen in heterogenen Zufalls-schüttungen

Das fast ausschließlich verwendete Messprinzip, die Temperaturen mit Hilfe von Thermo-elementen zu messen, ist seit langem als sehr zuverlässig bekannt. So sind mit Hilfe von thermostatierten Vergleichsstellen Genauigkeiten von $\pm 0.1 K$ erreichbar. Unter dem Stichpunkt Messgenauigkeit sollen im folgenden weniger die ohnehin geringen Fehler des Messverfahrens selbst bewertet werden, sondern es werden grundsätzliche Aussagen zur Vermessung von Temperaturfeldern in heterogenen Zufallsschüttungen getroffen.

So stellt sich bei der quasihomogenen Betrachtungsweise die Frage, wie eine dieser Modellvorstellung entsprechende quasihomogene Mischtemperatur gemessen werden kann. Die meisten Autoren treffen zur exakten Lage der Thermoelements Spitze und damit zur Frage, ob die Sensortemperatur durch die Gas- oder Feststoffphase limitiert ist, keine Aussage. Eng damit verbunden ist die Problematik des bei Thermoelementen beobachteten Wurzeffektes, d.h. der Verfälschung der Temperatur an der Spitze des Thermoelementes auf Grund der Wärmeleitung des Schutzrohres. ZIOLKOWSKI und LEGAWIECZ [63] schlagen eine

phasenintegrierende Temperaturmessung vor, in dem konzentrische Ringe aus gut wärmeleitendem Material zwischen die Partikeln gelegt werden. Zumindest in der jeweiligen axialen Messebene erfolgt damit aber eine Störung des Zufallscharakters des Festbettes, da durch die Ringe eine Auflagefläche entsteht. Alternativ hierzu wird beispielsweise in [42] deshalb die wiederholte Punktmessung mit einer entsprechenden Mittelung der Messwerte an gleichen Ortspositionen vorgeschlagen, wodurch aber bei Verwendung nur einer axialen Messebene eine entsprechende Neupackung des Versuchsreaktors erforderlich wird.

Häufig wird ein kreuzförmiger Träger zur Befestigung der Thermoelemente verwendet. Zur Positionierung dieses sogenannten Thermoelementkreuzes in der Schüttung bzw. in welchem Abstand zur Schüttung und den damit verbundenen Verfälschungen werden in der Literatur zum Teil widersprüchliche Angaben gemacht [37, 67, 74, 83-86]. Auch der Werkstoff, aus dem ein solches Thermoelementkreuz gefertigt ist, soll einen Einfluss auf die Messergebnisse haben [37, 74]. So unterscheiden sich die Bettleitfähigkeiten λ^{PS} , die mit einem Thermoelementkreuz aus gut leitendem Material ermittelt worden sind zu den aus Messungen mit einem Thermoelementkreuz aus schlecht leitendem Material um den Faktor drei. Dieser Effekt wiederum ist aber noch quantitativ und qualitativ von der Leitfähigkeit der verwendeten Partikeln abhängig [74]. FREIWALD und PATTERSON [74] stellten außerdem fest, dass auch bei stationären Versuchen die Versuchszeit eine Rolle spielt. Die Abstrategie in diesen Untersuchungen verwendeten Messelektronik war jedoch nicht hoch genug, um diese Frage eindeutig zu klären.

Prinzipiell ist es wünschenswert möglichst viele Thermoelemente in die Schüttung einzubringen. Hier war in der Vergangenheit zum einen die Messtechnik limitierend (analoge Datenerfassungssysteme). Zum anderen sind die bisher bekannt gewordenen Vorschläge zur Anordnung der Thermoelemente in der Schüttung kaum geeignet, mit einer Vielzahl von Thermoelementen das örtliche Temperaturfeld fein aufzulösen ohne eine signifikante Störung des Zufallscharakters der Schüttung hervorzurufen.

Oftmals haben ungeprüft getroffene Annahmen einen signifikanten Einfluss auf die Brauchbarkeit und Aussagekraft des experimentell gewonnenen Datenmaterials. So extrapolieren eine Reihe von Autoren das vermessene Temperaturprofil in der Schüttung auf den Wandbereich, um die Gastemperatur an der Wand zu ermitteln, da diese messtechnisch nur sehr schwer zugänglich ist [41, 94]. Ob diese Vorgehensweise statthaft ist, kann jedoch anhand der Messdaten nicht nachgeprüft werden. Ein solches Extrapolationsverfahren ist auch deshalb besonders fragwürdig, da gerade im Wandbereich steile Temperaturgradienten beobachtet wurden. Ein weiteres Beispiel ist die von VORTMEYER und HAIDEGGER [126, 127] durchgeführte Untersuchung zur Randbedingung an der Rohrwand in Anwesenheit einer exothermen chemischen Reaktion bei Anwendung des quasihomogenen Modells. Die Ergebnisse wurden von WINJGAARDEN und WESTERTERP [131] mit dem Hinweis auf ein modifiziertes Maers - Kriterium dahingehend kritisiert, dass in diesem Fall die Anwendung eines heterogenen Modells notwendig gewesen wäre. Auf Grund der Datenlage war auch hier eine eindeutige Klärung nicht möglich.

Immer wieder ist die Frage diskutiert worden, inwieweit die Versuchsanordnung selbst durch unerwünschte Sekundäreffekte die Messergebnisse verfälschen kann. Zu nennen wäre hier die verbreitete Annahme einer konstanten Wandtemperatur, die sich tatsächlich experimentell kaum verwirklichen lässt (siehe Abschnitt 4.1.4). Weiterhin wurde von BORKINK und WESTERTERP [132, 133] gezeigt, dass die von einigen Autoren gefundene aber nicht erklärbare Längenabhängigkeit des Wandwärmeübergangskoeffizienten darauf zurückzuführen ist, dass am Eintritt durch eine gewisse Vorwärmung vor der Messstrecke bereits ein radiales Temperaturprofil existent ist. Unabhängig davon konnte NILLES [67]

einen längenunabhängigen Wandwärmeübergangskoeffizienten ermitteln, weil durch eine günstige konstruktive Lösung tatsächlich ein ebenes Eintrittsprofil erzeugt wurde.

3.1.3 Ähnlichkeit der Versuchsapparatur zum realen technischen Reaktor

Es sind bisher keine Untersuchungen bekannt geworden, bei denen die Gestaltung der Versuchsapparatur konsequent an das technischen Katalyserohr angelehnt war. Auf Grund der weiten Streuung der Korrelationen liegt die Vermutung nahe, dass es mit den verfügbaren Modellen nicht gelingt, alle wesentlichen Einflussgrößen unter allen Betriebsbedingungen zu erfassen. Die Modellparameter müssen also in der Lage sein, auch Sekundäreffekte zu kompensieren, die nicht explizit im Modell formuliert sind. Diese effektiven Modellparameter sind dann aber hinsichtlich der Sekundäreffekte nur für die Bedingungen gültig, unter denen sie gewonnen wurden. Ist die Versuchsapparatur jedoch nicht dem realen technischen Reaktor adäquat, bleibt die Frage der Extrapolationsfähigkeit der Korrelationen für die Modellparameter zur praktischen Anwendung unter industrienahen Bedingungen ungeklärt.

Am deutlichsten wird dies bei den Versuchsapparaturen, die schon von der konstruktiven Gestaltung deutliche Unterschiede zu technischen Rohrreaktoren aufweisen. Hierzu zählen die Arbeiten, bei denen die Messungen im ebenen Spalt, im Ringspalt oder in beheizten Tiegeln durchgeführt wurden [37, 41, 82, 138]. Die von ZEHNER, BAUER und SCHLÜNDER [83-86] durchgeführten Injektionsversuche, bei denen die laterale Dispersion eines idealisierten thermischen Impulses untersucht wird, sind aus heutiger Sicht wohl ebenfalls nur mit Einschränkungen auf den realen Rohrreaktor zu übertragen.

Auch die Gruppe der Stoffübergangs- und Dispersionsversuche ist diesbezüglich einzuordnen, da naturgemäß eine Analogie nur für den konvektiven Wärmetransport sowie mit Einschränkungen für die Konduktion in der Gasphase hergestellt werden kann, während die Wärmeübertragung durch Strahlung sowie durch Kontaktleitung in der Feststoffphase ebenso unberücksichtigt bleiben wie eine Reihe von Effekten an der Partikeloberfläche (Härte, Rauigkeit, Brückenbildung etc.) [35, 36, 94, 87, 88].

Auch die Versuche, die in durchströmten Schüttungsrohren durchgeführt wurden, weisen erhebliche Unterschiede zu realen industriellen katalysatorgefüllten Festbetrohrreaktoren auf. Deutlich wird dies beispielsweise am Verhältnis Rohrdurchmesser zu Partikeldurchmesser (D/d). Bei den Versuchen, die im Kreisrohr durchgeführt wurden, fanden Rohrdurchmesser größer 50 mm Verwendung. Die in der Industrie gewählten Rohrdurchmesser müssen für stark exotherme Reaktionen zur Beherrschung der Wärmetransportprobleme in der Regel kleiner 30 mm gewählt werden. Geht man also von 25 mm Rohrdurchmesser und Katalysatorpartikeln mit kugeläquivalenten Durchmessern von 4 bis 7 mm aus, liegen die technisch relevanten D/d – Verhältnisse unter 6. Um dennoch im technisch relevanten Bereich des Durchmesserhältnisses Untersuchungen durchführen zu können, müssen also Modellpartikel mit größeren Durchmessern verwendet werden. Dies bedeutet aber, dass bestimmte Eigenschaften der Partikeln, die im Modell nicht explizit berücksichtigt werden können (Oberflächenhärte, Rauigkeit, Emmissionskoeffizient etc.) die Übertragbarkeit der Ergebnisse in Frage stellen. Die Variation des Partikeldurchmessers ist auch im Hinblick auf die strömungsmechanischen Verhältnisse problematisch. Um die Ähnlichkeit im Sinne gleicher Reynolds- bzw. Pecletzahlen zu gewährleisten, muss bei größerem Partikeldurchmesser die Strömungsgeschwindigkeit verringert werden. Damit ist dann jedoch eine entsprechende Ver-

kleinerung der konvektiv transportierten Wärme verbunden. Es ist also nicht möglich simultan eine fluiddynamische und wärmetechnische Ähnlichkeit zu erzielen.

3.2 Eigenes Untersuchungskonzept

Im folgenden wird das eigene Untersuchungs- und Auswertungskonzept vorgestellt [17-19], dass zunächst in Abschnitt 3.3 durch theoretische Studien mit einem neu abgeleiteten heterogenen Modell untermauert werden soll. In Abschnitt 3.4 erfolgt eine Beschreibung der separierten Vorgehensweise bei der Versuchsdurchführung mit ihren Vorteilen für die Parameteridentifikation. In Abschnitt 3.5 erfolgt eine Beschreibung der experimentellen Umsetzung des entwickelten Untersuchungs- und Auswertungskonzeptes. Ausgehend von den in Abschnitt 3.1 dargelegten Defiziten bisheriger Arbeiten wurden folgende Ansatzpunkte zu ihrer Beseitigung herausgearbeitet:

- A Erhöhung des Informationsgehaltes der experimentellen Daten durch
 - A1 die Gewinnung und Auswertung instationärer Messungen, um den Mangel bisheriger Untersuchungen von zu geringen Temperaturgradienten bei geringen Strömungsgeschwindigkeiten zu beseitigen, die man bei den bevorzugten, stationären Messungen gewinnt,
 - A2 Messungen der Verhältnisse an der Rohrwand zur Klärung der umstrittenen Randbedingungen (2.9) bzw. (2.10),
 - A3 experimentelle Entkoppelung der Teilvorgänge, um die Probleme der Parameterschätzung bei der Anpassung der Korrelationen an die Messdaten zu verkleinern,
 - A4 Variation der Versuchsparameter Rohrdurchmesser, Strömungsgeschwindigkeit, Durchströmung und Partikelgeometrie im Hinblick auf ausreichende Extrapolationsmöglichkeiten für technische Katalysereaktoren.

- B Erhöhung der Messgenauigkeit durch
 - B1 Platzierung der Messsonden direkt in der Originalschüttung technischer Rohrreaktor-segmente, ohne Störung ihrer Anordnung.
 - B2 Vermeidung thermisch verfälschender Einflüsse (z.B. massiv ausgeführte Reaktorflansche).
 - B3 Realisierung der Originalschüttung im Festbett vor der ersten und letzten Messstrecke im Interesse einer ungestörten Fluiddynamik.

- C Messtechnische Fixierung der Randbedingungen (2.12a, b), und anstelle von (2.12e) $\rightarrow T=T(t, r)$, für $z=0$ zur Vermeidung der Einrechnung unsicherer Wärmetransportparameter der Temperierung bzw. der umstrittenen Randbedingungen (2.12e) für die Axialdispersion.

3.3 Theoretische Untersuchungen zur Konzipierung einer modifizierten, instationären Versuchsdurchführung

Vor der Anwendung instationärer Messungen mit ihrem sehr großen Informationsgehalt ist allerdings durch theoretische Studien zu klären, ob man sie für die quasihomogene Modellierung gemäß Dgl. (2.11) überhaupt nutzen kann. Das ist nämlich nur dann zulässig, wenn die Temperaturunterschiede zwischen Gas- und Katalysatorphase zur Modellvorstellung der Quasihomogenität adäquat, gering sind. Durch die Studien ist auch die Frage zu klären, ob man unter Einrechnung des α_w - Modells gut ausgeprägte „Temperatursprünge“ an der Reaktorinnenwand erwarten kann. Werden solche nicht erhalten, ist dies ein Hinweis für die Gültigkeit des λ_r - Modells.

Die nachfolgenden theoretischen Studien erfolgen demnach zur Umsetzung der Ansatzpunkte A1 und A2, während auf die experimentelle Realisierung der restlichen Punkte in Abschnitt 3.5 eingegangen wird.

3.3.1 Instationäres, heterogenes Modell

Da die theoretischen Studien mit einem Zweiphasenmodell erfolgen müssen, wurde in Anlehnung an [15] ein neues instationäres, heterogenes Modell formuliert [16]. Es beschreibt primär die kontinuierliche örtliche und zeitliche Verteilung der Gastemperatur im Reaktor. Auf Grund der hier verwendeten Randbedingungen an der Katalysatorkornoberfläche ist es ebenfalls möglich, die radialen und axialen Wärmeströme durch die Katalysatorphase zu berücksichtigen. Gleichzeitig können die konkrete Partikelgestalt, in Form eines kugeläquivalenten Partikels, und die Temperaturverteilung in den Partikeln an jedem Ort des Reaktor eingerechnet werden. Diese Vorgehensweise ist deshalb wichtig, um das unterschiedliche Zeitverhalten der beteiligten Phasen auf Grund der verschiedenen Wärmekapazitäten und Transportwiderstände wiedergeben zu können.

3.3.1.1 Modellvoraussetzungen und -annahmen

Unter der Prämisse, ein weitgehend allgemeingültiges instationäres, heterogenes Kontinuumsmodell für den Wärmetransport im katalysatorgefüllten Schüttungsrohr ableiten zu können, wurden die folgenden Annahmen und Voraussetzungen getroffen:

- Berücksichtigung der Partikelgestalt, und damit der intrapartikulären Transportwiderstände, in Form eines kugeloberflächenäquivalenten Partikels.
- Annahme des Kolbenströmungsmodells (auf Grund des in Abschnitt 2.2.2.1 beschriebenen derzeitig unsicheren Wissensstandes zur Strömung in Schüttungen).
- Kontinuierliche Verteilung (auch hinsichtlich der Porosität) beider Phasen im Reaktor.

- Die Phasenaufteilung wird über den Volumenanteil der jeweiligen Phase bezogen auf das Reaktorvolumen vorgenommen.
- Die Kopplung zwischen den Phasen erfolgt über die auf das Reaktorvolumen bezogene spezifische Phasengrenzfläche.
- Berücksichtigung der effektiven radialen und axialen Wärmeleitung über das Reaktorvolumen in beiden Phasen sowie des konvektiven Wärmetransportes in der Gasphase.
- Wärmetechnische Ankopplung beider Phasen an die temperierte Reaktorwand, wobei für die Gasphase Konvektion, Konduktion (incl. Strahlungsanteil) sowie in der Katalysatorphase ausschließlich Konduktion (incl. Strahlungsanteil) eingerechnet werden.

Die Grundidee ein Modell unter den vorgenannten Annahmen und Voraussetzungen zu formulieren, besteht darin, dass bekannte stationäre, heterogene, eindimensionale Kontinuumsmodell mit intrapartikulären Gradienten [4] zu erweitern. Dies ist durch Ergänzung der Akkumulationsglieder in den Energiebilanzen beider Phasen sowie durch Berücksichtigung der lateralen Wärmetransportmechanismen in der Katalysatorphase in Form einer Randbedingung an der Kornoberfläche möglich. Außerdem ist eine Korrektur der Zeitkonstante der Katalysatorphase notwendig, um den tatsächlichen örtlichen Feststoffphasenanteil im Reaktor richtig wiederzugeben.

ABLEITUNG DER RANDBEDINGUNGEN AN DER KORNOBERFLÄCHE

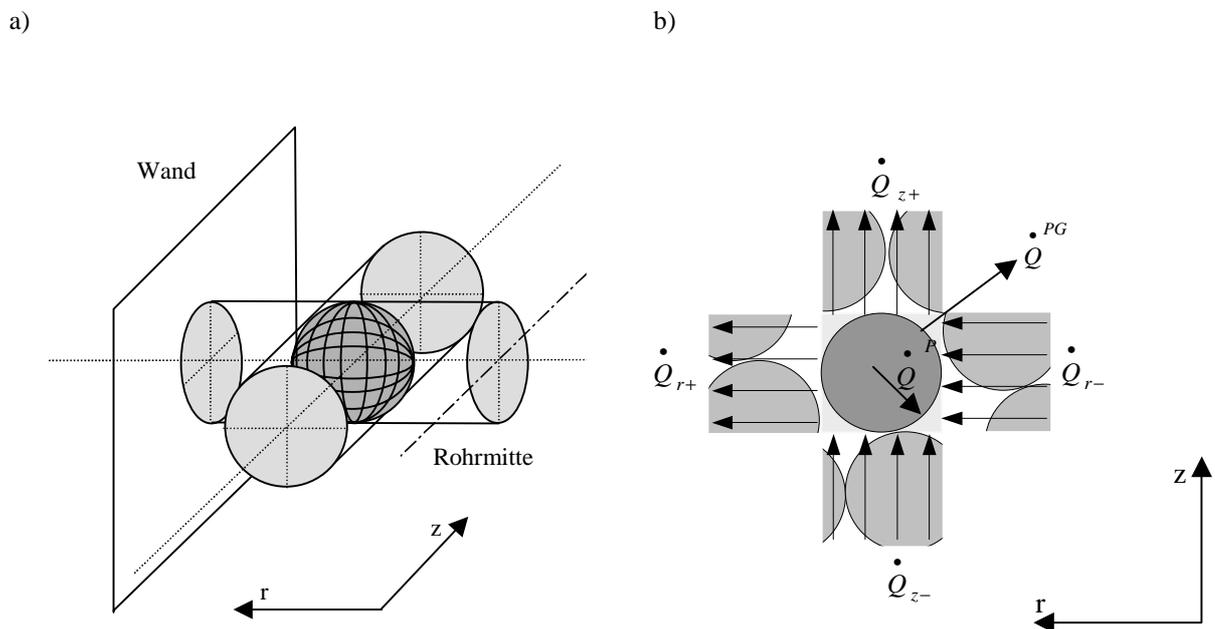


Bild 3.1 Zur Ableitung der Randbedingung an der Kornoberfläche

- Orientierung der Partikel im Raum mit projizierten Wärmeübertragungsflächen
- Wärmeströme an der Partikeloberfläche

Bild 3.1a zeigt die Orientierung einer kugeläquivalenten Partikel im Raum. Unter den genannten Voraussetzungen können an der Kornoberfläche folgende Wärmeströme identifiziert werden (Bild 3.1b).

- \dot{Q}^P Wärmestrom durch Leitung aus dem Partikelvolumen an die Kornoberfläche
- \dot{Q}^{PG} Wärmestrom auf Grund des konvektiven Wärmeüberganges Partikel-Gas
- \dot{Q}_{z-} effektiver, axialer Wärmestrom in Richtung kleiner z
- \dot{Q}_{z+} effektiver, axialer Wärmestrom in Richtung großer z
- \dot{Q}_{r-} effektiver, radialer Wärmestrom in Richtung kleiner r
- \dot{Q}_{r+} effektiver, radialer Wärmestrom in Richtung großer r

Die Wärmebilanz an der Kornoberfläche ergibt sich damit zu:

$$0 = \dot{Q}^{PG} + \dot{Q}^P + \dot{Q}_{r+} + \dot{Q}_{r-} + \dot{Q}_{z+} + \dot{Q}_{z-} \quad (3.1)$$

Als projizierte Wärmeübertragungsfläche normal zu der jeweiligen Koordinatenachse für die effektiven lateralen Wärmeströme wird der Kugelquerschnitt angenommen (Bild 3.1).

Die zu berücksichtigenden Wärmeströme an der Kornoberfläche ergeben sich mit dem Newtonschen Ansatz für den konvektiven Wärmeübergang Partikel-Gas bzw. für alle anderen Wärmeströme nach dem Fourierschen Gesetz zu:

$$\dot{Q}^{PG} = -\alpha^{PG} \cdot A_{Kugeloberfläche} \cdot (T^P - T^G) \quad (3.2)$$

$$\dot{Q}^P = -\lambda^P \cdot A_{Kugeloberfläche} \cdot \frac{\partial T^P}{\partial y} \quad (3.3)$$

$$\dot{Q}_{r-} = -\lambda^{PS} \cdot A_{Kugelquerschnitt} \cdot \frac{\partial T_{r-}^P}{\partial r} \quad (3.4)$$

$$\dot{Q}_{r+} = -\lambda^{PS} \cdot A_{Kugelquerschnitt} \cdot \frac{\partial T_{r+}^P}{\partial r} \quad (3.5)$$

$$\dot{Q}_{z-} = -\lambda^{PS} \cdot A_{Kugelquerschnitt} \cdot \frac{\partial T_{z-}^P}{\partial z} \quad (3.6)$$

$$\dot{Q}_{z+} = -\lambda^{PS} \cdot A_{Kugelquerschnitt} \cdot \frac{\partial T_{z+}^P}{\partial z} \quad (3.7)$$

Dabei bedeuten $\frac{\partial T_{r+}^P}{\partial r}$, $\frac{\partial T_{r-}^P}{\partial r}$, $\frac{\partial T_{z+}^P}{\partial z}$, $\frac{\partial T_{z-}^P}{\partial z}$ die Gradienten der Partikeloberflächentemperatur jeweils in Richtung zunehmender (+) bzw. abnehmender (-) Koordinaten. Die Gleichungen (3.2-3.7) eingesetzt in Gl. (3.1) unter Berücksichtigung des Verhältnisses von Kugeloberfläche zu Kugelquerschnitt ergibt die gesuchte Randbedingung an der Kornoberfläche.

$$0 < r < R ; 0 < z < L; y = d/2$$

$$\alpha^{GP} (T^P - T^G) + \frac{\lambda_r^{PS}}{4} \frac{\partial T_{r-}^P}{\partial r} + \frac{\lambda_z^{PS}}{4} \frac{\partial T_{z-}^P}{\partial z} = -\lambda^P \frac{\partial T^P}{\partial y} + \frac{\lambda_r^{PS}}{4} \frac{\partial T_{r+}^P}{\partial r} + \frac{\lambda_z^{PS}}{4} \frac{\partial T_{z+}^P}{\partial z} \quad (3.8)$$

Die Randbedingung gilt in dieser allgemeinen Form zunächst nur im Inneren des Lösungsgebietes.

Aus Bild 3.2 ist ersichtlich, dass für die Randbedingungen an den Grenzen des Lösungsgebietes eine Modifikation von Gl. (3.8) bei der Formulierung der Ableitungen der Partikeloberflächentemperaturen nach der jeweiligen Ortskoordinate erfolgen muss.

In den Randbedingungen an den Positionen [6], [8] und [4] wird der Term der axialen Rückwärtsleitung vernachlässigt, da über den Schüttschichtanfang hinaus keine Wärme durch die Partikelphase abgeleitet werden kann. Befindet sich vor dem Beginn des Bilanzgebietes eine sogenannte Vorzone, beispielsweise aus Inertmaterial, so muss im Term der axialen Rückwärtsleitung eine geeignete Einlaufbedingung implementiert sein.

$$\frac{\partial T_{z-}^P}{\partial z} = 0 \text{ bzw. } T_{z-}^P = T^i(r) \quad (3.9)$$

An der Rohrwand ([6],[2],[5]) muss die Wärmeleitung in Richtung zunehmender radialer Koordinaten die thermische Ankopplung der Katalysatorphase an die diabate Reaktorwand berücksichtigen.

$$\frac{\partial T_{r+}^P}{\partial r} \sim \frac{\partial T^{PW}}{\partial r} = \lim_{h \rightarrow 0} \frac{T_W|_{r=R} - T^P|_{r=R-h}}{h} \quad (3.10)$$

Über das Ende der Schüttschicht hinaus kann keine Wärme durch die Katalysatorphase abgeleitet werden. Bei Vorhandensein einer Nachzone kann von einem konstanten Wärmestrom

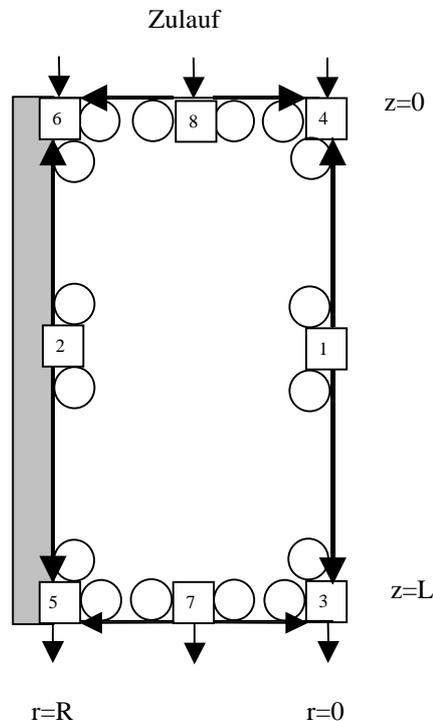


Bild 3.2 Randbedingung an der Kornoberfläche in Abhängigkeit von den Grenzen des Lösungsgebietes, Abbildung aus [2]

ausgegangen werden. In Analogie zu den Randbedingungen für die Gasphase bei $z=L$ ergibt sich damit an den Positionen $\boxed{5}$, $\boxed{7}$, $\boxed{3}$:

$$\frac{\partial T_{z+}^P}{\partial z} = 0 \text{ bzw. } \frac{\partial T_{z+}^P}{\partial z} \sim \frac{\partial^2 T^P}{\partial z^2} = 0 \quad (3.11)$$

In der Rohrmitte wird wie bei der Gasphase auf Grund des parabolischen Temperaturprofils die Symmetriebedingung angesetzt (Position: $\boxed{4}$, $\boxed{1}$, $\boxed{3}$)

$$\frac{\partial T_{r-}^P}{\partial r} = 0 \quad (3.12)$$

KORREKTUR DER ZEITKONSTANTE DER PARTIKELPHASE

Die instationären Energiebilanzen der beteiligten Phasen können unter den genannten Bedingungen wie bekannt angegeben werden.

Gasphase im Reaktormaßstab

$$\bar{\rho} \bar{c}_p \varepsilon \frac{\partial T^G}{\partial t} = \alpha^{GP} F (T^P - T^G) + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \lambda_r^G \frac{\partial T^G}{\partial r} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(\lambda_z^G \frac{\partial T^G}{\partial z} \right) - G \bar{c}_p \frac{\partial T^G}{\partial z} \quad (3.14)$$

Katalysatorphase im Partikelmaßstab

$$\rho^P c_p^P \frac{\partial T^P}{\partial t} = \lambda^P \left(\frac{\partial^2 T^P}{\partial y^2} + \frac{2}{y} \frac{\partial T^P}{\partial y} \right) \quad (3.15)$$

Die Gleichung (3.15) für die Partikelphase wird gelöst, indem über das Kugelvolumen unter Berücksichtigung der entsprechenden Randbedingungen integriert wird. Ordnet man durch Kopplung von (3.14) und (3.15) jedem Lösungspunkt der Energiebilanz der Gasphase, die im Reaktormaßstab gelöst wird, einen Partikel zu, so wird die gesamte Katalysatormenge im Reaktor durch die Anzahl der Lösungspunkte der Gasphase mal dem Kugelvolumen determiniert. Das hätte wiederum zur Folge, dass der Katalysatoranteil im Reaktor nicht unabhängig vom gewählten Diskretisierungsverfahren wäre.

Es liegt nahe, die Zeitkonstante, d.h. den Faktor vor der Zeitableitung des Akkumulationsgliedes der Katalysatorphase in Gl. (3.15) durch eine entsprechende Rechenvorschrift zu korrigieren. Diese Vorgehensweise kann formal in Analogie zur Einführung des Volumenanteils ε in Gleichung (3.14) gesehen werden, da auch in diesem Fall Kontrollvolumen (infinitesimales Ringelement des Reaktorvolumens) und der tatsächliche Volumenanteil der bilanzierten Gasphase nicht übereinstimmen.

Es muss gelten, dass das Katalysatorvolumen bezogen auf das infinitesimale Kontrollvolumen im Reaktormaßstab dem bekannten Volumenanteil des Katalysators im Reaktor entspricht. Bei der hier gewählten Modellvorstellung mit einem zweidimensionalen Modell ergibt sich:

Für den *Gesamtreaktor*:

$$V^P = (1 - \varepsilon) \cdot V_R \text{ mit } \varepsilon = \frac{V_R - V^P}{V_R} \quad (3.16)$$

Für ein *infinitesimales Ringvolumenelement* gemäß DGL (3.14):

$$f \cdot V^P = (1 - \varepsilon) \cdot dV_R \quad (3.17)$$

mit f als gesuchtem Korrekturfaktor

$$\text{sowie } V^P = \frac{\pi}{6} \cdot d^3 \text{ für die äquivalente Kugel} \quad (3.17a)$$

$$\text{und } dV_R = 2 \cdot \pi \cdot r \cdot dr \cdot dz \quad (3.17b)$$

Mit $V^P = \int dV^P$ und Gl. (3.17) folgt, dass der Faktor f auf jedes infinitesimale Volumenelement der Kugel angewendet werden kann und damit als Korrekturfaktor für die Bilanzgleichung (3.15) geeignet ist. Der Korrekturfaktor f selbst kann durch Umformung von Gl. (3.17) bestimmt werden. Im Falle der zweidimensionalen Diskretisierung der in Zylinderkoordinaten formulierten Bilanzgleichung (3.14) erhält man also:

$$f = \frac{(1 - \varepsilon) \cdot 12 \cdot r \cdot dr \cdot dz}{d^3} \quad (3.18)$$

$$\text{bzw. in allgemeiner Form: } f = \frac{(1 - \varepsilon) \cdot dV_R}{\int dV^P} \quad (3.18a)$$

3.3.1.2 Modellgleichungen

Die Modellgleichungen des stationären, heterogenen Wärmetransportmodells mit allen Anfangs- und Randbedingungen können damit unter Berücksichtigung der abgeleiteten Randbedingungen an der Kornoberfläche sowie der Korrektur der Zeitkonstante in der Bilanzgleichung für die Partikeln wie folgt formuliert werden:

Energiebilanz

Gasphase

$$\bar{\rho} \bar{c}_p \varepsilon \frac{\partial T^G}{\partial t} = \alpha^{GP} F (T^P - T^G) + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \lambda_r^G \frac{\partial T^G}{\partial r} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(\lambda_z^G \frac{\partial T^G}{\partial z} \right) - G \bar{c}_p \frac{\partial T^G}{\partial z} \quad (3.19)$$

Katalysatorphase

$$f \rho^P c_p^P \frac{\partial T^P}{\partial t} = \lambda^P \left(\frac{\partial^2 T^P}{\partial y^2} + \frac{2}{y} \frac{\partial T^P}{\partial y} \right) \quad (3.20 a)$$

$$\text{mit: } f = \frac{(1 - \varepsilon) dV_R}{\int dV^P} \quad (3.20 b)$$

Anfangsbedingungen, $t = 0$:

$$\text{Gasphase : } T^G = T^{G0}(r, z) \quad (3.21 a)$$

$$\text{Katalysatorphase : } T^P = T^{P0}(r, z, y) \quad (3.21 b)$$

Randbedingungen Gasphase:

$$r = 0: \quad \frac{\partial T^G}{\partial r} = 0 \quad (3.22 \text{ a})$$

$$r = R: \quad -\lambda_r^G \frac{\partial T^G}{\partial r} = \alpha_W^G (T^G - T_W^I) \quad (3.22 \text{ b})$$

$$z = 0: \quad \lambda_z^G \frac{\partial T^G}{\partial z} = -\bar{c}_p G (T^Z - T^G) \quad (3.22 \text{ c})$$

$$z = L: \quad \frac{\partial^2 T^G}{\partial z^2} = 0 \quad (3.22 \text{ d})$$

Randbedingungen Katalysatorphase:

$$0 \leq r \leq R; \quad 0 \leq z \leq L; \quad y = 0$$

$$\frac{\partial T^P}{\partial y} = 0 \quad (3.23)$$

$$0 < r < R; \quad 0 < z < L; \quad y = d/2$$

$$\alpha^{GP} (T^P - T^G) + \frac{\lambda_r^{PS}}{4} \frac{\partial T_{r-}^P}{\partial r} + \frac{\lambda_z^{PS}}{4} \frac{\partial T_{z-}^P}{\partial z} = -\lambda^P \frac{\partial T^P}{\partial y} + \frac{\lambda_r^{PS}}{4} \frac{\partial T_{r+}^P}{\partial r} + \frac{\lambda_z^{PS}}{4} \frac{\partial T_{z+}^P}{\partial z} \quad (3.24 \text{ a})$$

Bemerkung: $\frac{\partial T_{r-}^P}{\partial r}$ Gradient in Richtung kleiner r

An den Grenzen des Festbettes sind 8 verschiedene Randbedingungen an der Partikeloberfläche zur Lösung der DGL (3.20a) notwendig (s. Bild 3.2).

$$\boxed{1} \quad y = \frac{d}{2}; \quad 0 < z < L; \quad r = 0$$

$$\alpha^{GP} (T^P - T^G) + \frac{\lambda_z^{PS}}{4} \frac{\partial T_{z-}^P}{\partial z} = -\lambda^P \frac{\partial T^P}{\partial y} + \frac{\lambda_r^{PS}}{4} \frac{\partial T_{r+}^P}{\partial r} + \frac{\lambda_z^{PS}}{4} \frac{\partial T_{z+}^P}{\partial z} \quad (3.24 \text{ b})$$

$$\boxed{2} \quad y = \frac{d}{2}; \quad 0 < z < L; \quad r = R$$

$$\alpha^{GP} (T^P - T^G) + \frac{\lambda_r^{PS}}{4} \frac{\partial T_{r-}^P}{\partial r} + \frac{\lambda_z^{PS}}{4} \frac{\partial T_{z-}^P}{\partial z} = -\lambda^P \frac{\partial T^P}{\partial y} + \frac{\lambda_r^{PS}}{4} \frac{\partial T^{PW}}{\partial r} + \frac{\lambda_z^{PS}}{4} \frac{\partial T_{z+}^P}{\partial z} \quad (3.24 \text{ c})$$

$$\text{mit} \quad \frac{\partial T^{PW}}{\partial r} = \lim_{h \rightarrow 0} \frac{T_W|_{r=R} - T^P|_{r=R-h}}{h}$$

$$\boxed{3} \quad y = \frac{d}{2}; \quad z = L; \quad r = 0$$

$$\alpha^{GP} (T^P - T^G) + \frac{\lambda_z^{PS}}{4} \frac{\partial T_{z-}^P}{\partial z} = -\lambda^P \frac{\partial T^P}{\partial y} + \frac{\lambda_r^{PS}}{4} \frac{\partial T_{r+}^P}{\partial z} \quad (3.24 \text{ d})$$

$$\boxed{4} \quad y = \frac{d}{2}; \quad z = 0; \quad r = 0$$

$$\alpha^{GP} (T^P - T^G) = -\lambda^P \frac{\partial T^P}{\partial y} + \frac{\lambda_r^{PS}}{4} \frac{\partial T_{r+}^P}{\partial r} + \frac{\lambda_z^{PS}}{4} \frac{\partial T_{z+}^P}{\partial z} \quad (3.24 \text{ e})$$

$$\boxed{5} \quad y = \frac{d}{2}; \quad z = L; \quad r = R$$

$$\alpha^{GP} (T^P - T^G) + \frac{\lambda_r^{PS}}{4} \frac{\partial T_{r-}^P}{\partial r} + \frac{\lambda_z^{PS}}{4} \frac{\partial T_{z-}^P}{\partial z} = -\lambda^P \frac{\partial T^P}{\partial y} + \frac{\lambda_r^{PS}}{4} \frac{\partial T^{PW}}{\partial r} \quad (\text{für } \frac{\partial T^{PW}}{\partial r} \text{ siehe } \boxed{2}) \quad (3.24 \text{ f})$$

$$\boxed{6} \quad y = \frac{d}{2}; \quad z = 0; \quad r = R$$

$$\alpha^{GP}(T^P - T^G) + \frac{\lambda_r^{PS}}{4} \frac{\partial T_{r-}^P}{\partial r} = -\lambda^P \frac{\partial T^P}{\partial y} + \frac{\lambda_r^{PS}}{4} \frac{\partial T^{PW}}{\partial r} + \frac{\lambda_z^{PS}}{4} \frac{\partial T_{z+}^P}{\partial z} \quad (\text{für } \frac{\partial T^{PW}}{\partial r} \text{ siehe } \boxed{2}) \quad (3.24 \text{ g})$$

$$\boxed{7} \quad y = \frac{d}{2}; \quad z = L; \quad 0 < r < R$$

$$\alpha^{GP}(T^P - T^G) + \frac{\lambda_z^{PS}}{4} \frac{\partial T_{z-}^P}{\partial r} + \frac{\lambda_r^{PS}}{4} \frac{\partial T_{r-}^P}{\partial z} = -\lambda^P \frac{\partial T^P}{\partial y} + \frac{\lambda_r^{PS}}{4} \frac{\partial T_{r+}^P}{\partial r} \quad (3.24 \text{ h})$$

$$\boxed{8} \quad y = \frac{d}{2}; \quad z = 0; \quad 0 < r < R$$

$$\alpha^{GP}(T^P - T^G) + \frac{\lambda_r^{PS}}{4} \frac{\partial T_{r-}^P}{\partial r} = -\lambda^P \frac{\partial T^P}{\partial y} + \frac{\lambda_r^{PS}}{4} \frac{\partial T_{r+}^P}{\partial r} + \frac{\lambda_z^{PS}}{4} \frac{\partial T_{z+}^P}{\partial z} \quad (3.24 \text{ i})$$

Randbedingungen – Reaktorwand $r = R; \quad 0 \leq z \leq L; \quad y = \frac{d}{2}$

$$\alpha_W^G(T^G - T_W) - \lambda_r^{PS} \frac{\partial T^{PW}}{\partial r} = -\lambda_W \frac{\partial T_W}{\partial r} \quad (3.25)$$

mit $T_W(r = R) = T_W^I$.

Die Wärmetransportparameter $\lambda_r^G, \lambda_z^G, \lambda_r^{PS} = \lambda_z^{PS}$ und α_W^G werden entsprechend der Gleichungen (2.14 a - c) und (2.15 a - c) ermittelt. Die Berechnung des Parameters α^{GP} erfolgte nach der Korrelation von GNIELINSKI [49].

3.3.1.3 Zur numerischen Lösung des heterogenen Modells

Ein numerisches Verfahren zur simultanen Lösung der beschreibenden Bilanzgleichungen in der Form Gl. (3.19-3.25) sowohl im Reaktor- als auch Partikelmaßstab ist bisher nicht bekannt geworden. Deshalb sollen die Grundzüge zur Lösung eines solchen Systems kurz erläutert werden.

Bei den Differentialgleichungen (3.19) und (3.20) handelt es sich um ein partielles Differentialgleichungssystem vom parabolischen Typ. Die Gleichungsstruktur ergibt sich wie folgt, wobei u ein beliebiger Vektor abhängiger Variablen sein kann. Das zu beschreibende Verfahren ist damit prinzipiell zur Lösung erweiterter Modelle geeignet [2].

Gasphase

$$A_1 \cdot \frac{\partial u^G}{\partial t} = A_2 \cdot \frac{\partial u^G}{\partial z} + A_3 \cdot \frac{\partial^2 u^G}{\partial z^2} + A_4 \cdot \frac{\partial^2 u^G}{\partial r^2} + f(u^G, u^P) \quad (3.26)$$

Katalysatorphase

$$B_1 \cdot \frac{\partial u^P}{\partial t} = B_2 \cdot \frac{\partial^2 u^P}{\partial y^2} + f(u^P) \quad (3.27)$$

Durch Approximation der Ortsableitungen der rechten Seiten der Gleichungen (3.19) und (3.20) durch zentrale finite Differenzen [23] erhält man ein großes System gewöhnlicher Differentialgleichungen. Mit einem Ortsgitter bestehend aus n_z -axialen und n_r -radialen Stütz-

stellen im Reaktormaßstab sowie n_y Stützstellen im Partikel folgt schließlich ein System aus $N = n_r \cdot n_z + n_r \cdot n_z \cdot n_y$ Gleichungen.

Gasphasengleichungen

$$A_1 \cdot \left. \frac{\partial u^G}{\partial t} \right|_{i,j} = f(u_{i,j,n_y}^P; u_{i,j}^G; u_{i-1,j}^G; u_{i+1,j}^G; u_{i,j+1}^G; u_{i,j-1}^G) \quad (3.28)$$

$$i = 1, \dots, n_z; j = 1, \dots, n_r$$

Katalysatorphasengleichungen

$$B_1 \cdot \left. \frac{\partial u^P}{\partial t} \right|_{i,j,k} = f(u_{i,j,k}^P; u_{i,j,k-1}^P; u_{i,j,k+1}^P) \quad (3.29)$$

$$k = 1, \dots, n_y$$

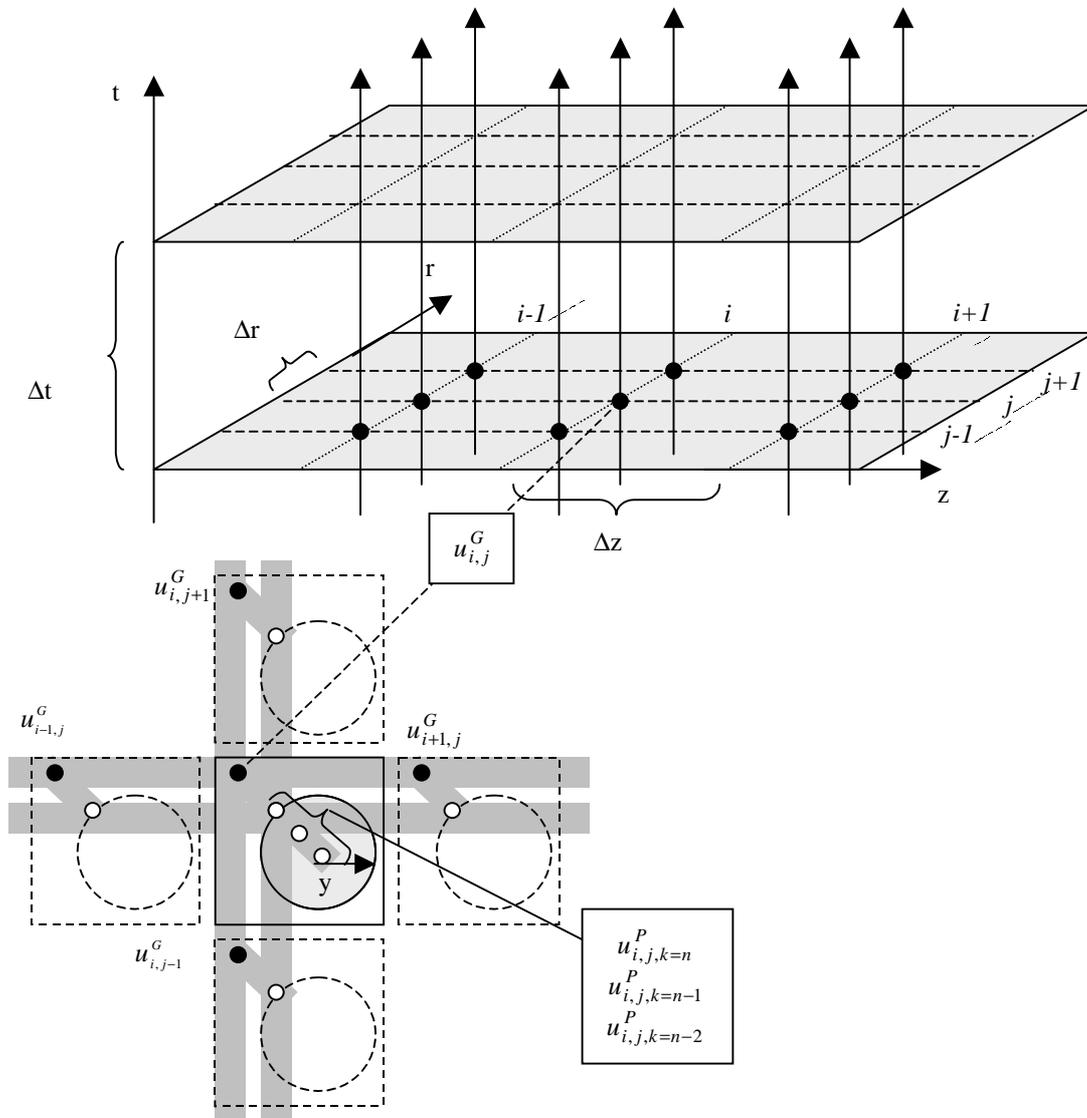


Bild 3.3 5-Punkt-Stern zur 2D Diskretisierung und Kopplung der Gl. (3.26, 3.27)

Unter Berücksichtigung der diskretisierten Form der Randbedingungen an der Kornoberfläche (Gl. 3.24 a-i) geht Gl. (3.29) über in:

$$B_1 \cdot \left. \frac{\partial u^P}{\partial t} \right|_{i,j,k=n} = f(u_{i,j,n_y}^P; u_{i,j,n_y-1}^P; u_{i-1,j,n_y}^P; u_{i+1,j,n_y}^P; u_{i,j+1,n_y}^P; u_{i,j-1,n_y}^P; u_{i,j}^G) \quad (3.30)$$

Die zugrundeliegende Idee der simultanen Diskretisierung aller Ortsableitungen im Reaktor- bzw. Partikelmaßstab mit der resultierenden Kopplung der Lösungsvektoren beider Phasen ist in Bild 3.3 illustriert.

Fast man die Gleichungen (3.29) und (3.30) mit den restlichen zur Lösung benötigten algebraischen Randbedingungen (3.22 a-d, 3.23, 3.25) zusammen, erhält man letztlich ein Differential-Algebraisches- System (DAE-System) der Form.

$$\hat{B} \cdot \frac{\partial U}{\partial \tau} = f(U) \quad (3.31)$$

Zur Lösung dieses Systems wurde die LIMEX-Software des Konrad-Zuse-Zentrums für Informationstechnik Berlin verwendet [30, 73].

Von entscheidender Bedeutung für die effiziente Lösung von Gl. (3.31) ist dabei die Struktur der \hat{B} -Matrix. Durch das hier gezeigte Diskretisierungsverfahren und eine geeignete Gleichungsanordnung kann eine sogenannte Bandstruktur in \hat{B} erzeugt werden [38]. LIMEX verfügt über einen Lösungsalgorithmus, mit dem die Bandstruktur von \hat{B} bei expliziter Vorgabe der oberen und unteren Bandbreite, in diesem Fall $(1+n_y) \cdot n_r$, ausgenutzt werden kann. Dadurch lässt sich das System etwa 10^2 mal schneller lösen, als mit den Lösungsroutinen für dichtbesetzte Matrizen.

3.3.2 Ergebnisse der Simulationsrechnungen

Basierend auf dem in Abschnitt 3.3.1 beschriebenen heterogenen Modell, wurden Berechnungen durchgeführt, um die Frage zu klären, ob das heterogene Verhalten des Festbettes durch Variation der Aufheizgeschwindigkeit gesteuert werden kann. Durch eine günstige Aufheizgeschwindigkeit können der quasihomogenen Modellvorstellung adäquat kleine Temperaturdifferenzen zwischen den Phasen realisiert werden. Die aufwendige instationäre Versuchsdurchführung und -auswertung macht aber nur dann Sinn, wenn trotz der minimierten Korn-Gasphasengradienten der Informationsgehalt der Messungen in der Form deutlich ausgeprägter örtlicher Temperaturdifferenzen im *Festbett* bzw. an der *Rohrwand* unter instationären Bedingungen, insbesondere bei kleinen Strömungsgeschwindigkeiten, tatsächlich größer als im stationären Zustand ist. Die numerischen Experimente wurden für verschiedene Gasmassenströme, Partikeldurchmesser, Partikelformen, Bettlängen und Aufheizgeschwindigkeiten durchgeführt.

Weitgehend unabhängig von den gewählten Bedingungen zeigte sich, dass bei der Beschreibung des heterogenen Verhaltens, dass durch die Temperaturdifferenzen zwischen den Phasen ΔT^{PG} charakterisiert werden soll, zwischen einem wandkontrollierten und einem festbettkontrollierten Bereich der Schüttung unterschieden werden muss.

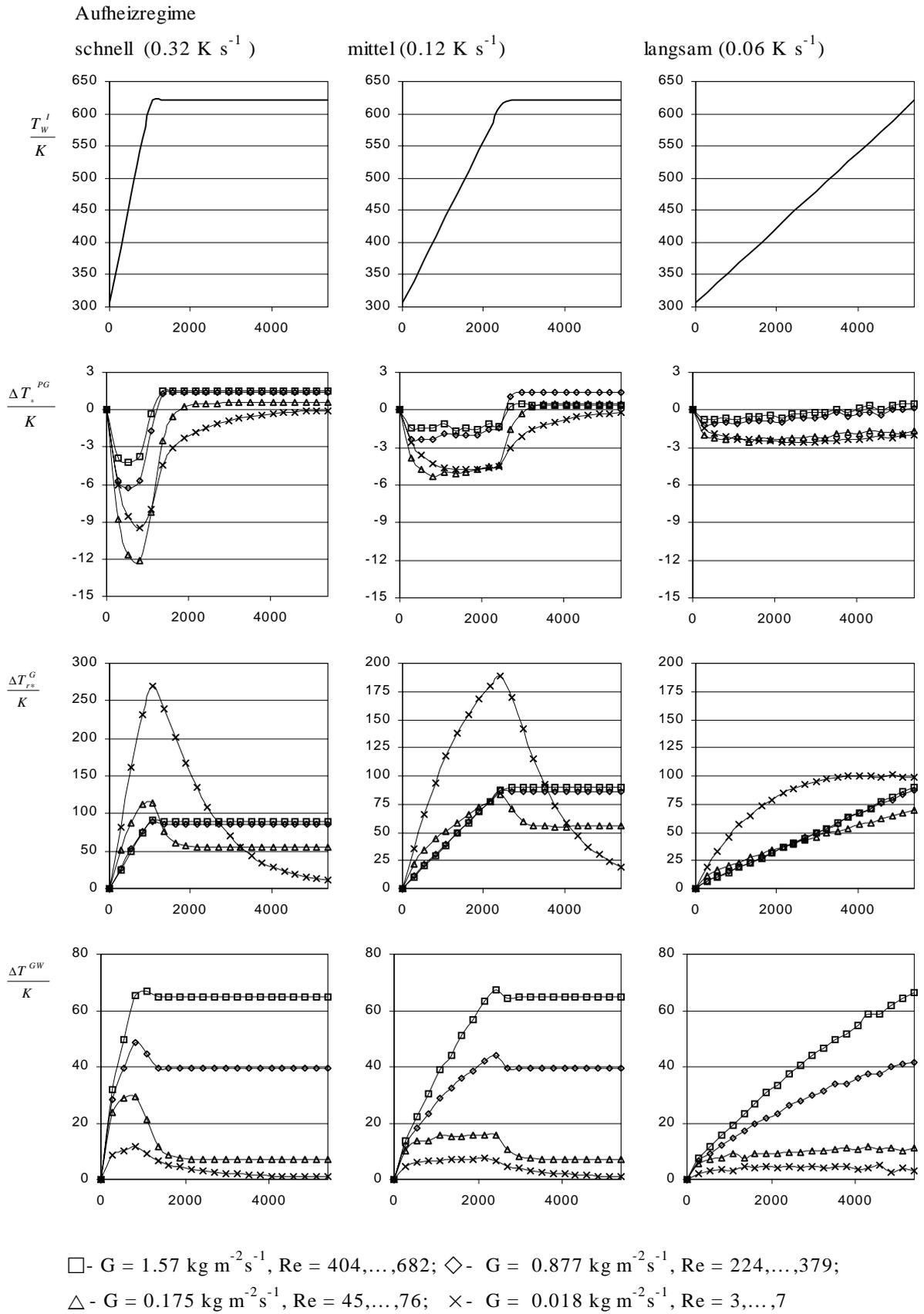


Bild 3.4 Auswirkung verschiedener Aufheizgeschwindigkeiten auf das heterogene Verhalten des Festbettes, Hohlzylinderschüttung, $d = 9.67 \text{ mm}$, $D = 51 \text{ mm}$, $T^Z = 300 \text{ K}$, $T_w^t = T_w^t(t)$

Die Interphasengradienten in Bild 3.5 werden für den Zustand dargestellt (schnelle Aufheizung, relativ geringe Durchströmung), in dem diese Unterschiede deutlich ausgeprägt waren. Die Katalysatorphase mit ihrer Ankopplung an die temperierte Innenwand folgt im wandkontrollierten Bereich ($R-d/2 \leq r \leq R$) der Wandtemperatur, die Gasphase jedoch nicht, so dass die Interphasengradienten hier stärker ausgeprägt sind.

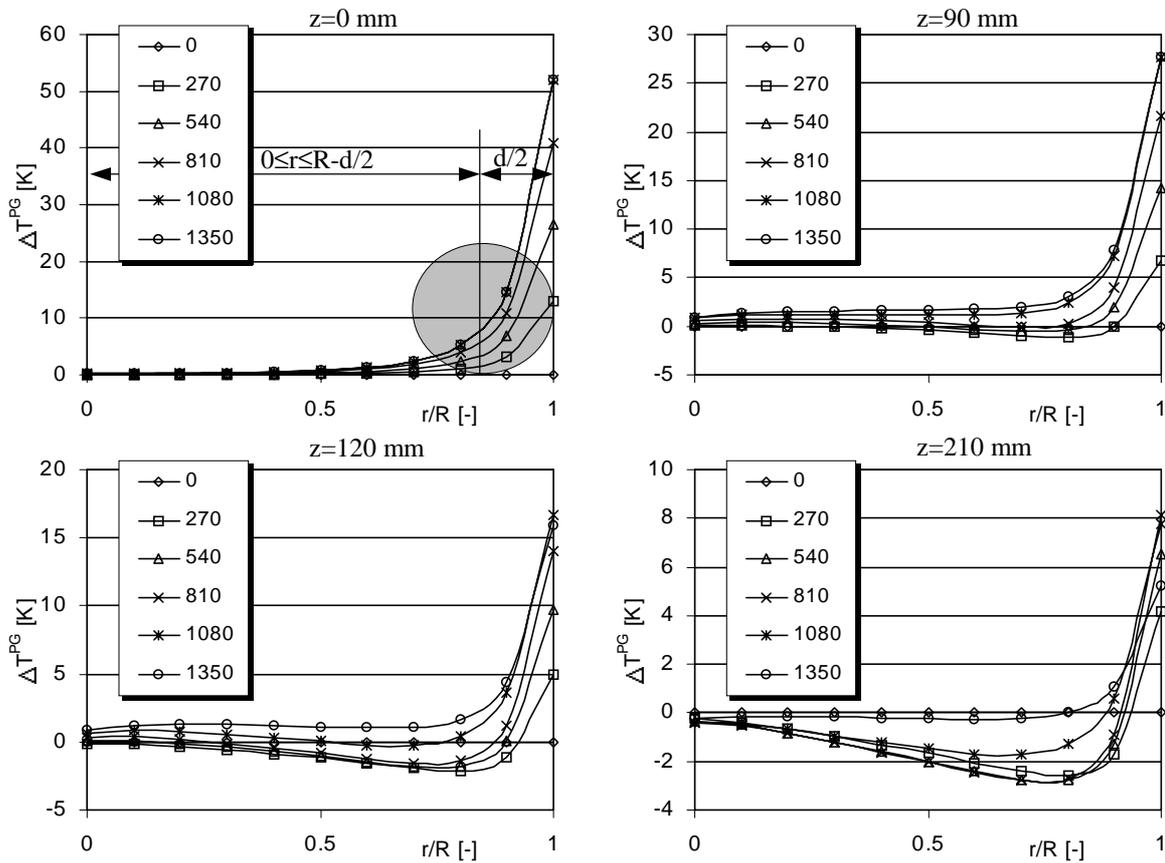


Bild 3.5 Interphasengradienten an 4 axialen Positionen im Festbett, $t = 0-1350$ s, $G = 0.175 \text{ Kg m}^{-2} \text{ s}^{-1}$, $d = 9.67 \text{ mm}$, $D = 51 \text{ mm}$, Aufheizgeschwindigkeit 0.32 K s^{-1} (schnell)

In der Kernregion von $r=0$ bis $r=R$ des Festbettes ist die Heterogenität im wesentlichen durch die unterschiedlichen Wärmekapazitäten bestimmt. Die Interphasengradienten gleichen sich mit fortlaufender Zeit an. Für die Versuchsauswertung mit dem quasihomogenen Modell, der gemessene Gastemperaturen zu Grunde liegen, ist vor allem wichtig, dass die Interphasengradienten im festbettkontrollierten Bereich gering bleiben. Die Heterogenität im Wandbereich wird durch das α_w – Modell ohnehin in Form des Temperatursprungs an der Wand berücksichtigt. Bild 3.4 zeigt die Auswirkung einer schnellen, mittleren und langsamen Aufheizgeschwindigkeit auf die maximalen Temperaturdifferenzen zwischen den Phasen ΔT_*^{PG} , auf die radialen Temperaturdifferenzen der Gasphase ΔT_r^G im festbettkontrollierten Bereich sowie auf den Temperatursprung ΔT^{GW} der Gasphase an der Wand. Die resultierenden Temperaturdifferenzen sind für drei verschiedene Gasmassenströme am Ende einer 210 mm langen Schüttschicht (entspricht der Länge des Versuchsreaktors) dargestellt, um den Einfluss der künstlichen Einlaufbedingung $T^z = \text{const.}$ zu minimieren und eine Vergleichbarkeit zu

gewährleisten. Die Simulationsergebnisse weisen aus, dass der Temperaturunterschied zwischen den Phasen ΔT_*^{PG} bei der mittleren Aufheizgeschwindigkeit kleiner 6 K ist. Die für die Auswertung wichtigen Temperaturdifferenzen ΔT_{rs}^G von ca. $75\text{-}190\text{ K}$ und ΔT^{GW} von ca. $10\text{-}70\text{ K}$ bleiben klar ausgeprägt. Für den kleinsten gerechneten Gasmassenstrom $G=0.018\text{ kg m}^{-2}\text{s}^{-1}$ ist erkennbar, dass auswertbare Temperaturdifferenzen ausschließlich während des instationären Aufheizvorganges auftreten.

Auf Grund der Simulationsergebnisse konnte deshalb von der Praktikabilität des instationären Messkonzeptes ausgegangen werden. Als Aufheizgeschwindigkeit für die durchgeführten Versuche wurde eine Temperaturanstiegsgeschwindigkeit der Wandinnentemperatur von 0.12 K s^{-1} gewählt. Aus Bild 3.4 ergibt sich, dass in diesem Fall ein hoher Informationsgehalt der Messdaten bei minimierten Interphasengradienten im Festbett zu erwarten ist.

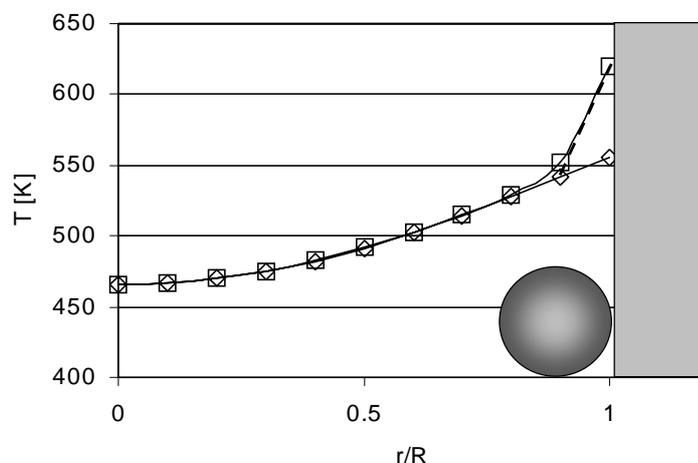


Bild 3.6 Berechnungsvorschlag für die Katalysator- und Gasttemperatur für ein System mit chem. Reaktion: Modellrechnung gem. Abschnitt 3.2.1; $d = 9.67\text{ mm}$, $D=51\text{ mm}$, $G = 1.57\text{ Kg m}^{-2}\text{s}^{-1}$, $z=210\text{ mm}$, stationärer Zustand, □ - Katalysator- und Gasttemperatur (heterogenes Modell) ◇ - Gasttemperatur, - - - linear interpolierter Temperaturverlauf zur Approximation der Katalysator- und Gasttemperatur zur Berechnung der Quellterme

Die Simulationen zu den Interphasengradienten und ihre Unterscheidung in Wandbereich und geordnetes Festbett können auch für die Modellierung von Reaktionsprozessen in heterogen-gaskatalytischen Rohrreaktoren von Bedeutung sein. Nach einem bisher unveröffentlichtem Vorschlag von ADLER und BAUER, könnte die Modellierung mit einem quasihomogenen Modell sowie dem α_w -Ansatz an der Wand erfolgen. Die Quellterme im geordneten Festbett werden demnach mit der quasihomogenen Temperatur, die in diesem Bereich mit der Gasttemperatur identisch ist, berechnet. Im Wandbereich würde eine Berechnung der Quellen mit einer linear zwischen der quasihomogenen Temperatur bei $r = d/2$ und der Wandtemperatur interpolierten Temperaturfunktion, d.h. dem angenäherten Verlauf der Katalysatorphasentemperatur, erfolgen (Bild 3.6). Die zugrundegelegte Ausdehnung des Wandbereiches von ca. 0.5 d kann dabei theoretisch mit dem effektiven Mischungsweg begründet werden, der von verschiedenen Autoren mit 0.5 d (DAMKÖHLER [26] bis 1.15 d (BAUER [83]) angegeben wird. Ein solches Modellierungskonzept hätte den Vorteil, dass das quasihomogene Modell genutzt werden kann, der bei höheren Durchströmungen dominierende konvektive Wärmeübergang an die Wand aber auch das heterogene Verhalten der Schüttung in Wandnähe richtig wiedergegeben würde. Der Lösungsaufwand dieses Konzeptes entspricht dem des

quasihomogenen Modells. Auch die beiden Parameter des klassischen zweidimensionalen quasihomogenen Modells λ_r und α_w , die z.B. nach der in dieser Arbeit vorgestellten Methodik bestimmt werden können, sind damit für die Modellierung ausreichend. Für die Verifikation dieses Konzeptes sind experimentelle Daten aus Versuchen in Anwesenheit einer chemischen Reaktion notwendig, dies ist ein derzeitiger Forschungsgegenstand von ADLER et al. [3, 6].

3.4 Konzipierung einer separierten Versuchsdurchführung zur Parameteridentifikation

Der Ansatz, bei der Korrelation der Wärmetransportparameter zwischen einem strömungsabhängigen und ruhenden Beitrag zu unterscheiden, ist in der Literatur weitgehend akzeptiert (siehe Kapitel 2). Für die Beschreibung der effektiven Bettleitfähigkeit wird nach dem verbreiteten Modell von ZEHNER/BAUER/SCHLÜNDER [83-86] und für den Wandwärmeübergangskoeffizienten gemäß dem Ansatz von NILLES/MARTIN [67] eine Aufteilung in einen gasphasendominierten und einen feststoffphasendominierten Anteil vorgenommen:

$$\frac{\lambda_{r,z}}{\lambda^G} = \frac{\lambda_r^{PS}}{\lambda^G} + \frac{1}{K_{r,z}} \text{Re Pr} \quad (3.32)$$

$$\frac{\lambda_r^{PS}}{\lambda^G} = (1 - \sqrt{1 - \varepsilon}) \cdot \left(\frac{\varepsilon}{\varepsilon - 1 + \frac{\lambda^G}{\lambda_D}} + \varepsilon \frac{\lambda_{rad}}{\lambda^G} \right) + \sqrt{1 - \varepsilon} \left[\varphi \frac{\lambda^P}{\lambda^G} + (1 - \varphi) \frac{\lambda_{so'}}{\lambda^G} \right] \quad (3.33)$$

$$\frac{\alpha_w d}{\lambda^G} = \frac{\alpha_w^{PS} d}{\lambda^G} + \frac{\alpha_w^G d}{\lambda^G} \quad (3.34)$$

Bei den bekannten Modellen zur Berechnung der Transportparameter orientiert man also auf eine Separierung der Transportbeiträge entsprechend der vorhandenen Teilmechanismen.

Im Gegensatz dazu sind Vorschläge, eine solche Separierung auch bei der experimentellen Bestimmung der Transportparameter in einer Versuchsanlage durchzuführen, bisher nicht bekannt geworden. Es ist daher üblich, Messungen nur in durchströmten Schüttungen durchzuführen. Die nichtdurchströmten Anteile in den Gleichungen (3.32-3.34) werden dann entweder durch Einrechnung von Versuchsergebnissen aus speziellen Versuchsanlagen bzw. durch Extrapolation der Verhältnisse im durchströmten Zustand auf den nichtdurchströmten Fall ermittelt (siehe Abschnitt 2.2.3.1.). Die Koeffizienten in Gl. (3.33) zur Berechnung von λ_r^{PS} werden dabei so bestimmt, dass die Messergebnisse im durchströmten Zustand gut wiedergegeben werden [82-86]. Bei der simultanen Vorgehensweise [37, 74, 131] erfolgt eine Bestimmung der Wandwärmeübergangskoeffizienten ebenfalls aus diesen Messungen. Der umfangreiche Koeffizientensatz in den Gleichungen (3.32-3.34) beruht also auf der Vermessung nur eines charakteristischen Zustandes, nämlich der durchströmten Schüttung. Eine wechselseitige Abhängigkeit der Koeffizienten in den Berechnungsgleichungen und damit der Wärmetransportparameter (sogenannte Kreuzkorrelation) ist sehr wahrscheinlich, weil nicht alle Koeffizienten mit einer ihrer physikalischen Bedeutung entsprechenden Messung hinterlegt sind. Die Identifizierung der Koeffizienten durch Parameterschätzung wird damit

schwierig, zumindest aber statistisch unsicher. Diese Problematik soll im folgenden an zwei Beispielen erläutert werden. Bei der Ermittlung der effektiven Wärmeleitfähigkeit in durchströmten Schüttungen wird für jede Durchströmung ein λ_r bestimmt. Um eine Modellierung entsprechend Gl. (3.32) durchzuführen, muss das gemessene λ_r in die beiden Anteile λ_r^{PS} und $1/K_r Re Pr$ aufgeteilt werden. Dies ist aber nur dann möglich, wenn entweder der Zusammenhang zwischen λ_r^{PS} und $1/K_r Re Pr$ (z.B. bei der Methode der linearen Extrapolation) oder der Wert für λ_r^{PS} bekannt ist. Ist jedoch eine dieser Voraussetzungen fehlerhaft, d.h. es besteht kein linearer Zusammenhang zwischen λ_r^{PS} und $1/K_r Re Pr$ oder der Wert für λ_r^{PS} ist ungenau, wird dieses Defizit durch einen entgegengesetzten Fehler im Koeffizienten K_r kompensiert, um das gemessene λ_r wiedergeben zu können. Damit liegt dann eine unerwünschte Abhängigkeit von λ_r^{PS} und K_r vor. Ein weiteres bekanntes Beispiel für eine mögliche Korrelation zwischen Parametern ist in der Literatur [67] für die Berechnung des Wandwärmeübergangskoeffizienten aus gemessenen Gesamtwärmeübergangskoeffizienten unter Berücksichtigung von λ_r beschrieben. Damit sind die so ermittelten Wandwärmeübergangskoeffizienten streng nur in Verbindung mit der jeweils verwendeten Beziehung für λ_r verwendbar, und von deren Annahmen und Gültigkeitsbereichen abhängig. Eine Korrelation der Koeffizienten in den Berechnungsgleichungen der Wärmetransportkoeffizienten kann also immer dann vorliegen, wenn ein bestimmter Koeffizient nicht nur zur Beschreibung eines entsprechend der zugrundeliegenden Modellvorstellung beobachteten Zustandes dient, sondern gleichzeitig den Fehler in einem anderen Koeffizienten kompensieren muss.

Hier wird deshalb eine Methode vorgestellt, bei der die Bestimmung der verschiedenen Anteile der Wärmetransportparameter durch eine experimentelle Entkoppelung der Teilvergänge des Wärmetransportes weitgehend konsistent zu der zugrundeliegenden Modellvorstellung erfolgt. Eine separate Charakterisierung der wesentlichen Einflussgrößen bei weitgehender Minimierung der unerwünschten Korrelation zwischen den Parametern soll dabei durch entsprechende Messungen im *Vakuum*, in der *nichtdurchströmten* und in der *verschieden durchströmten* Schüttung erreicht werden. Weiterhin wird jede Versuchsreihe durch die instationäre Aufheizung der Schüttung in einem breiten Temperaturbereich von 20 -350°C variiert.

Die experimentellen Daten aus den Messungen unter Vakuumbedingungen ermöglichen den separaten Zugriff auf den Parameter λ_r^{PS} in Gleichung (3.32) ohne Beeinflussung durch die Gasphase. Dieser Parameter ist deshalb von den Transportmechanismen Kontaktstellenleitung zwischen den Partikeln und Strahlung geprägt. Bei der Kontaktstellenleitung ist keine Temperaturabhängigkeit zu erwarten. Nach dem von Damköhler eingeführten Ansatz zur Berücksichtigung des Strahlungsanteils ist mit einer kubischen Temperaturabhängigkeit zu rechnen [82]. Dementsprechend könnte der auf der Kontaktstellenleitung beruhende konstante Anteil von λ_r^{PS} bei niedrigen Temperaturen bestimmt werden, während durch den Strahlungsanteil ein deutlicher Beitrag mit steigenden Temperaturen verursacht werden müsste. Ist λ_r^{PS} nicht von der Temperatur abhängig, sondern konstant, würde dies bedeuten, dass der Transportmechanismus Strahlung im untersuchten Temperaturbereich keine entscheidende Bedeutung besitzt. Durch die Auswertung der Vakuumversuche kann neben der separaten Identifikation von λ_r^{PS} also geklärt werden, ob die aufwendige Berücksichtigung der Strahlungsbeziehungen in den Korrelationen zur Berechnung der effektiven Wärmeleitfähigkeit der Schüttung notwendig ist oder nicht. Unter Vakuumbedingungen soll der Druck verstanden werden, bei dem die Wärmeleitfähigkeit der Schüttung auf Grund des geringen Anteils der Gasphase ihren unteren asymptotischen Grenzwert erreicht. Nach den Aussagen verschiedener Autoren ist dies bei einem Druck in der Größenordnung von 1-0,1 Pa der Fall [82, 119].

Unter der Voraussetzung, dass das α_w -Modell gültig ist, kann aus der Messung in der ruhenden, gasgefüllten Schüttung α_w^{PS} gemäß Gl. (3.34) unter Einrechnung des aus der Vakuummessung bestimmten Parameters λ_r^{PS} ermittelt werden. Weiterhin wird durch die Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit der Einfluss des ruhenden Gasphasenanteils auf λ_r^{PS} verifiziert. Die Parameter in den Re -Zahl abhängigen Termen der Gleichung 3.32 und 3.34 werden aus den Messungen in der durchströmten Schüttung bei verschiedenen Gasmassenströmen ermittelt.

In Tabelle 3.1 ist das Konzept der separierten Versuchsdurchführung zur Parameteridentifikation dargestellt.

	Versuch	Einrechnung von	Bestimmung von
1	Vakuum	-	λ_r^{PS}
2	Ruhende gasgefüllte Schüttung	λ_r^{PS} aus 1	α_w^{PS} , Gasphaseneinfluss auf λ_r^{PS}
3	Mit verschiedenen Gasmassenströmen durchströmte Schüttung	λ_r^{PS} aus 1, α_w^{PS} aus 2	K_r α_w^G

Tabelle 3.1 Konzept der separierten Versuchsdurchführung

3.5 Experimentelle Vorgehensweise

3.5.1 Modularer Versuchsreaktor

Die experimentellen Untersuchungen wurden mit einer weiterentwickelten Variante des von ADLER et al. [1] vorgestellten modularen Integralreaktors durchgeführt. Dieser Versuchsreaktor (Bild 3.8) ermöglicht durch seine konstruktive Gestaltung die experimentelle Umsetzung der in Abschnitt 3.1 erörterten Ansatzpunkte für eine verbesserte Untersuchung des Wärmetransportes in Schüttschichten. Der Versuchsreaktor ist modular aufgebaut, damit ist eine hohe Flexibilität bei der Anordnung der Messebenen mit unterschiedlichen Durchmessern des Katalysatorraumes im Reaktor gegeben. Durch die simultane Messung in bis zu sechs verschiedenen axialen Messebenen sowie die Möglichkeit der Strömungsumkehr wird eine repräsentative Berücksichtigung des Zufallscharakters der Schüttung ohne eine Neubefüllung realisiert.

Die modularen Hohlzylindersegmente zur Aufnahme der Partikeln ermöglichen eine Variation des Rohrdurchmesser- zu Partikeldurchmesserverhältnissen an einer Partikelcharge. Damit ist gewährleistet, dass der bisher kaum untersuchte, für die technische Katalyse bedeutsame Bereich $D/d < 6$ abgedeckt wird. In Bild 3.7 wird die unterschiedliche Anordnung der verwendeten Partikelgestalten Hohlzylinder als Vertreter weitgehend ungeordneter und Kugel als Vertreter geordneter Schüttungen in den verschiedenen Rohrrinnendurchmessern verdeutlicht. Insbesondere ist im Bild die bei den jeweiligen Rohrdurchmessern unterschiedliche Anordnung der Partikeln an der Rohrwand und damit die deutliche Abweichung von der postulierten Rotationssymmetrie zu erkennen.

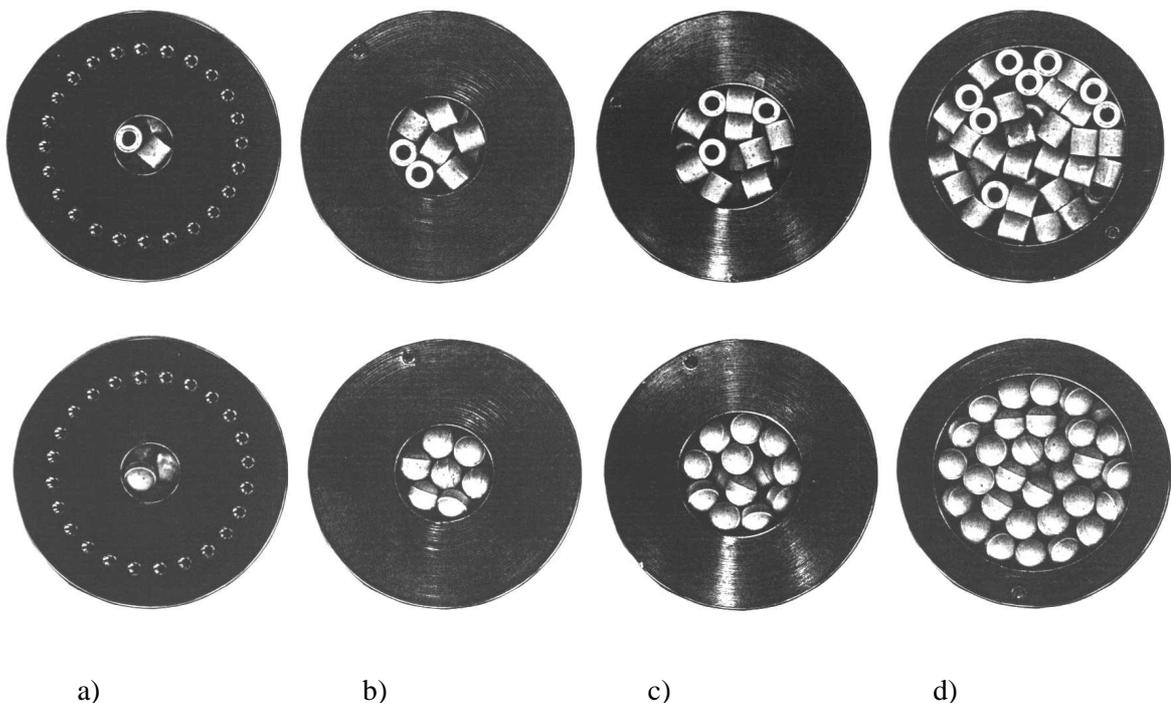


Bild 3.7 Anordnung der verwendeten Partikelgestalten Kugel und Hohlzylinder bei den Rohrrinnendurchmessern a) $D=15\text{ mm}$, b) $D=25\text{ mm}$, c) $D=32\text{ mm}$, d) $D=51\text{ mm}$

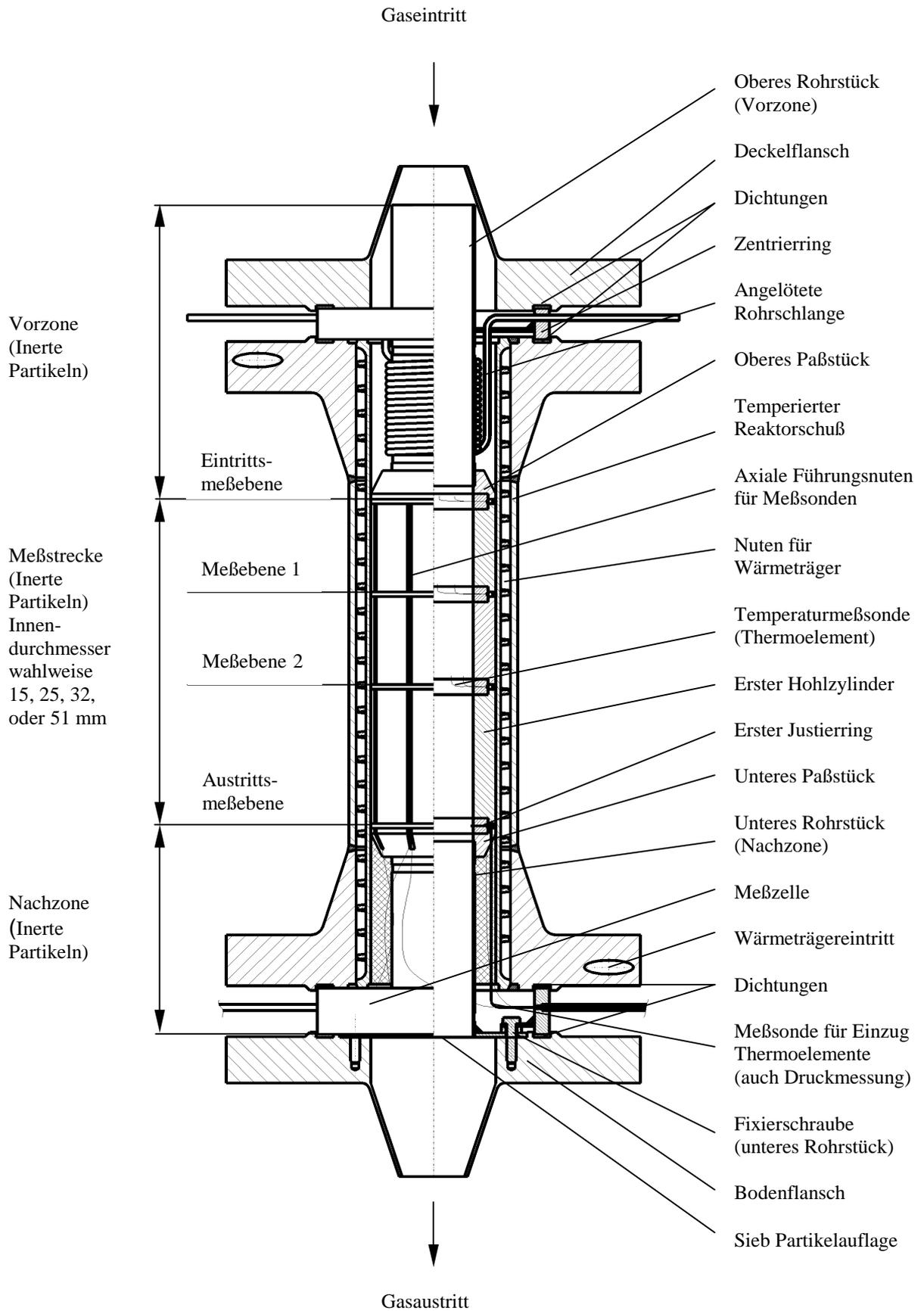


Bild 3.8 Modularer Versuchsreaktor

Durch den hermetisch dicht schließenden temperierten Reaktorschuss können die für die separierte Versuchsdurchführung benötigten Untersuchungszustände Vakuum, ruhende und durchströmte Schüttung realisiert werden. Die Temperierung mit in den Nuten des temperierten Reaktorschusses umgewälzten Wärmeträgeröls ermöglicht eine gleichmäßige instationäre Aufheizung der Messstrecke.

Die aus der Rotgusslegierung CuSn7ZnPb gefertigten und zum Schutz vor Oxidation vernickelten Hohlzylindersegmente, in denen die Schüttung angeordnet wird, haben einen größeren thermischen Ausdehnungskoeffizienten als der aus dem hochlegierten Stahl 1.4571 hergestellte Reaktorschuss. Die Hohlzylindersegmentaussen- und der Reaktorschussinnen-durchmesser sind im Passmaß H7-f7 präzise ausgeführt. Bei der Erwärmung kommt es auf Grund der unterschiedlichen thermischen Ausdehnung von Hohlzylindersegmenten und Mantel zu einer Pressung und damit zu einer guten wärmetechnischen Anbindung der Messstrecke an den temperierten Reaktorschuss. Hierzu trägt auch die Verwendung einer silberhaltigen Wärmeleitpaste bei.

3.5.2 Messtechnische Ausführung zur Erfassung der Temperaturverhältnisse in der Originalschüttung

Eine Reihe von konstruktiven Maßnahmen dient dazu, die Temperaturverhältnisse in der Schüttung möglichst exakt mit einer phasendefinierten Gastemperatur zu erfassen. Die Thermoelemente werden hierzu zu einer Spirale mit einem Außendurchmesser von ca. 3.5 mm (Größenordnung der Abmessung eines Zwickelvolumens zwischen den Partikeln) mit der messaktiven Spitze im Zentrum gewickelt. Dadurch kann ein Partikelkontakt ebenso wie eine Minimierung des bekannten und die Messungen verfälschenden Wurzeffektes erreicht werden.

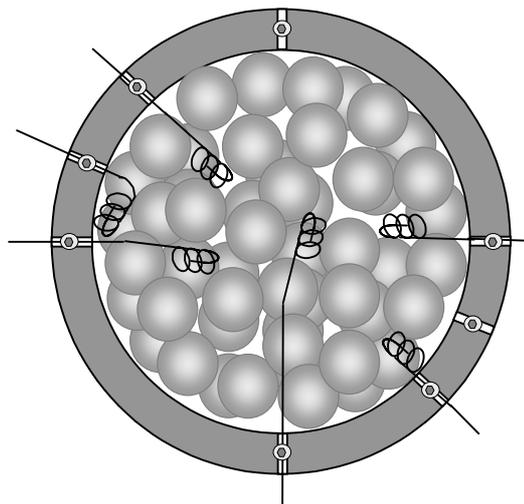


Bild 3.9 Justiering mit fixierten spiralförmig gewickelten Thermoelementen zur phasendefinierten Temperaturmessung

Bei bekannten Messtechniken wird die Schüttung selbst oft durch die Platzierung der Thermoelemente in erheblichen Umfang beeinflusst. Dies ist immer dann der Fall, wenn die Thermoelemente über lange Wege durch die Schüttung geführt werden müssen. Da zur Erfassung

des örtlichen Verlaufs der Temperaturverhältnisse möglichst viele Temperaturmessungen nötig sind, ist die Störung der Partikelanordnung in diesem Fall auf Grund der notwendigen hohen Anzahl an Thermoelementen am größten. Problematisch ist weiterhin die Fixierung der Ortsposition der Thermoelemente mit einem separaten Haltekreuz, zur Kritik der Messwertverfälschung durch das Thermoelementkreuz sei auf Abschnitt 3.2.1 verwiesen. Neben diesem Einfluss auf die Genauigkeit der Messung, wird durch die Anordnung eines solchen Haltekreuzes in der Schüttung eine deutliche Störung des Zufallscharakters der Schüttung verursacht, wenn es direkt in das Festbett eingebracht wird [67, 37]. DIXON verwendete etwa ein Haltekreuz, bei dem die Thermoelemente durch 3.175 mm starke Keramikröhrchen in die Schüttung eingebracht wurden. Die Abmessung dieses Schutzrohres liegt damit in der Größenordnung der Abmessung des kleinsten von DIXON verwendeten Partikeldurchmessers von 6 mm [37]. Es ist demzufolge fraglich, ob die Messergebnisse bei dieser Vorgehensweise die Verhältnisse in der heterogenen Zufallsschüttung, wie sie im technischen Reaktor vorliegen, oder eher in einer nichtrepräsentativen Messschüttung widerspiegeln.

Die eigene, in dieser Hinsicht verbesserte Lösung zur Positionierung der Thermoelemente in der Schüttung, wird im folgenden beschrieben. Zunächst wird die Schüttung in der Nachzone des Reaktors bis zur Austrittsmessebene aufgeschüttet (Bild 3.8). Die Thermoelemente werden durch die Messzelle zwischen Bodenflansch und unterem Reaktormantel und in den äußeren Nuten der Hohlzylindersegmente außerhalb der Schüttung bis zur Messebene geführt. Erst dort werden die Thermoelemente radial durch die neu entwickelte geschlitzte Ausführung der Justierringe an der gewünschten Position in der Schüttung angeordnet (Bild 3.9). Die Thermoelemente werden durch Madenschrauben in den radialen Schlitzen der Justierringe fixiert. Die exakte Position der messaktiven Spitzen der Thermoelemente kann vor dem weiteren Aufbau der Schüttung in Zylinderkoordinaten leicht ausgemessen werden. Nach Aufsetzen des nächsten Hohlzylindersegmentes wird durch Einfüllen der Partikeln der Aufbau der Schüttung bis zur nächsten Messebene fortgesetzt, an der die Thermoelemente wieder wie beschrieben in die Schüttung geführt werden. Ist der Aufbau der Messstrecke aus den Hohlzylindermodulen abgeschlossen, verschließt man zunächst die axialen äußeren Nuten mit einer Dichtpaste, um vagabundierende Strömungen zu vermeiden. Danach wird der temperierte Reaktorschuss über die Hohlzylindermodule gestülpt, und der Reaktor kann nach Aufsetzen einer ebenfalls mit Partikeln gefüllten Vorzone verschlossen werden.

3.5.3 Vorkehrungen zur Vermeidung von Messwertverfälschungen

Ein weiterer Schwerpunkt bei der Konzipierung des Versuchsreaktors waren Vorkehrungen, um eine Verfälschung der Messwerte durch unerwünschte Nebeneffekte zu vermeiden. Diese Maßnahmen können in zwei Ansatzpunkte unterschieden werden.

- Messtechnische Erfassung der Randbedingungen
- Minimierung der verfälschenden Einflüsse der Versuchsanordnung durch konstruktive Maßnahmen

3.5.3.1 Messtechnische Erfassung der Randbedingungen

Es war ein Ziel der experimentellen Untersuchungen, die umstrittene Problematik zu den Verhältnissen an der Rohrrinnenwand aufzuklären. Die Frage, welche Randbedingung zutreffend ist (Temperatursprung oder -identität), kann aber nur dann geklärt werden, wenn eine

weitgehend unverfälschte Messung der Gasphasentemperatur und der Reaktorwandinnentemperatur an der gleichen Wandposition $r=R$ durchgeführt wird. Hierfür wurde im Rahmen dieser Arbeit die in Bild 3.10 dargestellte Messanordnung entwickelt. Das Thermoelement befindet sich in einem Schutzröhrchen (0.9 mm Kapillarrohr), wodurch eine Mittelung der Temperatur über den Umfang möglich ist, außerdem soll der Thermoelementkopf keinen direkten Kontakt zur Partikelphase haben. Das Schutzröhrchen wird durch einen Luftspalt und die Verwendung einer Schicht aus der Isolierpaste Epple 37 von der temperierten Wand thermisch entkoppelt. Die gemessene Schutzrohrtemperatur sollte daher im wesentlichen von der Temperatur der vorbeiströmenden Gasphase determiniert werden, wodurch eine Messung der gesuchten Gastemperatur ermöglicht wird. Abschätzungen mit einem Ersatzschaltungsmodell aus der Reihenschaltung der beteiligten Wärmetransportwiderstände zeigten, dass für den Wärmedurchgang von der Wand über die Isolierpaste, den Luftspalt, das Schutzrohr zur Gasphase der Hauptwiderstand (etwa 95% der Gesamtriebkraft) durch die beschriebenen Isoliermaßnahmen verursacht wird. Ist also tatsächlich ein Temperatursprung zwischen der Gasphase und der Wand vorhanden, so kann dieser durch die Messung der Temperatur im Schutzröhrchen und dem Vergleich mit der ebenfalls gemessenen Wandinnentemperatur bestimmt werden. Die Messung der Wandinnentemperatur erfolgt in feinen Axialbohrungen im jeweiligen Justiering in unmittelbarer Nähe der Rohrwand (Bild 3.10).

Trotz der im folgenden Abschnitt beschriebenen Maßnahmen zur Verminderung verfälschender Einflüsse, kann von einem idealen Verhalten des Versuchsreaktors im Sinne seiner Auslegung (z.B. konstante Wandtemperatur, konstantes unverfälschtes Einlaufprofil) nicht ausgegangen werden. Die idealisierten Randbedingungen Gl. (2.12 d, e) werden deshalb durch vermessene Randbedingungen $T=T(t, r)$, für $z=0$ und $T_W^I = T_W^I(t, z)$, für $r=R$ zur Vermeidung der Einrechnung unsicherer Wärmetransportparameter der Temperierung bzw. der umstrittenen Randbedingungen für die Axialdispersion ersetzt, um eine weitgehende Freiheit der Ergebnisse von den spezifischen Eigenschaften des Versuchsreaktors zu erreichen.

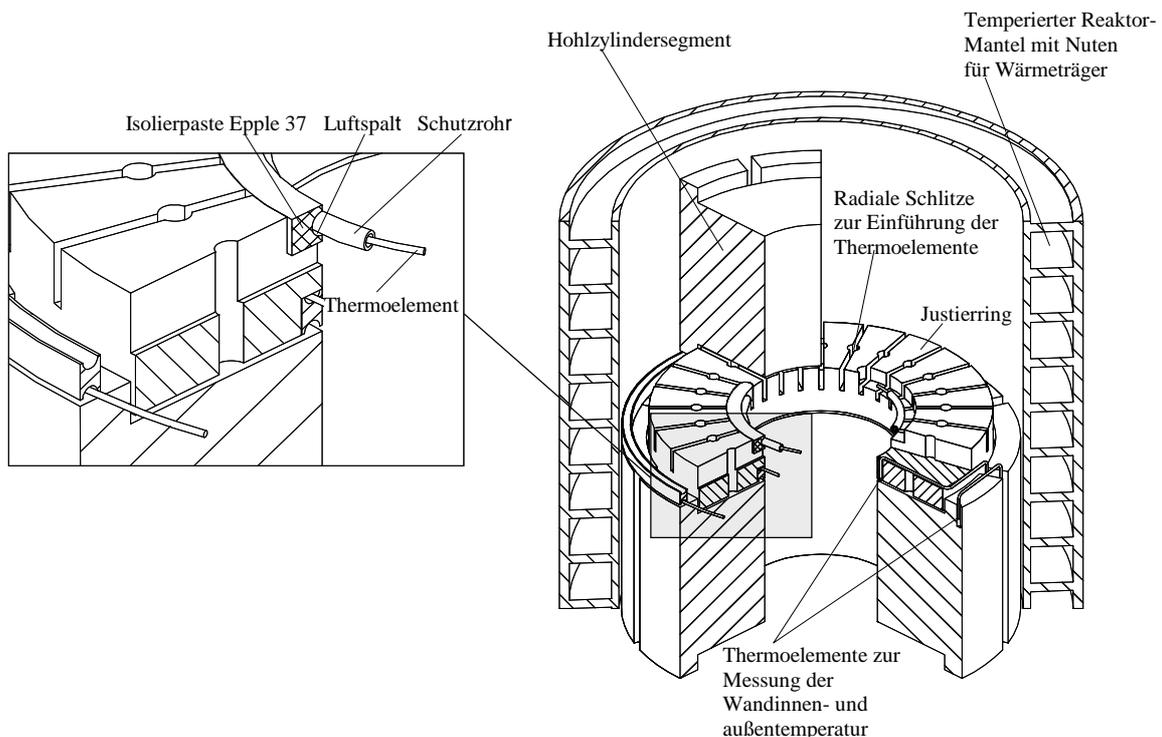


Bild 3.10

Zur Messung der Verhältnisse an der Rohrwand

3.5.3.2 Minimierung von verfälschenden Einflüssen durch die Versuchsanlage

Für eine unverfälschte Simulation der Vorgänge im Versuchsreaktor ist es wichtig, dass die tatsächlichen Verhältnisse im Reaktor der zugrundeliegenden, im beschreibenden mathematischen Modell formulierten, Vorstellung entsprechen. Alle nicht explizit im Modell berücksichtigten Effekte, die das reale Geschehen beeinflussen, werden somit in die Parameter eingerechnet und führen zu der oft beklagten unzureichenden Extrapolationsfähigkeit. Die Anordnung der Messstrecke außerhalb des thermisch verfälschenden Flanschbereiches des temperierten Reaktormantels ist wichtig, da insbesondere während der instationären Aufheizung zu erwarten ist, dass die massiv ausgeführten Reaktorflansche mit ihrer großen Wärmekapazität das Temperaturprofil der Wand in unmittelbarer Flanschnähe verzerren könnten. Weiterhin wird eine mit der Originalschüttung gefüllte Vor- und Nachzone zur Realisierung ungestörter fluiddynamischer Ein- und Auslaufbedingungen verwendet. Die Aufheizung des Gasstromes vor der Messstrecke wird durch eine Wasserkühlung der Vorzone reduziert, um ausgeprägte Temperaturgradienten in der Messstrecke selbst zu erhalten (Bild 3.8).

3.5.4 Versuchsanlage

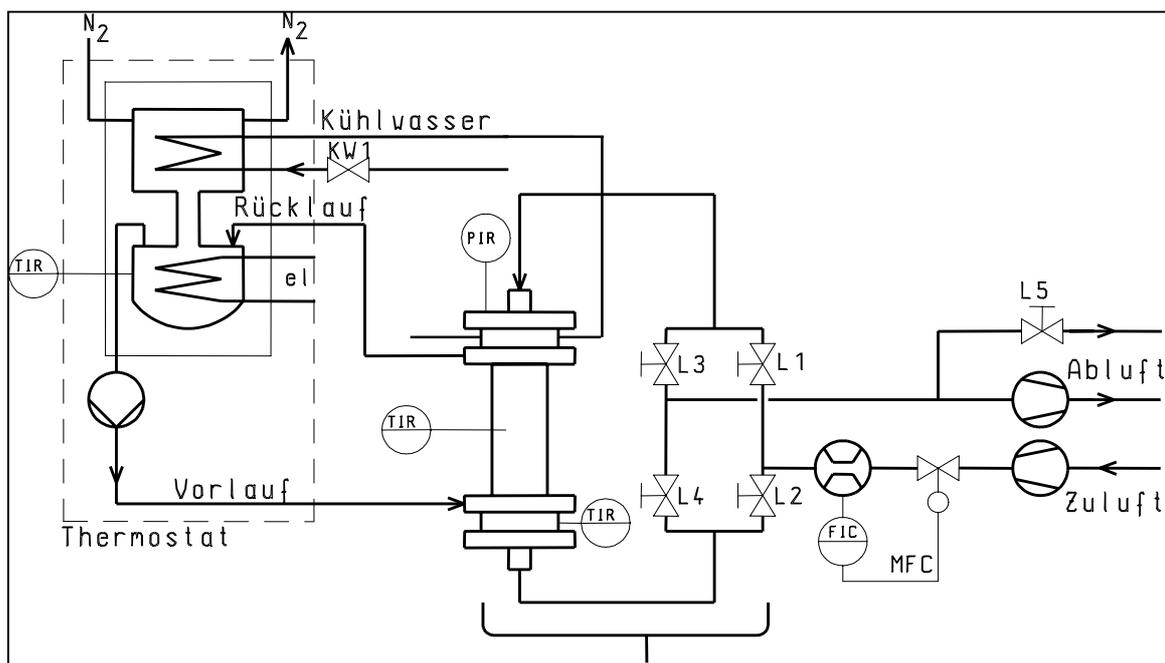


Bild 3.11 Schema der Versuchsanlage

Die Versuchsanlage mit dem Versuchsreaktor ist in Bild 3.12 abgebildet und in Bild 3.11 schematisch dargestellt, sowie in [8] ausführlich beschrieben. Die Temperierung erfolgt durch Aufheizung eines umgewälzten Wärmeträgeröls mit einem Hochtemperaturthermostaten der Fa. Julabo. Der Luftstrom für die Versuche bei durchströmten Bedingungen wird dem Labornetz entnommen und mit einem Massendurchflussregler F-201-AC der Fa. Bronkhorst gere-

gelt. Es können Luftvolumenströme von 10-10000 l/h i.N. realisiert werden, die damit erreichbaren Partikelreynoldszahlen sind in Bild 3.14 für verschiedene Rohrdurchmesser und Temperaturen dargestellt.

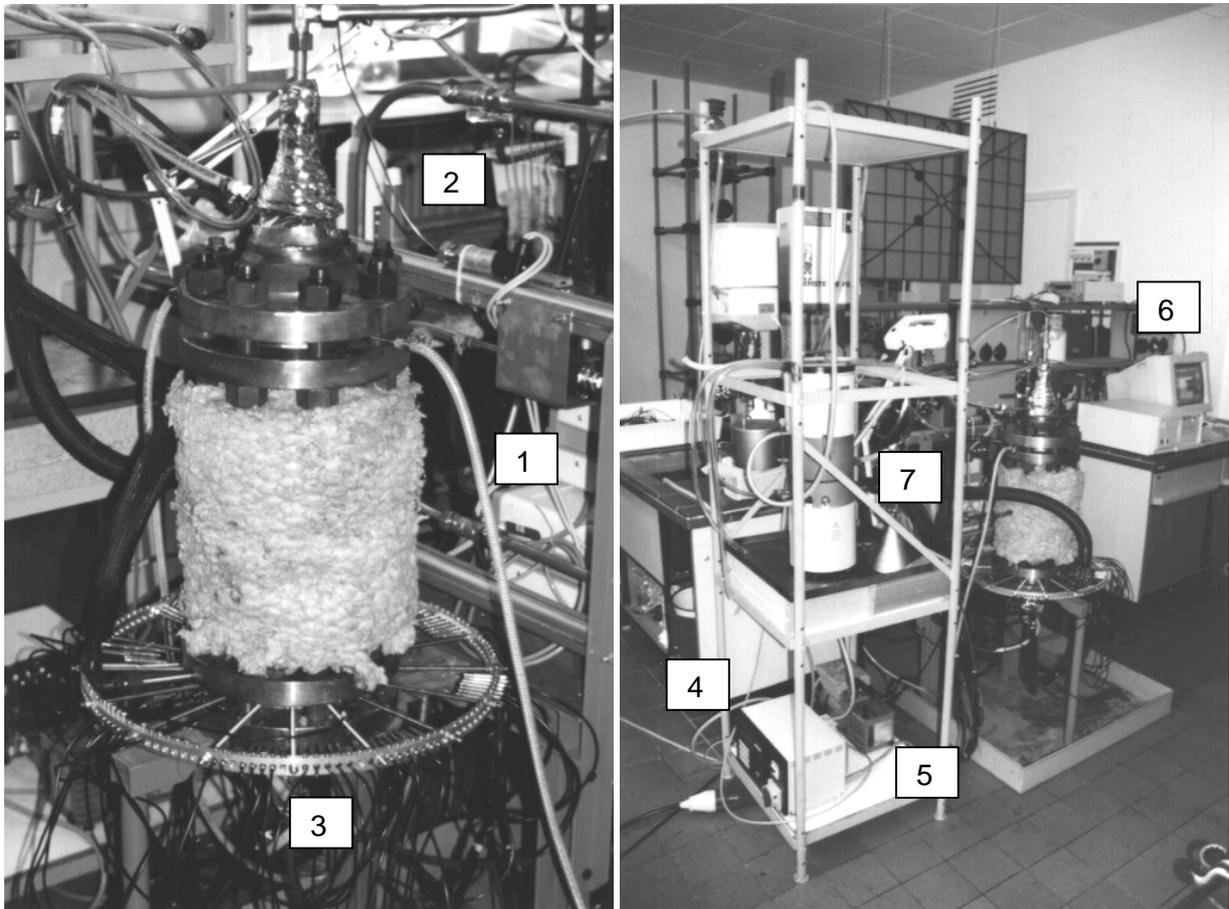


Bild 3.12 Versuchsreaktor und Versuchsanlage
 1 – Massendurchflussregler, 2- Druckmessumformer, 3- Messzelle mit Thermoelementen,
 4 - Thermostatprogrammgeber- und –Regler, 5- Vakuumpumpe,
 6 - Messwerterfassungssystem, 7- Hochtemperaturthermostat

Der Versuchsreaktor kann für die Vakuumversuche mit einer zweistufigen Drehschieberpumpe RZ 2 der Fa. Vacuubrand evakuiert werden.

Die Messwerterfassung erfolgt mit dem automatisierten PC-gesteuerten Messwerterfassungssystem DaqBook 200 der Fa. IoTech. Damit können die Temperaturen an bis zu 70 Messpositionen mit einer Abtastrate von 20 Hz simultan erfasst und aufgezeichnet werden [27]. Die Druckmessung erfolgt ebenfalls mit dem Messwerterfassungssystem DaqBook 200 und einem entsprechenden Piezodruckmessumformer im Druckbereich 4-1000 kPa. Für die Druckmessung bei den Vakuumversuchen wurde ein Quecksilbermanometer nach dem Prinzip Penning-Pyrano verwendet, mit dem minimale Drücke bis zu 0.5 Pa bestimmt werden können. Für die Temperaturmessungen kamen Mantelthermoelemente der Fa. Herth vom Typ J mit einem Außendurchmesser von 0.5 mm zum Einsatz. Vor Versuchsbeginn wurden die Thermolemente und das Messwerterfassungssystem auf ihre Genauigkeit durch Temperaturmessungen in einem Badthermostaten bei Temperaturen bis 250 °C überprüft. Dabei konnte die von den jeweiligen Herstellern angegebene Messgenauigkeit nachgewiesen werden. Zur

Vergleichsmessung wurden ein Pt-100 und ein Laborpräzisionsquecksilberthermometer verwendet.

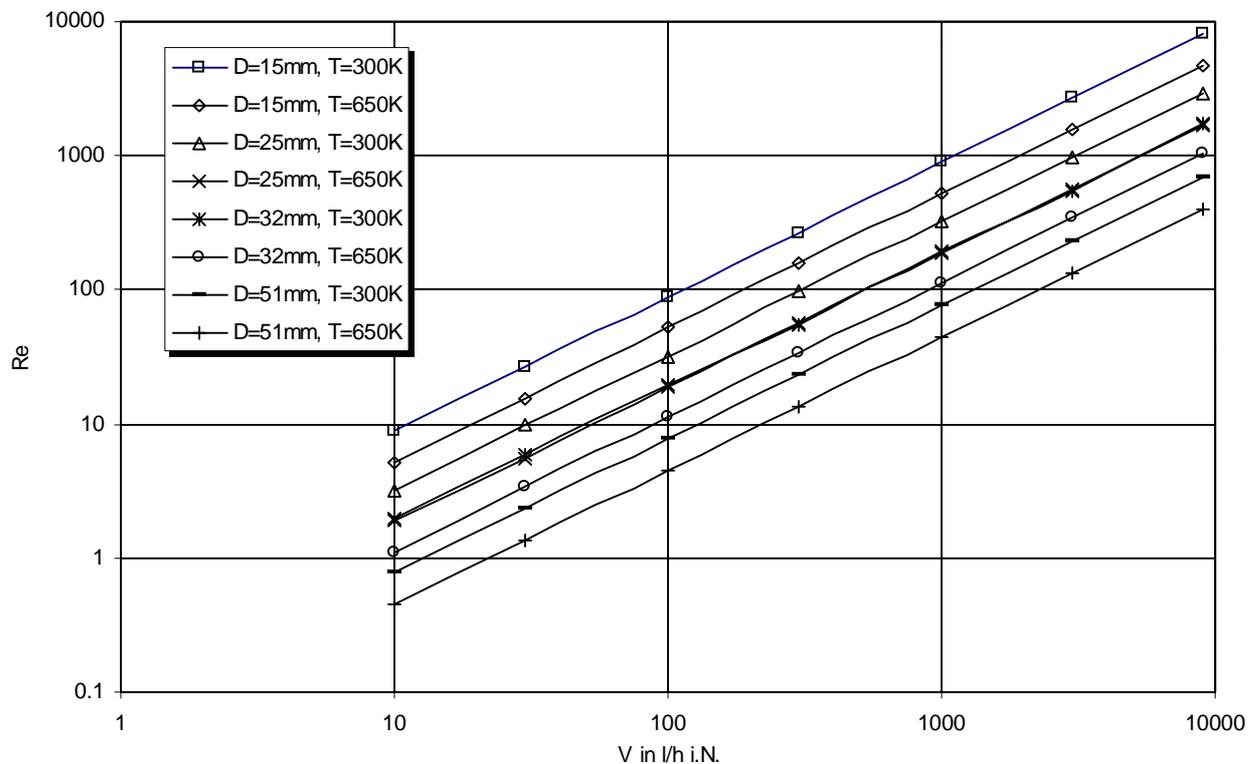


Bild 3.14 Mit der Versuchsanlage realisierter Untersuchungsbereich bei den Versuchen mit Durchströmung in Abhängigkeit vom verwendeten Rohrdurchmesser und der Temperatur

3.6 Zur Versuchsauswertung

Nach Abschluss des Versuchsprogramms standen für die Versuchsauswertung etwa 40 Mio. Messpunkte zur Verfügung. Damit war es notwendig, diese Informationsfülle so zu verdichten, dass der hohe Informationsgehalt der Messungen erhalten bleibt, andererseits aber eine Praktikabilität der Versuchsauswertung noch gewährleistet ist. Die Versuchsauswertung selbst erfolgte in zweifacher Hinsicht:

- Darstellung und Bewertung der phänomenologischen Ergebnisse,
- Schätzung der Wärmetransportparameter in den Modellgleichungen und Entwicklung einer geeigneten Korrelation zur Vorausberechnung dieser Parameter

Bei der phänomenologischen Bewertung der visualisierten Versuchsergebnisse können Informationen zum Verhalten des Reaktors während der Versuche gewonnen werden (Erreichen des stationären Zustandes, qualitative Beurteilung der Temperaturgradienten in der Schüttung, Einschätzung der limitierenden Transportwiderstände durch Bewertung von ΔT_r und ΔT_w u.ä.). Damit kann auf Grund des Informationsgehaltes der experimentellen Daten eine erste Einschätzung getroffen werden, ob sich der jeweilige Datensatz zur Parameterschätzung eignet, oder ob dies auf Grund einer fehlerhaften Versuchsdurchführung (z.B. Ver-

sagen der Temperierung oder des Messwerterfassungssystems) nicht möglich ist. Die Fehlerquote war jedoch sehr gering, so konnten bis auf zwei Versuche, bei denen die genannten Fehler auftraten, alle Versuche zur Auswertung verwendet werden. Weiterhin wurde durch Beurteilung der Rohdaten die Beantwortung der Frage ermöglicht, welche Randbedingung an der Rohrwand zutreffend ist (siehe Abschnitt 4.2).

Für die Verwendung bei der Parameterschätzung musste das Rohdatenmaterial durch eine sinnvolle Informationsverdichtung zunächst aufgearbeitet werden. Dazu wurde durch die Wahl eines geeigneten Zeitintervalls sichergestellt, dass mit den Daten eine fehlerfreie Wiedergabe des Zeitverhaltens der Einzelmessungen gewährleistet bleibt. Da zur Versuchsauswertung nur ein örtlich zweidimensionales Modell verwendet wird (keine Abhängigkeit von der Winkelkoordinate), muss eine Mittelung der Messpunkte an gleichen radialen Positionen über den Umfang in der jeweiligen Messebene erfolgen.

Auf Grund der Datenfülle war es notwendig, die beschriebene Datenverdichtung und die Visualisierung der Versuchsergebnisse mit Hilfe einer Reihe von „automatisierten“ Routinen durchzuführen. Diese wurden als Module für das Programm Microsoft Excel in der Programmiersprache Visual Basic entwickelt. Die umfangreichen Messwertedateien sowie die Dateien zur Abbildung der vermessenen Randbedingungen wurden im entsprechenden Format ebenfalls durch entsprechende Visual Basic Module erzeugt. Durch diesen „Automatisierungsgrad“ bei der Versuchsauswertung war zum einen erst eine praktikable Handhabung des umfangreichen Datenmaterials möglich, außerdem konnten zum anderen hierdurch Fehler bei der Zuordnung der Messergebnisse zu den beschreibenden Informationen (Ort, Zeit, Versuch, Versuchsbedingungen) ausgeschlossen werden.

3.6.1 Mathematisches Modell

Zur Versuchsauswertung wurde das vollständige zweidimensionale, quasihomogene instationäre Modell analog zur Formulierung im VDI Wärmeatlas verwendet [112]. Entsprechend des in 3.2 formulierten Ansatzes wurden jedoch nicht die auf einer idealisierten Modellvorstellung beruhenden Anfangs- und Randbedingungen (2.12 a-f) an der Grenze des Lösungsgebietes, sondern die real vermessenen Verhältnisse verwendet. Damit ergeben sich die zur Versuchsauswertung verwendeten Modellgleichungen mit den entsprechend Abschnitt 3.5.3.1 modifizierten Randbedingungen wie folgt:

$$\left[\bar{\rho} \bar{c}_p \varepsilon + \rho^p c_p^p (1 - \varepsilon) \right] \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left(\lambda_z \frac{\partial T}{\partial z} \right) + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \lambda_r \frac{\partial T}{\partial r} \right) - G \bar{c}_p \frac{\partial T}{\partial z} \quad (3.35)$$

Vermessene Anfangsbedingungen (Isothermer Reaktor bei Umgebungszustand):

$$T = T^0(r, z) \quad (3.36)$$

Vermessene Randbedingungen:

$$T = T^Z(t, r), \text{ für } z = 0 \quad (3.37)$$

$$T_W^I = T_W^I(t, z), \text{ für } r = R \text{ in } -\lambda_r \cdot \frac{\partial T}{\partial r} \Big|_{r=R} = \alpha_W \cdot (T_W^I - T) \quad (3.38)$$

Randbedingungen:

$$\frac{\partial^2 T}{\partial z^2} = 0, \text{ für } z = L \quad (3.39)$$

$$\frac{\partial T}{\partial r} = 0, \text{ für } r = 0 \quad (3.40)$$

3.6.2 Verwendete Stoffdaten

3.6.2.1 Berechnete Größen

Bei der instationären Versuchsdurchführung in dem relativ großen Temperaturbereich von $20-350^\circ\text{C}$ ist es erforderlich, die Stoffdaten mit ihrer Temperaturabhängigkeit zu kennen. Die Temperaturfunktion der Wärmekapazität der Luft wurde durch die Anpassung eines Polynoms 2. Grades an tabellierte Stützstellen [45] im Bereich von $0-1000^\circ\text{C}$ ermittelt.

$$c_p^G(T) = 1.007 - 7.453 \cdot 10^{-5} \cdot T + 2.4308 \cdot 10^{-7} \cdot T^2 \quad (3.41)$$

mit T in $[K]$, c_p^G in $[KJ/(kg K)]$

Die funktionalen Zusammenhänge zwischen den Größen dynamische Viskosität bzw. Wärmeleitfähigkeit der Luft und der Temperatur wurden [28] entnommen.

$$\mu^G(T) = 1.425 \cdot 10^{-6} \cdot T^{5.0390 \cdot 10^{-1}} \cdot \frac{1}{1 + \frac{1.0830 \cdot 10^2}{T}} \quad (3.42)$$

mit T in $[K]$, μ^G in $[kg m^{-1} s^{-1}]$

$$\lambda^G(T) = 3.1417 \cdot 10^{-4} \cdot T^{7.7860 \cdot 10^{-1}} \cdot \frac{1}{1 + \frac{7.1160 \cdot 10^{-1}}{T} + \frac{2.1217 \cdot 10^{-3}}{T^2}} \quad (3.43)$$

mit T in $[K]$, λ^G in $[W m^{-1} K^{-1}]$

Die Temperatur- und Druckabhängigkeit der Gasdichte wurde nach dem idealen Gasgesetz berücksichtigt.

$$\rho^G(p, T) = \rho_0^G \cdot \frac{T_0}{T} \cdot \frac{p}{p_0} \quad (3.44)$$

Das vom Hersteller mitgeteilte Datenmaterial über den Katalysatorträger, aus dem die verwendeten Partikeln geformt sind, war unzureichend [24]. Die angegebenen Stoffdaten sind nur als ungefähre Angaben im Temperaturbereich von $20-100^\circ\text{C}$ zu verstehen. Deshalb wurde lediglich die Angabe zur Dichte bei den eigenen Berechnungen verwendet.

$$\rho^P = 2600 \cdot \frac{Kg}{m^3} \quad (3.45)$$

Bei dem Partikelmaterial Steatit handelt es sich um ein glasartiges Gemisch aus SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 und MgO . Nach einem Ansatz von WINKELMANN [116] wird die Wärmekapazität aus den Wärmekapazitäten der Komponenten und ihren Massenanteilen abgeschätzt.

$$c_p^P(T) = \sum_i g_i \cdot c_{pi}^P(T) \quad (3.46)$$

Die temperaturabhängigen Wärmekapazitäten der einzelnen Oxide können nach [62] mit den dort angegebenen Koeffizientensätzen bestimmt werden.

$$c_{pi}^P(T) = a_i + b_i \cdot T - \frac{c_i}{T^2} \quad (3.47)$$

Im Gegensatz zur eigenen Vorgehensweise wird im VDI-Wärmeatlas [112] vorgeschlagen, die Stoffdaten als Konstanten bei einer mittleren repräsentativen Temperatur zu ermitteln. Am Beispiel der Zeitkonstanten von Gl. (3.35) (dem Faktor vor der Zeitableitung des Akkumulationstermes), soll gezeigt werden, dass die Vernachlässigung der Temperaturabhängigkeit der Wärmekapazitäten das Berechnungsergebnis verfälschen kann.

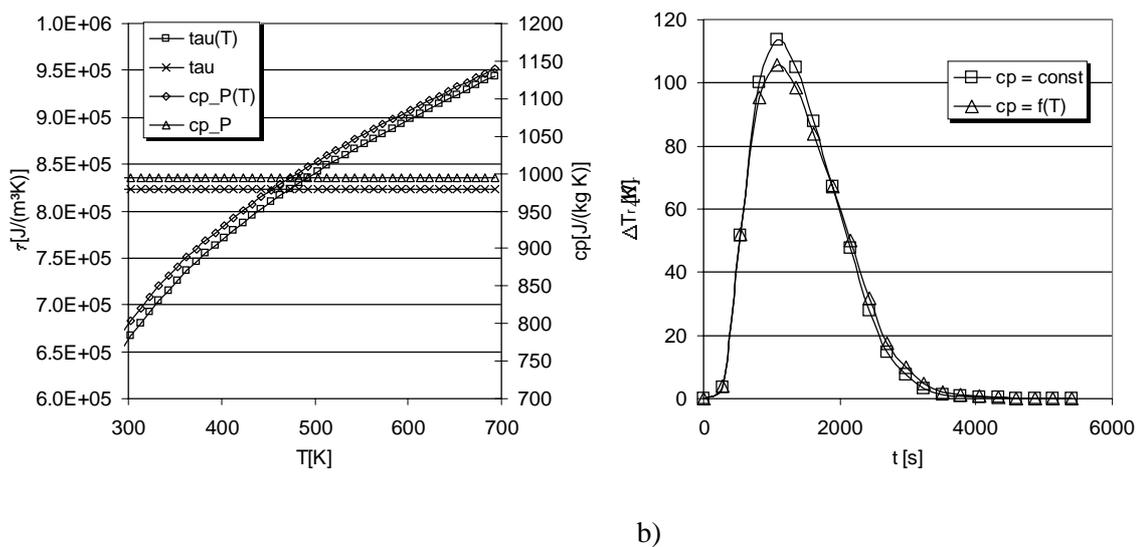


Bild 3.15 Zur Auswirkung der Temperaturabhängigkeit der Stoffdaten

In Bild 3.15 a) sind die spezifische Wärmekapazität (Zeitkonstante)

$$\tau = (1-\varepsilon)\rho^P c_p^P + \varepsilon \cdot \rho^G c_p^G \quad (3.48)$$

sowie die in Gl. (3.48) dominierende Wärmekapazität des Partikelmaterials einmal bei der mittleren Temperatur ermittelt sowie nach den Gl. (3.46) und Gl. (3.47) temperaturabhängig berechnet über den untersuchten Temperaturbereich $20\text{-}350^\circ\text{C}$ aufgetragen. Die radialen Temperaturdifferenzen im Bett ΔT_r sind als Ergebnis zweier Simulationsrechnungen für eine gasgefüllte nichtdurchströmte Schüttung in Bild 3.15 b) dargestellt. Dabei wurde einmal eine konstante mittlere Wärmekapazität des Partikelmaterials und eine nach den Gl. (3.47) und (3.48) temperaturabhängige verwendet. Es zeigt sich, dass die bei geringeren Temperaturen

zu große spezifische Wärmekapazität im Fall der konstanten Wärmekapazität zu einer verzögerten Aufheizung der Schüttschicht führt (größere Temperaturdifferenzen ΔT_r), während im Bereich hoher Temperaturen auf Grund der dann zu kleinen spezifischen Wärmekapazität die Aufheizung etwas beschleunigt wird (kleinere Temperaturdifferenzen ΔT_r). In Bild 3.15 b) wird deutlich, dass zum Zeitpunkt der maximalen Temperaturdifferenz ΔT_r der Unterschied zwischen beiden Simulationsrechnungen etwa 10% beträgt. Eine Vorgehensweise bei der Stoffdatenermittlung wie im VDI-Wärmeatlas vorgeschlagen, würde damit wahrscheinlich eine unerwünschte Korrelation zwischen λ_r und c_p^P verursachen. Die durch die fehlende Temperaturabhängigkeit in c_p^P verursachte Abweichung in ΔT_r müsste dann durch eine entsprechende Abhängigkeit in λ_r kompensiert werden. Bei der instationären Betrachtungsweise der Transportvorgänge in einem Festbett führt die Vernachlässigung der Temperaturabhängigkeiten zu Fehlern, die durch die Verwendung geeigneter Berechnungsgleichungen für die Stoffdaten vermieden werden können.

3.6.2.2 Gemessene Größen

Bei der Ermittlung der mittleren Porosität der Schüttung ε und der Partikelleitfähigkeit λ^P machte es sich erforderlich, eigene Messungen durchzuführen, da die Herstellerangaben als nicht anwendbar eingeschätzt wurden.

Die mittlere Porosität der Schüttung wurde aus Messungen des Massenanteils in Zylindern bekannten Volumens mit den Innendurchmessern der untersuchten Rohrrinnendurchmesser ermittelt (Bild 3.16). Dies war erforderlich, da durch die bei kleinen Rohrdurchmessern signifikanten Wandeffekte eine Auflockerung der Schüttung erfolgt (Bild 3.7).

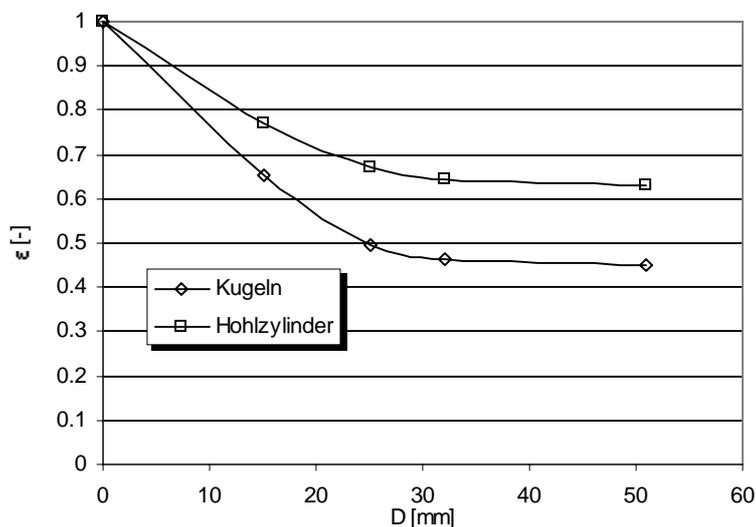


Bild 3.16 Gemessene mittlere Porositäten, (Wert bei $D = 0 \text{ mm}$: theoretischer Grenzwert $\varepsilon = 1$)

Eine weitere problematische Größe, die in die bekannt gewordenen Modelle zur Vorausberechnung der Wärmetransporteigenschaften des Festbettes eingeht, ist die Wärmeleitfähigkeit des Partikelmaterials und seine Temperaturabhängigkeit. Obwohl das verwendete Partikelmaterial (Steatit) bereits von verschiedenen Autoren [83-86] für die Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit einer Schüttung verwendet wurde, sind die Angaben zu λ^P und seiner

Temperaturabhängigkeit in verschiedenen Quellen widersprüchlich. So müssen Unterschiede sowohl beim absoluten Wert als auch bei der Temperaturabhängigkeit von λ^p zwischen den zitierten Arbeiten [83-86], den vom Hersteller [24] mitgeteilten Daten und verschiedenen Vorschlägen zur theoretischen Vorausberechnung von λ^p [89, 116] festgestellt werden. Am Institut für Thermodynamik der Universität Hannover¹ wurde deshalb eine Messreihe zur Ermittlung der Wärmeleitfähigkeit des Partikelmaterials an einer vom Hersteller zu Verfügung gestellten Probe durchgeführt. Der Probekörper und die Messanordnung entsprachen dabei der DIN 52612. Die Messung erfolgte nach der Vergleichsmethode mit einer von der PTB geprüften Pyrex-Glasplatte als Vergleichsnormale [59]. Als Ergebnis wurde wiederum eine andere Wärmeleitfähigkeit (1.25 W/(mK)) ermittelt, die jedoch in der Größenordnung der Berechnungsgleichungen nach [89, 116] lag, eine Temperaturabhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit war nicht nachzuweisen. Die Verschiedenartigkeit der Ergebnisse unterschiedlicher Autoren lässt sich damit begründen, dass die Wärmeleitfähigkeit eines Festkörpers nicht nur von seiner Zusammensetzung sondern auch von seiner inneren Struktur abhängig ist, die wiederum durch eine Vielzahl von Faktoren bei der Herstellung des Trägermaterials beeinflusst werden kann. Es wird deshalb eingeschätzt, dass die Einrechnung der Partikelleitfähigkeit als bekannter Stoffwert in ein Modell zur Vorausberechnung der Wärmetransporteigenschaften einer Schüttung unsicher ist. Die sich hieraus ergebenden Konsequenzen für die Modellbildung werden in Abschnitt 4.4 erläutert.

3.6.3 Zur rechentechnischen Umsetzung

3.6.3.1 Numerische Lösung der Modellgleichungen

Zur Lösung der für die Versuchsauswertung verwendeten Modellgleichungen Gl. (3.35-3.40) wurde prinzipiell das gleiche numerische Verfahren verwendet, wie in 3.3.1.3 beschrieben. Durch den Wegfall der Bilanzgleichungen für die Katalysatorphase ergibt sich nach der Ortsdiskretisierung ein System aus $n_r \cdot n_z$ Bilanzgleichungen der folgenden Struktur:

$$A_1 \cdot \left. \frac{\partial u^G}{\partial t} \right|_{i,j} = f(u_{i,j}^G; u_{i-1,j}^G; u_{i+1,j}^G; u_{i,j+1}^G; u_{i,j-1}^G) \quad (3.49)$$

$$i = 1, \dots, n_z; j = 1, \dots, n_r$$

Die wiederum unter Berücksichtigung der Randbedingungen in ein DAE – System mit n_r als oberer und unterer Bandbreite in \hat{B} überführt werden können.

$$\hat{B} \cdot \frac{\partial U}{\partial z} = f(U) \quad (3.50)$$

Die Ausnutzung der Bandstruktur in \hat{B} und die hierdurch mögliche hohe Rechengeschwindigkeit bei der Lösung des Systems Gl. (3.50) war von entscheidender Bedeutung für die Durchführbarkeit der Versuchsauswertung mit dem instationären Modell. Bei

¹ Mein Dank gilt Herrn Prof. Kabelac für die freundliche Unterstützung.

der Parameterschätzung in Gl. (3.50) ist in jedem Iterationsschritt eine vollständige Lösung der Modellgleichungen notwendig. Um den hohen Informationsgehalt der Messungen bei der Vielzahl der durchgeführten Versuche für die Versuchsauswertung nutzen zu können, muss der numerische Aufwand mit der zur Verfügung stehenden Hard- und Software praktikabel bleiben. Dies ist mit dem beschriebenen schnellen Lösungsverfahren mit festem Ortsgitter und fehlerkontrollierter adaptiver Zeitintegration der beschreibenden Bilanzgleichungen mit dem Integrator LIMEX [30, 73] gegeben. Um die vermessenen Randbedingungen Gl. (3.37, 3.38) zur Lösung der Bilanzgleichungen (3.44) nutzen zu können, wurde ein Interpolationsverfahren verwendet, da die Zeit- und Ortsgitter von Messung und Rechnung meist verschieden sind.

Die Einschränkung bei der Integration der Ortsableitungen in Gl. (3.35) ein festes, äquidistantes Ortsgitter zu verwenden, darf jedoch keinen Einfluss auf die Lösungen haben. Der eigene Algorithmus wurde deshalb auf eine Abhängigkeit der Lösung bei Verdoppelung der Ortsstützstellen n_r und n_z untersucht. Es zeigte sich, dass sich die Lösung bei $n_r \geq 11$ und $n_z \geq 51$ nicht mehr ändert. Dieses Ergebnis stimmt gut mit einer theoretischen Fehlerabschätzung überein, die am Konrad-Zuse-Institut für Informationstechnik in Berlin durchgeführt wurde [51]. Zusätzlich erfolgte eine Überprüfung der selbst entwickelten Software ParaNEW mit den Programmen PARAZI II und KARDOS 2D vom Konrad-Zuse-Institut für Informationstechnik in Berlin anhand eines Testbeispiels durch Vergleich der Lösungen. Die maximalen Abweichungen der Lösungen zwischen ParaNEW und PARAZI II waren dabei kleiner als $3K$ bei einem Temperaturniveau von $650K$ [7]. Beim Vergleich des eigenen Lösungsalgorithmus mit der vollständig fehlerkontrollierten, zeit- und ortsadaptiven Software KARDOS 2D wurden maximale Abweichungen kleiner $0.5K$ erreicht.

Es kann also eingeschätzt werden, dass das in 3.3.1.3 beschriebene Lösungsverfahren auf Grund seiner Effektivität und Genauigkeit für die Parameterschätzung in instationären Modellen praktikabel ist [3].

3.6.3.2 Zur Parameterschätzung im instationären Modell

Die Bestimmung des gesuchten Parametervektors $X = (x_1, x_2, \dots, x_u)^T$ in den Modellgleichungen $f_i(X)$ erfolgt, indem die Ergebnisse der Modellrechnung mit den Messergebnissen verglichen werden. Der Parametervektor X wird dabei durch einen geeigneten Algorithmus so bestimmt, dass die Summe der Quadrate der Abweichungen zwischen Messung und Rechnung (Fehlerquadratsumme) über alle Messungen n minimal wird.

$$\sum_{i=1}^n (y_i - f_i(X))^2 \xrightarrow{!} \text{Min bzw.} \quad (3.51)$$

$$\|F(X)\|_2^2 \xrightarrow{!} \text{Min} \quad (3.52)$$

Da es sich bei dem zu minimierenden Zielfunktional um ein System nichtlinearer Gleichungen handeln kann, liegt in Gl. (3.51) folglich ein nichtlineares Ausgleichsproblem vor [50]. Zur Lösung wurde deshalb eine modifizierte Version des Programmsystems PARAZI des Konrad-Zuse-Zentrum für Informationstechnik Berlin verwendet, das auf einem gedämpften Gauss-Newton-Verfahren basiert [72]. Das Programmpaket wurde dahingehend erweitert, dass vermessene Randbedingungen in den Modellgleichungen verwendet werden können.

Außerdem erfolgte eine Modifikation der Schnittstelle zwischen dem Modul, in dem die Modellgleichungen definiert sind, und dem Parameterschätzmodul, um eine Verwendung der hier genutzten örtlich zweidimensionalen Modelle zu ermöglichen. Da örtliches und zeitliches Mess- bzw. Rechengitter nicht identisch sind, erfolgt eine Interpolation der Simulationsergebnisse auf das Messgitter mit Hilfe eines kubisch hermites Interpolationsverfahrens, um $F(X)$ abbilden zu können.

Die notwendige Minimalbedingung für Gl. (3.51) lautet:

$$G(X) = 2F'(X)^T F(X) = 0 \quad (3.53)$$

Damit ergibt sich die Newtoniteration für den k -ten Schritt unter der Annahme, dass die Jacobimatrix $G'(X)$ von vollem Rang n ist, die Vorschrift:

$$F'(X^k)^T F'(X^k) \Delta X^k = -F'(X^k)^T F(X^k) \quad (3.54)$$

Bei Gl. (3.54) handelt es sich nun um die Normalgleichungen eines linearen Ausgleichsproblems, die nach der Gausschen Fehlerquadratmethode die Lösungen ΔX^k haben. Dies ist von besonderer Bedeutung, um eine statistische Bewertung der geschätzten Parameter vornehmen zu können. Die Newtoniteration in Gl. (3.54) wird dann im nächsten Schritt mit der neuen Lösung

$$X^{k+1} = X^k + \Delta X^k \quad (3.55)$$

fortgesetzt. Die numerische Lösung des nichtlinearen Ausgleichsproblems erfolgt also, in dem mit dem Newtonverfahren eine iterative Lösung einer Folge von linearen Ausgleichsproblemen nach Gauss durchgeführt wird. Zu den numerischen Details des Lösungsverfahrens (Dämpfungsstrategie, Lösung der Normalgleichungen, Behebung von Rangdefekten etc.) sei nochmals auf [72] verwiesen.

Der Ergebnisvektor X der Parameterschätzung soll statistisch bewertet werden, da er durch die Messfehler in y beeinflusst wird, und damit ebenfalls eine statistische Zufallsgröße ist. Unmittelbar aus den Messungen und dem Ergebnis der Parameterschätzung kann für hinreichend Große n die Varianz der Fehlerquadrate ermittelt werden.

$$\sigma^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (y_i - f_i(X))^2}{n - u} \quad (3.56)$$

Nach ZURMÜHL [139] wird zwischen der Varianz der Fehlerquadrate und der Varianz der Parameter ein Zusammenhang abgeleitet, aus dem sich schließlich die Grenzen des Vertrauensbereiches der Parameter ermitteln lassen. Dabei gilt weiterhin die Annahme, dass sich das Modell zumindest in der Umgebung der Lösung linear verhält.

$$\sigma_{X_i}^2 = \frac{\sigma^2}{p_i} \quad (3.57)$$

Wobei es sich bei den p_i um sogenannte Gewichte handelt. Diese können aus den Diagonalelementen der zu invertierenden Matrix $F'(X^k)^T F'(X^k)$ der Normalgleichungen berechnet werden.

Sind die Messfehler normalverteilt, so sind auch die Parameter X_i normalverteilt. Für die Größen

$$t_{X_i} = \frac{X_i - X_I}{\sigma_{X_i}} \quad (3.58)$$

kann dann angenommen werden, dass sie der Fisherverteilung unterliegen. Damit können unter Berücksichtigung einer gewählten statistischen Sicherheit (in der Technik ist es üblich, von einer *95%-igen* Wahrscheinlichkeit auszugehen) und des Freiheitsgrades $f_g = n - u$ die Quantile der Fisherverteilung $t_f(0.05, f_g)$ [65] und damit die Grenzen des Vertrauens- oder Konfidenzbereiches des Parameters X_i bestimmt werden.

$$\Delta X_i = X_i \pm t_f \cdot \sigma_{X_i} \quad (3.59)$$

3.6.4 Vorgehensweise bei der Parameterschätzung zur Identifizierung der Wärmetransportparameter

Zunächst war zu klären, wie die Wärmetransportparameter sicher aus der Beobachtung der instationären Aufheizung der Schüttung bestimmt werden können. Im Gegensatz zu stationären Versuchen, bei denen neben den geometrischen und partikelspezifischen Daten auch die Zustandsgrößen (T, p) in der Versuchsanlage und damit auch die beschreibenden Größen (Stoffdaten, zu bestimmende Wärmetransportparameter) bei nicht zu großen Temperaturdifferenzen festliegen, ist dies bei einer instationären Versuchsdurchführung nicht zwangsläufig zutreffend.

In einem ersten Ansatz sollte deshalb davon ausgegangen werden, dass die funktionalen Zusammenhänge zwischen den einzelnen Wärmetransportwiderständen und den Versuchsbedingungen von den im VDI-Wärmeatlas zur Anwendung empfohlenen Korrelationen für λ_r nach ZEHNER/BAUER/SCHLÜNDER [83-86] und für α_w nach NILLES/MARTIN [67] richtig wiedergegeben werden. Für eine Versuchsanordnung, d.h. bei gegebene Versuchsbedingungen (Rohrdurchmesser, Partikel, Durchströmung) sollte dann die Bestimmung der nicht von den bei der instationären Aufheizung variablen Zustandsgrößen abhängigen und damit konstanten Koeffizienten in den Gleichungen (3.32) und (3.34) möglich sein. Die so ermittelten Koeffizienten hätten so auf eine Abhängigkeit von den wesentlichen, durch die eigene Untersuchungsmethodik variablen Einflussgrößen untersucht werden können, um eine strukturierte Verbesserung in den Gl. (3.32) und (3.34) bzw. ihren Koeffizienten herbeizuführen. Die auf Grund der in Abschnitt 3.3 beschriebenen neuen Untersuchungsmethodik erweiterten Untersuchungsmöglichkeiten sollten also in diesem ersten Schritt zu einer statistisch zuverlässigeren Bestimmung der Koeffizienten in den Ansätzen (3.32) und (3.34) in einem ausgedehnten Gültigkeitsbereich genutzt werden.

Für die ruhenden Anteile λ^{PS} und Nu_{w0} wurde wegen der durch den Strahlungseinfluss verursachten Temperaturabhängigkeit dieser Größen ein Ansatz der Form $a T^b$ gewählt. Bei sonst konstanten Bedingungen lassen sich die komplexen Ansätze Gl. (3.32) und Gl. (3.34) aus der

Literatur (siehe Anhang A1 bzw. A2) für die entsprechenden Untersuchungsbedingungen im Temperaturbereich von 20-350°C durch diesen Potenzproduktansatz fehlerfrei approximieren. Die zur Parameterschätzung im jeweiligen Versuch verwendeten Modellgleichungen ergaben sich demnach wie folgt.

$$\lambda_{\text{Versuch}} = a_{\lambda} \cdot T^{b_{\lambda}} + c_{\lambda} \cdot \text{Re} \cdot \overline{\lambda^G} \quad (3.60)$$

$$\alpha_{\text{Versuch}} = a_{\alpha} \cdot T^{b_{\alpha}} + c_{\alpha} \cdot \text{Re}^{d_{\alpha}} \cdot \overline{\lambda^G} \quad (3.61)$$

Die Koeffizientensätze in den Gleichungen (3.60) und (3.61) konnten mit dem in 3.6.3.2 beschriebenen Schätzverfahren sicher identifiziert werden, d.h. der Algorithmus konvergierte in allen Fällen stabil gegen ein Minimum der Zielfunktion Gl. (3.51). Dabei wurde eine separierte Identifizierung der zu bestimmenden Koeffizienten, wie sie in 3.4 beschrieben ist, durchgeführt. Einzig eine Identifizierung der Koeffizienten im Ansatz für die axiale Wärmeleitfähigkeit war nicht möglich (Fehlende Konvergenz des Schätzalgorithmus, Abdriften in physikalisch nicht sinnvolle Bereiche). Über numerischen Probleme bei der Bestimmung von Parametern zur Beschreibung der axialen Leitfähigkeit bei Wärmetransportuntersuchungen wurde wiederholt in der Literatur berichtet [37, 74]. Hierauf wird nochmals in Abschnitt 4.3 näher eingegangen.

Aus den ermittelten Koeffizientensätzen in den Gleichungen (3.60) und (3.61) können dann durch einen Vergleich über alle Versuche und bei Berücksichtigung der den jeweiligen Versuch beschreibenden Einflussgrößen (G , D , d , Partikelgestalt bzw. den integralen Größen D/d und ε) die entsprechenden Anpassungsfaktoren (B , C_{β} , ϕ , K_r für λ_r ; die Exponenten und Koeffizienten in Gl. (3.34) für α_w) in den Originalbeziehungen nach ZEHNER/BAUER/SCHLÜNDER [83-86] bzw. NILLES/MARTIN [67] neu bestimmt oder durch modifizierte Ausdrücke substituiert werden.

Zur Testung der selbst entwickelten Software zur Parameterschätzung wurde außerdem eine direkte Schätzung der Wärmeleitfähigkeit in Gl. (3.35) und des Wandwärmübergangskoeffizienten in Gl. (3.38) als konstante mittlere Größen λ_r und α_w aus dem jeweiligen Versuch durchgeführt.

Als zunächst überraschendes Ergebnis zeigte sich, dass die Beschreibung der eigenen Messungen mit den geschätzten konstanten mittleren Parametern λ_r und α_w für den jeweiligen Versuch besser möglich war, als mit den nach Gl. (3.60) und (3.61) ermittelten Koeffizientensätzen entsprechend der Modellvorstellungen nach ZEHNER, BAUER und SCHLÜNDER [83-86] bzw. NILLES und MARTIN [67]. Zur Beschreibung der Güte der Parameterschätzergebnisse werden die Fehlerquadratsumme und ihre Varianz, die Varianz der geschätzten Parameter und die hieraus ermittelten linearen Vertrauensbereiche verwendet. Diese Größen wiesen aus, dass die statistische Güte der direkt ermittelten konstanten mittleren Parametern λ_r und α_w stets besser war, als mit den komplexeren, strukturierten Ansätzen gemäß Gl. (3.60) und (3.61). Die Aussage, dass der komplexere, strukturierte Parameteransatz keine verbesserte Beschreibung der jeweiligen Einzelversuche gestattet, wurde in [7] unter Verwendung einer anderen Auswertungssoftware bestätigt.

Der Versuch, ausgehend von den o.g. zur Anwendung empfohlenen Modellen lediglich eine Korrektur der Koeffizienten in diesen Modellen auf Grund des erweiterten Versuchsbereiches und der erwarteten hohen Genauigkeit der eigenen Untersuchungs- und Auswertungs-

methodik vorzunehmen und damit eine Verbesserung der Approximationseigenschaften dieser Modelle zu erreichen, wurde deshalb aufgegeben.

Da mit den konstanten mittleren Parametern λ_r und α_w eine hinreichend genaue Beschreibung der jeweiligen Versuchsreihe möglich war, ergibt sich, dass bei diesen Größen keine Temperaturabhängigkeit vorliegt. Um dies zu überprüfen, wurde bei ausgewählten Versuchen eine Schätzung der konstanten mittleren Transportparameter separat mit einem Messdatensatz bis zum Erreichen einer Wandtemperatur von etwa 100°C und mit einem zweiten Datensatz im stationären Zustand (Wandtemperatur ca. 350°C) durchgeführt. Bei beiden Schätzungen konnten im Rahmen der erreichbaren statistischen Sicherheit die gleichen Parametersätze ermittelt werden. In Abschnitt 4 wird gezeigt, dass mit Transportparametern, die nicht von der örtlichen Temperatur abhängig sind, eine gleich gute Beschreibung der Versuchsergebnisse im gesamten untersuchten Temperaturbereich möglich ist. Diese Aussage steht in Übereinstimmung zu Befunden aus der Literatur, aus denen hervorgeht, dass die Wärmetransportparameter bis in den für die heterogene Gaskatalyse interessierenden Temperaturbereich von ca. 400°C kaum temperatursensitiv sind [67, 94].

Mit den fehlenden Temperaturabhängigkeiten der Wärmetransportparameter kann auch erklärt werden, warum bei der Ermittlung der ruhenden Anteile der λ_r^{PS} und Nu_{w0} in den Wärmetransportparametern mit den komplizierteren Ansätzen Gl. (3.32) bzw. Gl. (3.34) nach den bekannten Modellvorstellungen [67, 83-86] keine bessere Beschreibung der instationären Versuchsergebnisse möglich war. Diese Ansätze gehen auf Grund der Berücksichtigung des Wärmetransports durch Strahlung von einer Temperatursensitivität der Transportparameter aus.

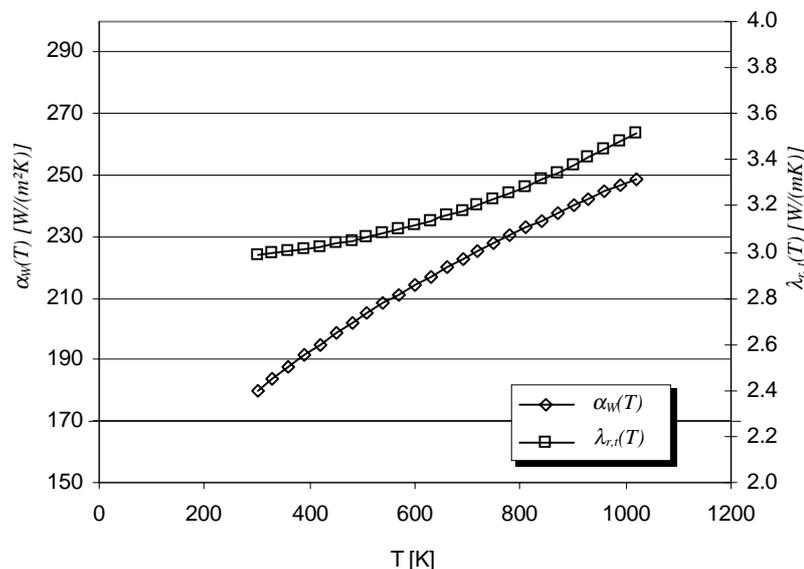


Bild 3.17 Temperaturabhängigkeit der turbulenten Anteile der Transportkoeffizienten nach den Ansätzen von ZEHNER/BAUER/SCHLÜNDER bzw. NILLES/MARTIN

Eine verbesserte Beschreibung der eigenen Messergebnisse durch Bestimmung der Koeffizienten in den bei großen Gasmassenströmen dominierenden strömungsabhängigen Termen der Gleichungen 3.32 und 3.34 nach den Ansätzen von ZEHNER/BAUER/SCHLÜNDER [83-86] und NILLES/MARTIN [67] hätte dagegen möglich sein müssen, da diese Koeffizienten nur von den bei einer Versuchsanordnung konstanten Eigenschaften des Festbettes abhängig sind. Um den Widerspruch zu klären, warum auch in diesem Fall eine bessere

Beschreibbarkeit der eigenen Messdaten mit konstanten mittleren Parametern λ_r und α_w möglich war, wurden die turbulenten Anteile der Transportkoeffizienten entsprechend der Modellgleichungen nach [83-86] bzw. [67] (siehe Anhang A1 bzw. A2) für einen Strömungszustand über der Temperatur aufgetragen (Bild 3.17). Für beide Größen ist eine deutliche Temperaturabhängigkeit zu erkennen, diese kann wegen des konstanten Vorfaktors nur mit einer entsprechenden Temperatursensitivität der Strömungsgrößen erklärt werden. Diese Größen sind in Analogie zu den Vorschlägen [83-86] bzw. [67] als Produkte $Re(T) \cdot \lambda^G(T)$ für $\lambda_{r,t}(T)$ bzw. $Re^{0.75}(T) \cdot \lambda^G(T)$ für $\alpha_w(T)$ in Bild 3.18 aufgetragen.

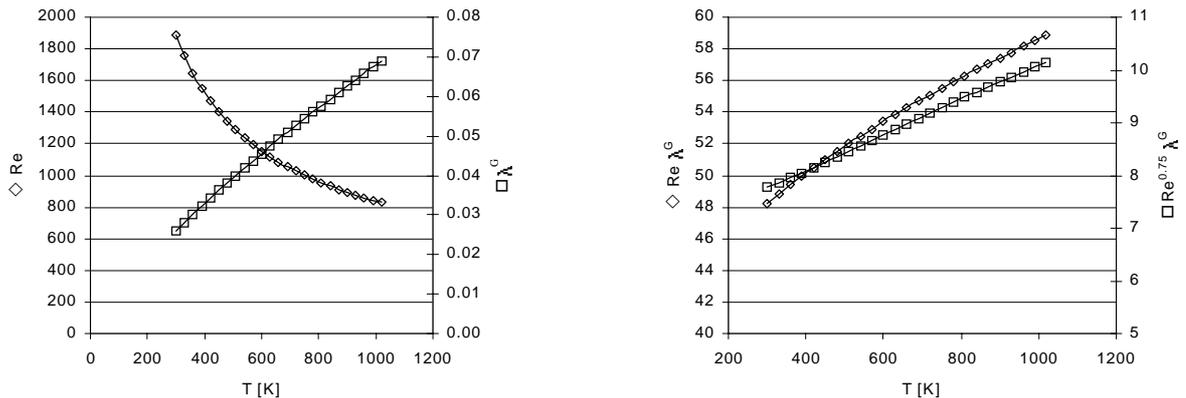


Bild 3.18 Temperaturabhängigkeit der Re-Zahl, λ^G und der Strömungsgrößen in [83-86], [67]

Aus der Darstellung der beiden Größen Re und λ^G in Bild 3.18 ist ersichtlich, dass die Reynoldssche Kennzahl, wie sie zur Beschreibung des Strömungszustandes in den Gleichungen (3.32) und (3.34) verwendet wird, stark temperaturabhängig ist und eine vollständige Kompensation dieses Effektes durch Verwendung von λ^G als Bezugsgröße in den Modellgleichungen (3.32) und (3.34) nicht erfolgt. Die Temperatursensitivität der Reynoldsschen Kennzahl ergibt sich aus ihrer Definitionsgleichung in Verbindung mit Gl. (3.42).

$$Re^P(T) = \frac{w^G(T) \cdot \rho^G(T) \cdot d}{\eta^G(T)} \quad \text{mit} \quad w^G(T) \cdot \rho^G(T) = G = \text{const.} \quad (3.62)$$

Die Anwendung der Ähnlichkeitstheorie und damit die Verwendung dimensionsloser Ähnlichkeitskennzahlen in der Chemischen Reaktionstechnik bei der Übertragung der Verhältnisse in der Versuchsapparatur auf den technischen Reaktor geht auf DAMKÖHLER [26] zurück. In der Originalarbeit wurde diese Vorgehensweise jedoch auf die Übertragung der Verhältnisse im stationären Zustand eingeschränkt, da sich nur in diesem Fall die Gleichheit der entsprechenden Felder als Übertragungsziel annehmen lässt. Offensichtlich ist zumindest die Reynoldssche Kennzahl auf Grund ihrer Temperaturabhängigkeit als Übertragungsgröße für das Geschwindigkeitsfeld und damit zur Beschreibung des Strömungszustandes bei instationären Prozessen nicht geeignet. Dies ist deshalb überraschend, da auch bei instationären Prozessen von einem konstanten Strömungsfeld ausgegangen werden kann, d.h. dass die Wechselwirkungen zwischen dem Strömungsfeld und dem Temperaturfeld gering sind [121] und auch die Beschleunigungskräfte in Gl. 2.3 sicherlich vernachlässigbar sind. Insofern kann der Praxis in neueren Arbeiten [120, 107], bei denen instationäre Modelle mit Parameter-

korrelationen gekoppelt sind, in denen die Reynoldssche Kennzahl als Strömungsparameter verwendet wird, nicht gefolgt werden.

Die bekannten Parameterkorrelationen für die Wärmetransportkoeffizienten [z.B. 35-37, 67, 83-86] wurden aus Experimenten im stationären Zustand unter näherungsweise isothermen Bedingungen ermittelt, dort ist die Verwendung der Reynoldsschen Kennzahl als Übertragungsgröße für den Strömungszustand damit möglich.

In jüngeren Veröffentlichungen [25, 71] wird auch aus strömungsmechanischer Sicht die Verwendung der Reynoldszahl in Gas-Feststoffsystemen als Übertragungsgröße für den Strömungszustand kritisiert, worauf hier nicht näher eingegangen werden soll. Es scheint auf Grund der bestehenden Unsicherheiten also gerechtfertigt, in dieser Arbeit für die Beschreibung des Wärmetransportes auf die Verwendung einer dimensionslosen Strömungsgröße zu verzichten. Stattdessen wird zur Charakterisierung des Strömungszustandes die Gasmassendichte verwendet. Dazu sollen folgende Überlegungen anhand der radialen Wärmeleitfähigkeit angestellt werden. Im Bereich größerer Strömungsgeschwindigkeiten im Festbett ist der konvektive Wärmetransport dominierend.

$$\dot{q}_{r,konvektiv} = w_r^G \cdot \rho^G \cdot c_p^G \cdot \frac{\partial T}{\partial r} \quad (3.63)$$

Für die im Mittel konvektiv in Rohrradiusrichtung transportierte Wärme ist demzufolge die mittlere radiale Komponente des Geschwindigkeitsfeldes im Festbett bestimmend. Da die theoretische Beschreibung des Geschwindigkeitsfeldes in einem Festbett schwierig ist (siehe Abschnitt 2), wird der konvektive radiale Wärmestrom mit einem Leitfähigkeitsansatz unter Berücksichtigung einer effektiven radialen Wärmeleitfähigkeit beschrieben.

$$\dot{q}_{r,konduktiv} = -\lambda_{r,eff} \cdot \frac{\partial T}{\partial r} \quad (3.64)$$

Weiterhin besteht eine Proportionalität zwischen der mittleren radialen Geschwindigkeitskomponente und der mittleren Geschwindigkeitskomponente in Hauptströmungsrichtung sowie den Betteigenschaften.

$$w_r^G \sim (w^G, \text{Betteigenschaften}) \quad (3.65)$$

Daraus folgt mit (3.64) und (3.65) eine anschauliche Begründung dafür, dass die Gasmassendichte G eine geeignete Größe zur Charakterisierung der Strömungsabhängigkeit der effektiven, radialen Wärmeleitfähigkeit ist.

$$\lambda_{r,eff} \sim f \left(\overbrace{w^G \cdot \rho^G}^{G = const.}, \text{Betteigenschaften} \right) \quad (3.66)$$

3.6.5 Geschätzte Wärmetransportparameter

Als Ergebnis der Versuchsauswertung wurden, wie beschrieben, für den jeweiligen Untersuchungszustand und die verwendete Partikelgestalt bei den entsprechenden Rohrdurchmessern die Wärmetransportparameter λ_r und α_w bestimmt. In den Bildern 3.19-3.22 sind die Transportparameter für jede Versuchsreihe in Abhängigkeit vom jeweiligen Strömungszustand dargestellt. Dabei ergab sich, wie im größeren Teil der Literaturquellen, in einer entlogarithmierten Darstellung ein linearer Zusammenhang zwischen den Wärmetransportparametern und dem durch die Gasmassenstromdichte G gekennzeichneten Strömungszustand. Die entsprechenden Geradengleichungen sind in den Bildern 3.19-3.22 dargestellt und dienen als Ausgangspunkt für die Entwicklung eigener Korrelationen für die Wärmetransportparameter (Abschnitt 4.4). In den Bildern 3.21 und 3.22 sind die Bereiche hinterlegt, in denen keine Wandwärmeübergangskoeffizienten aus den Versuchsdaten identifiziert werden konnten. Hierauf soll im Zusammenhang mit den Überlegungen zur Adäquatheit des α_w – Modells als geeigneter Randbedingung an der Rohrwand in Abschnitt 4.2 eingegangen werden.

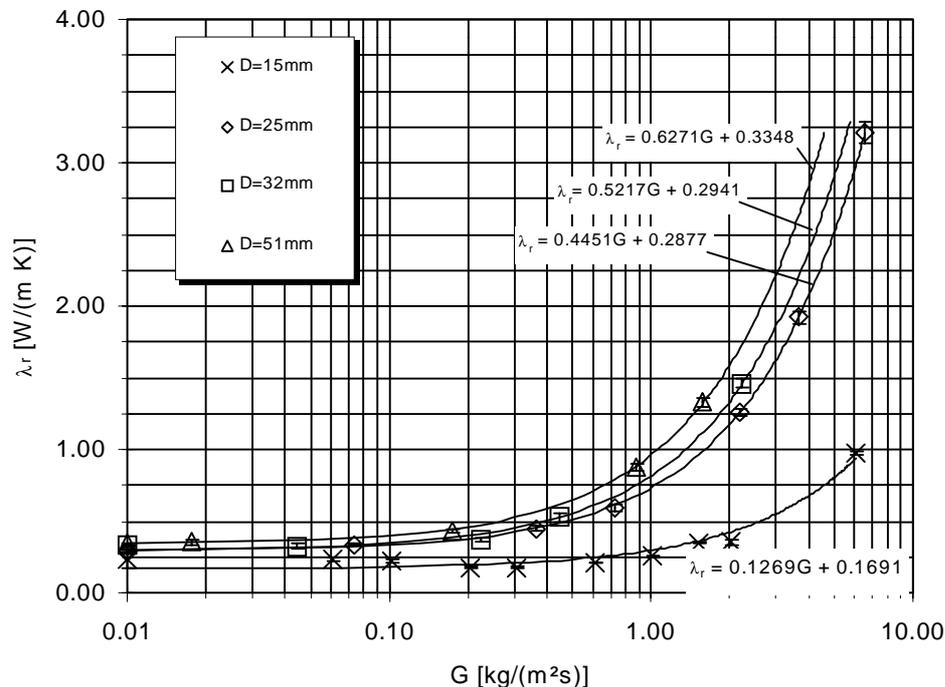


Bild 3.19 Radiale effektive Wärmeleitfähigkeiten der untersuchten Kugelschüttungen in Abhängigkeit von der Durchströmung

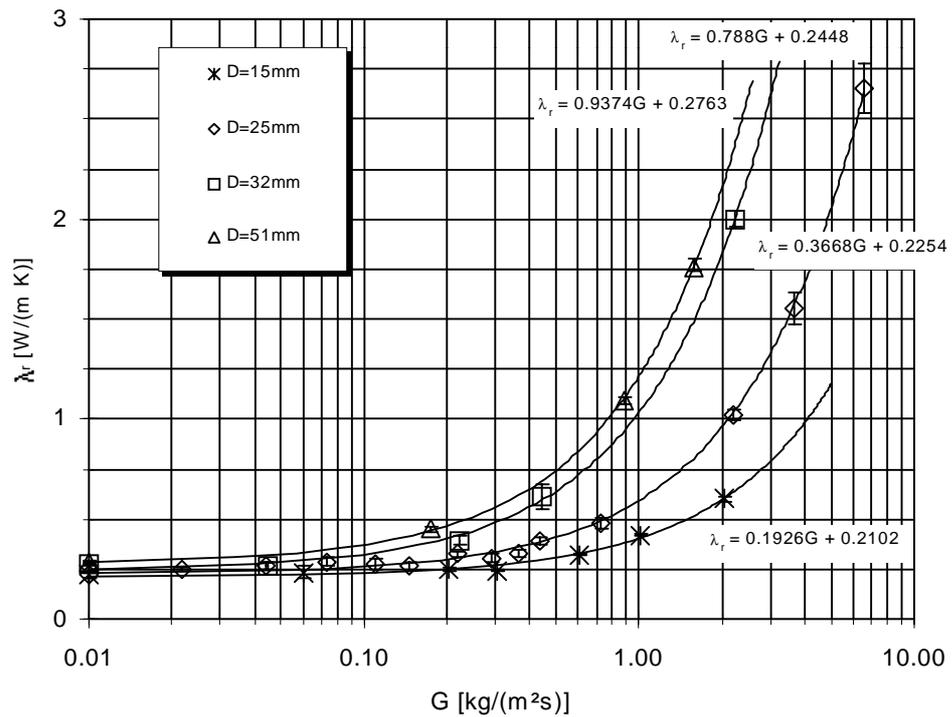


Bild 3.20 Radiale effektive Wärmeleitfähigkeiten der untersuchten Hohlzylinderschüttungen in Abhängigkeit von der Durchströmung

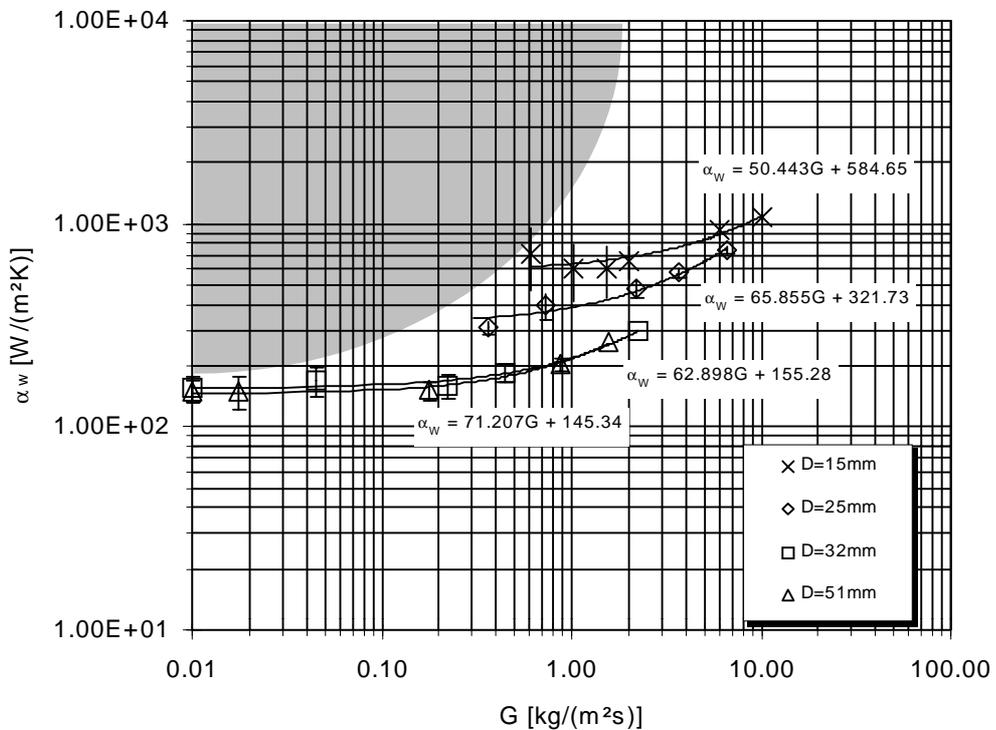


Bild 3.21 Wandwärmeübergangskoeffizient der untersuchten Kugelschüttungen in Abhängigkeit von der Durchströmung

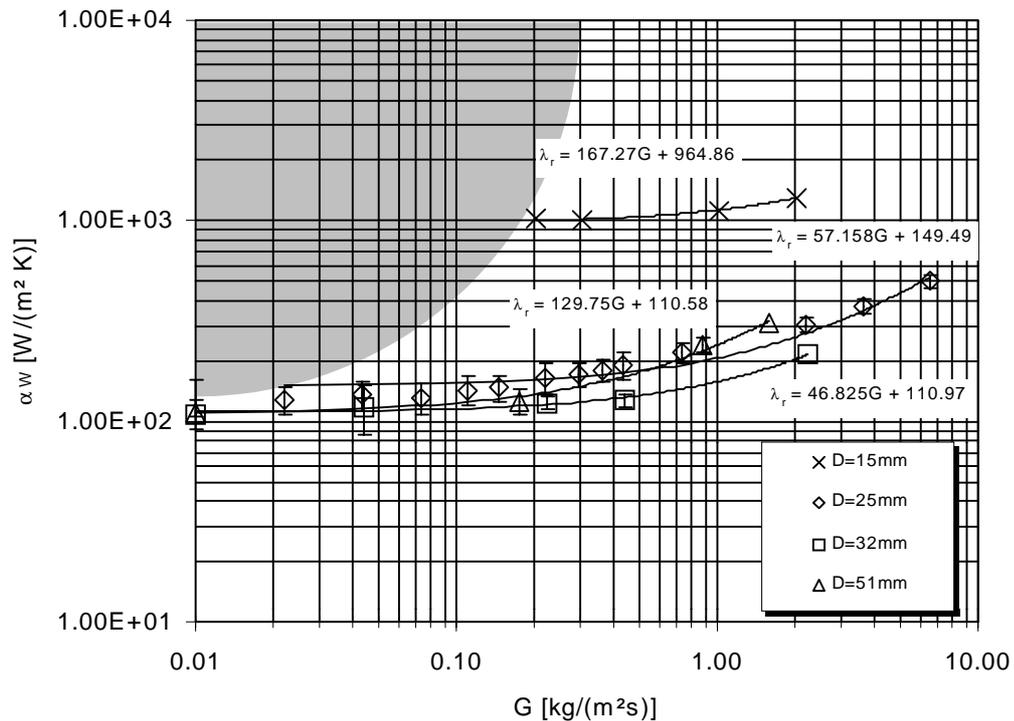


Bild 3.22 Wandwurmeubergangskoeffizienten der untersuchten Hohlzylinderschüttungen in Abhängigkeit von der Durchströmung

In den Bildern 3.19-3.22 sind für alle ermittelten Wurmetransportparameter die jeweiligen linearen Konfidenzbereiche (siehe Abschnitt 3.6.3.2) eingezeichnet. Tendenziell kann festgestellt werden, dass die Konfidenzbereiche von der Aussagekraft der jeweiligen Messung abhängig sind. Bei der Ermittlung der radialen Wurmeleitfahigkeiten werden die Parameter wegen des mit der Durchströmung zunehmenden anisotropen Charakters der Schüttung bei großen G unsicherer (siehe Abschnitt 4.1.3). Die Bestimmung der Wandwurmeubergangskoeffizienten ist hingegen bei kleineren Durchströmungen schwierig, da die zur Auswertung benötigten Temperaturdifferenzen an der Rohrwand nur kurz nach dem Eintritt in die Messtrecke auftreten, in der ersten Messebene jedoch schon nicht mehr identifiziert werden können. (siehe Abschnitt 4.3, Seite 84). Für Hohlzylinderschüttungen im Rohrdurchmesser $D = 15$ mm konnte praktisch kein Wandwiderstand in der ersten Messebene mehr identifiziert werden, die Zielfunktion wies in Abhängigkeit des Parameters α_w lediglich ein schwach ausgeprägtes Minimum aus. Die Angabe eines Vertrauensbereiches ist deshalb für diesen Fall nicht sinnvoll. Auf die Bedeutung des Wandwiderstandes bei kleinen Rohrdurchmessern wird ebenfalls in Abschnitt 4.3 eingegangen.

4. Ergebnisse

4.1 Veranschaulichung wesentlicher Versuchsergebnisse

Bereits aus den visualisierten Messdaten und unmittelbar aus ihnen bestimmbar Größen, wie radialen Temperaturdifferenzen bzw. Temperaturdifferenzen an der Rohrwand, können Aussagen zur Praktikabilität der in Abschnitt 3 konzipierten neuen Untersuchungs- und Auswertungsmethodik getroffen werden. Außerdem wird der Einfluss der variierten Versuchsparameter auf die Messergebnisse beurteilt. Es erfolgt deshalb eine Darstellung und Bewertung der wesentlichen experimentellen Befunde hinsichtlich

- des Informationsgehaltes der instationären Messungen und der Durchführbarkeit des separierten Versuchsansatzes zur Parameteridentifikation,
- des Einflusses der verwendeten unterschiedlichen Rohrrinnendurchmesser,
- der Abhängigkeit von der Durchströmung und ihrer Bedeutung für das heterogene Verhalten des Festbettes,
- der Verwendung von vermessenen Randbedingungen zur Vermeidung verfälschender Einflüsse der Versuchsapparatur,
- der Bedeutung der Partikelgestalt für das Wärmetransportverhalten durchströmter Festbetten.

4.1.1 Informationsgehalt der instationären Messungen bei separierten Versuchsbedingungen

Zunächst ist anhand der visualisierten Versuchsdaten zu überprüfen, ob der theoretisch erwartete höhere Informationsgehalt der instationären Versuchsdurchführung gegenüber der Auswertung stationärer Versuche tatsächlich experimentell verwirklicht werden konnte. Hier stellt sich zunächst die Frage, ob durch die instationäre Aufheizung für die Versuchsauswertung größere Temperaturdifferenzen über den Bettradius bzw. an der Rohrrinnenwand im Vergleich zum stationären Zustand erhalten werden. Insbesondere bei kleinen Durchströmungen, in der gasgefüllten ruhenden Schüttung bzw. im Vakuum treten im stationären Fall keine messbaren Temperaturdifferenzen im wandbeheizten Schüttungsrohr auf, so dass insbesondere für diese Versuche die Vorteile der instationären Versuchsdurchführung, die den stationären Zustand als endlichen Grenzwert beinhalten, deutlich werden müssen. Außerdem ist anhand der Messdaten zu prüfen, ob der in Abschnitt 3.4 skizzierte Ansatz praktikabel ist, durch eine separierte Versuchsdurchführung im Vakuum, in der gasgefüllten ruhenden Schüttung und in der unterschiedlich durchströmten Schüttung einen gezielten Zugriff auf die verschiedenen Wärmetransportmechanismen entsprechend der zugrundeliegenden Modellvorstellung zu ermöglichen.

In Bild 4.1 sind exemplarisch für eine Zylinderschüttung bei einem Rohrrinnendurchmesser $D = 51 \text{ mm}$ an der ersten Messebene bei $z = 90 \text{ mm}$ die zeitlichen Verläufe der gemessenen Gastemperaturen an den verschiedenen radialen Positionen im Festbett sowie der Wandinnentemperatur dargestellt. Dabei wird zwischen den Messungen im Vakuum, der gas-

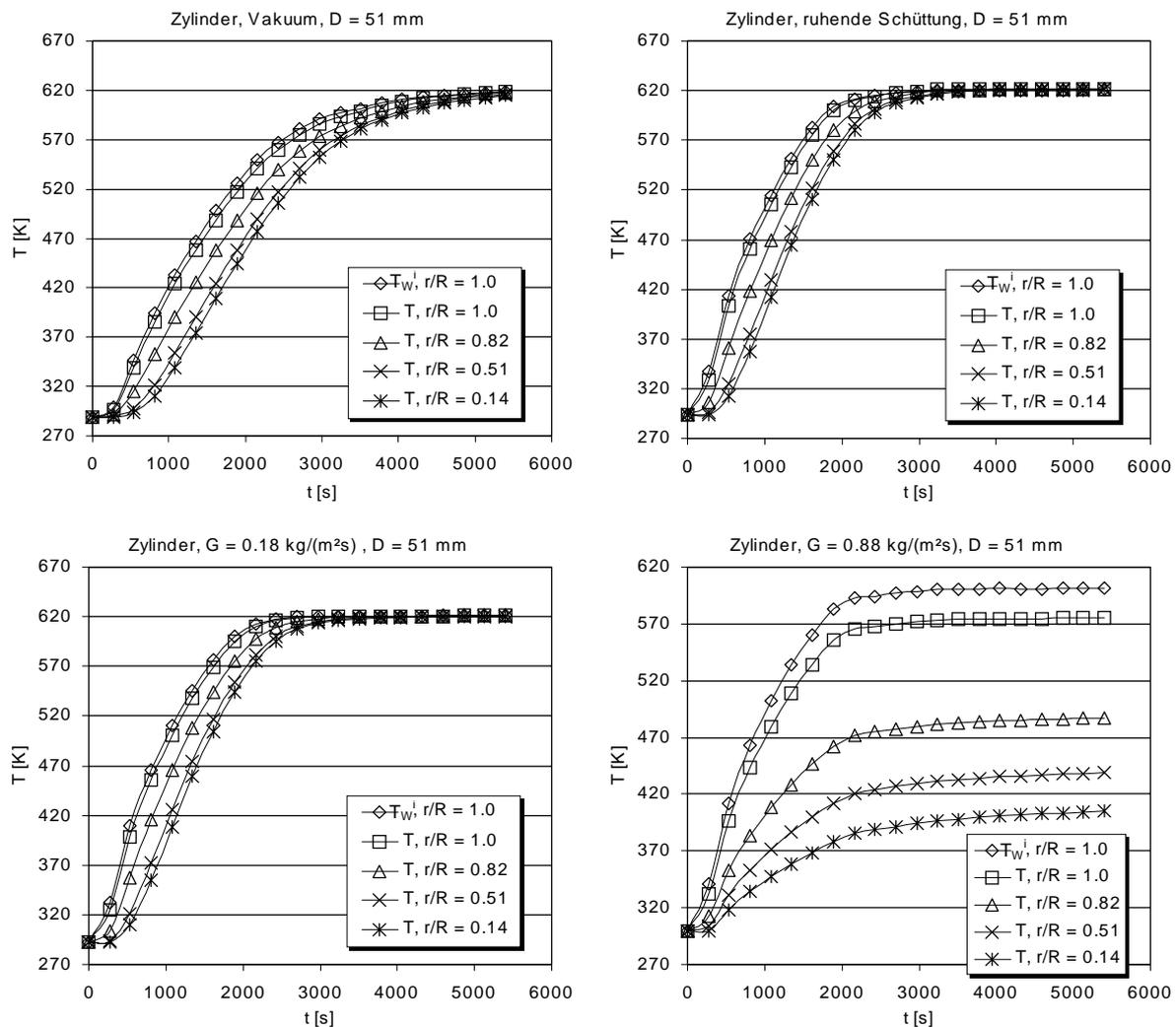


Bild 4.1 Messergebnisse aus instationären Aufheizversuchen bei verschiedenen Strömungszuständen an der axialen Position $z = 90$ mm

gefüllten ruhenden Schüttung und bei einer geringen sowie einer größeren Durchströmung unterschieden. Die Messergebnisse weisen aus, dass der theoretisch erwartete hohe Informationsgehalt des instationären Untersuchungskonzeptes in vollem Umfang bestätigt werden konnte. Bis zu einer Gasmassenstromdichte $G = 0.18 \text{ kg}/(\text{m}^2\text{s})$, das entspricht zum Vergleich Partikelreynoldszahlen von $Re = 45$ bei 300 K bzw. $Re = 76$ bei 650 K , können ausschließlich während des instationären Aufheizvorganges auswertbare Temperaturdifferenzen über den Radius der Schüttung bzw. Temperatursprünge an der Wand gemessen werden. Im stationären Grenzzustand verschwinden die radialen Temperaturdifferenzen und Wandtemperatursprünge vollständig, so dass diese experimentellen Daten für eine Bestimmung der Wärmetransportparameter des Festbettes letztlich ungeeignet sind. Bei größeren Durchströmungen $G = 0.88 \text{ kg}/(\text{m}^2\text{s})$, mit $Re = 224$ (300 K) bzw. $Re = 379$ (650 K) hingegen spielen die instationären Effekte kaum noch eine Rolle. Die konvektiv mit der Gasphasenströmung abgeführte Wärme ist dann so groß, dass eine vollständige Aufheizung des Gasstromes bei der gewählten Bettgeometrie nicht erfolgt, und damit bleibende Temperaturdifferenzen über den Bettradius bzw. an der Wand für die Auswertung zur Verfügung stehen.

Der Vergleich der Temperatur-Zeit-Verläufe der evakuierten Schüttung, der gasgefüllten ruhenden Schüttung und der verschieden durchströmten Schüttungen in Bild 4.1 zeigt, dass sich die verschiedenen Aufheizvorgänge sowohl qualitativ als auch quantitativ unterscheiden. Auf Grund dieser Unterschiede kann nach der in Abschnitt 3.4 dargestellten Methodik eine gezielte, separierte Bestimmung der einzelnen Transportanteile entsprechend der zugrundeliegenden Modellvorstellungen praktisch umgesetzt werden. So ist erkennbar, dass die Aufheizung unter Vakuumbedingungen gegenüber der Aufheizung der ruhenden, gasgefüllten Schüttung länger dauert, da der Transportbeitrag der Gasphase zur radialen Wärmeleitfähigkeit fehlt, und einzig Wärme auf Grund der Leitung durch die Partikelphase und theoretisch durch Strahlung im Festbett transportiert wird. Die Wärmekapazität des Gases kann im Fall der ruhenden Schüttung dabei gegenüber der Wärmekapazität der Partikel gut vernachlässigt werden. In Abschnitt 3.4 wurde bereits darauf hingewiesen, dass bei einer fehlenden Temperaturabhängigkeit der Transportparameter Strahlungseffekte offenbar keine Rolle spielen. Damit können die beiden Transportbeiträge für λ_r^{PS} mit und ohne Einfluss der Gasphase separat bestimmt und zur Modellierung herangezogen werden. Auf die unterschiedlichen Ergebnisse der Versuche in der gasgefüllten ruhenden Schüttung und den verschieden durchströmten Schüttungen wird in den folgenden Abschnitten eingegangen.

4.1.2 Einfluss des Rohrrinnendurchmessers

Da für die Schüttungen aus Hohlzylindern prinzipiell ein ähnliches Verhalten gefunden wurde, werden bei der Diskussion der experimentellen Ergebnisse unter dem Gesichtspunkt des Einflusses des Rohrrinnendurchmessers in diesem Abschnitt lediglich Kugelschüttungen betrachtet.

Zunächst soll untersucht werden, wie die zeitliche Entwicklung der Temperaturdifferenzen über den Radius der Schüttung bei den verwendeten Versuchsaufbauten mit verschiedenen Rohrrinnendurchmessern verläuft. Die gemessenen radialen Temperaturdifferenzen sind als in Abhängigkeit der Versuchszeit für unterschiedliche Durchströmungszustände für den jeweiligen Rohrdurchmesser in Bild 4.2 abgebildet. Dabei wird deutlich, dass auswertbare radiale Temperaturdifferenzen ΔT_r bei allen Rohrdurchmessern im Vakuum, im Fall der gasgefüllten ruhenden Schüttung und bei kleinen Durchströmungen nur bei der instationären Aufheizung beobachtet werden können. Die Gasmassenstromdichte, ab der die radialen Temperaturgradienten im wesentlichen durch den konvektiven Wärmetransport und weniger durch den instationären Aufheizvorgang beeinflusst werden, ist vom Rohrdurchmesser abhängig. Bei großen Rohrdurchmessern sind die instationären Effekte deutlicher zu beobachten, als bei kleinen Rohrdurchmessern. Dies liegt zum einen daran, dass die Gesamtmasse aller Partikel in der Schüttung bei großen Rohrdurchmessern höher ist, was wiederum eine größere Wärmeträgheit des Festbettes zur Folge hat. Weiterhin ist bei kleinen Rohrquerschnitten bei gleichen Gasmassenstromdichten die absolut aufzuheizende Gasmenge geringer, so dass die konvektiv aus der Schüttung ausgetragene Wärmemenge kleiner ist. Dadurch erfolgt bei kleinen Rohrdurchmessern eine schnellere Aufheizung des Gasstromes und die beobachteten radialen Temperaturdifferenzen in der Schüttung nehmen ab (vgl. hierzu auch Bild 4.11 in Abschnitt 4.2). Dieser Effekt ist weiterhin von der axialen Position abhängig. In Bild 4.2 sind die radialen Temperaturdifferenzen jeweils an der ersten axialen Messebene dargestellt. Auf Grund der schnelleren Aufheizung bei kleinen Rohrdurchmessern, und damit der kürzeren

Verweilzeit bis zum Erreichen einer weitgehend konstanten Endtemperatur, wurde die erste Messebene bei diesen Rohrdurchmessern näher an den Beginn der Messtrecke gelegt, um auswertbare radiale Temperaturdifferenzen zu erhalten. Hier zeigt sich ein Vorteil des modularen Aufbaus des Versuchsreaktors, da eine weitgehend freie Positionierung der Messebenen an unterschiedlichen axialen Positionen im Reaktor möglich ist. Diese Vorgehensweise erreicht ihre Grenzen beim kleinsten verwendeten Rohrdurchmesser $D = 15 \text{ mm}$ mit der Anordnung der ersten Messebene bei $z = 30 \text{ mm}$, d.h. lediglich 3-4 Partikellagen hinter dem Beginn der Messtrecke.

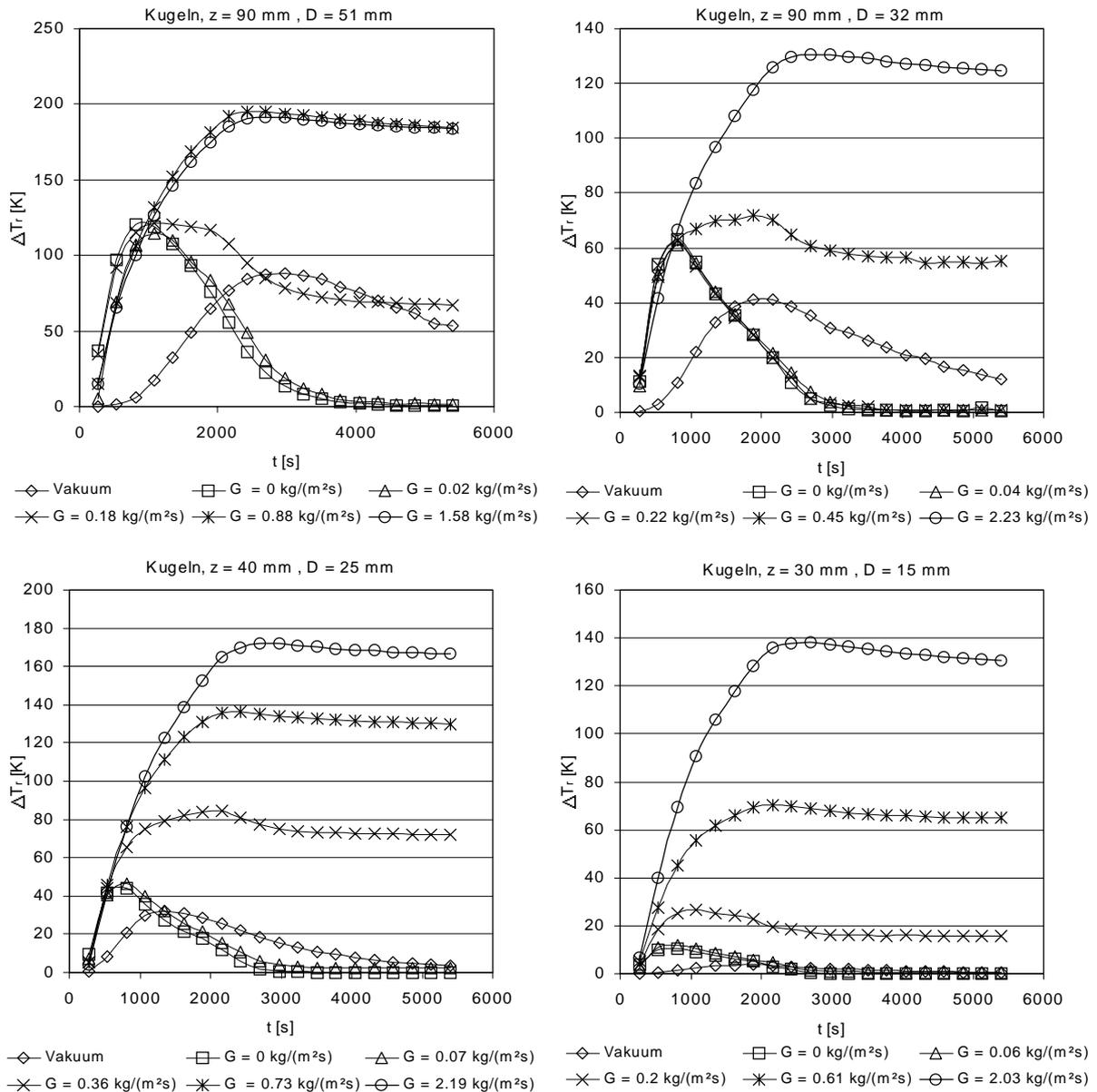


Bild 4.2 Zeitlicher Verlauf gemessener Temperaturdifferenzen über den Radius des Festbettes für verschieden durchströmte Kugelschüttungen bei den verwendeten Rohrdurchmessern

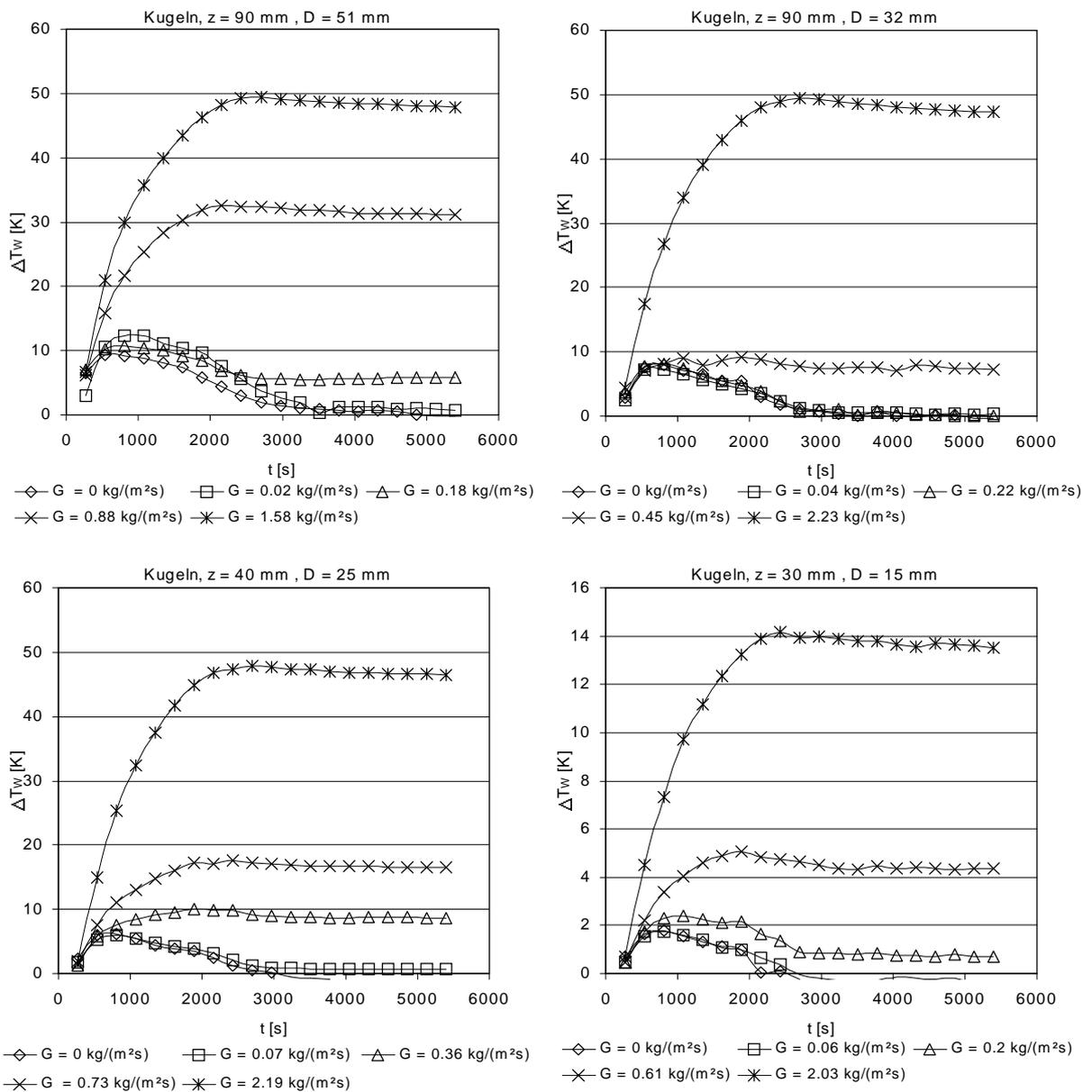


Bild 4.3 Zeitlicher Verlauf gemessener Temperaturdifferenzen an der Rohrinnenwand für verschieden durchströmte Kugelschüttungen bei den verwendeten Rohrdurchmessern

Bild 4.3 zeigt die unterschiedlichen zeitlichen Verläufe der Temperatursprünge an der Rohrinnenwand bei verschiedenen Rohrdurchmessern und Durchströmungen. Diese Größe ist im Fall der evakuierten Schüttung bedeutungslos, da keine Gasphase vorhanden ist.

Der physikalische Hintergrund des sogenannten Kontaktwiderstandes α_{w0} der auf der Beobachtung von Temperaturdifferenzen an der Wand nichtdurchströmter Schüttungen beruht, ist umstritten [102, 112]. In diesem Fall kann keine unvermischte Unterschicht als Transportwiderstand für den konvektiven Wärmeübergang angenommen werden. Der bei den eigenen Messungen auch bei nicht- oder schwachdurchströmten Schüttungen beobachtete Temperatursprung an der Rohrinnenwand, lässt sich nach MARTIN [68] mit der sich an der Phasen-

grenze Schüttung-Wand ändernden radialen Leitfähigkeit erklären. Die Gastemperatur in unmittelbarer Wandnähe folgt der Wandtemperatur verzögert, da sie durch die im Falle eines instationären Aufheizvorganges (oder einer endothermen chemischen Reaktion) kältere Partikelphase, die mit einem endlichen Wärmetransportwiderstand an die diabate Wand angekoppelt ist, ebenfalls beeinflusst wird.

Auch wenn im Fall des ruhenden, nichtdurchströmten Festbettes bzw. bei geringen Gasmassenströmen Temperatursprünge an der Wand beobachtet werden können, so ist aus Bild 4.3 ersichtlich, dass ausgeprägte Wandsprünge auf Grund der vorangegangenen Überlegungen zum Wandwiderstand vor allem bei größeren Durchströmungen wegen der Existenz einer unvermischten Unterschicht identifiziert werden können. Bei den kleineren Rohrdurchmessern $D = 25 \text{ mm}$ und $D = 15 \text{ mm}$ nehmen auch bei größeren Gasmassenstromdichten die Temperatursprünge an der Rohrwand deutlich ab, und können dann nur noch in der Eintrittsmessebene ausgeprägt beobachtet werden. Eine Begründung hierfür ist die generell schnellere Aufheizung des Festbettes bzw. des Gases durch das größere Verhältnis von Wand(wärmeübertragungs)innenfläche zu Schüttungsvolumen und den kleineren absoluten Gasmassenströmen auch bei großen Gasmassenstromdichten. Eine weitere Begründung im Fall des Rohrdurchmessers $D = 15 \text{ mm}$ ist die Tatsache, dass wie in Bild 3.7 ersichtlich, jedes Partikel Wandkontakt hat und deshalb die gesamte Schüttung thermisch direkt an die Wand angekoppelt ist. Auf diese Aspekte soll in Abschnitt 4.2 näher eingegangen werden.

4.1.3 Durchströmung und anisotropes Verhalten

Der Unterschied zwischen der idealisierten, rotationssymmetrischen, isotropen zweidimensionalen Betrachtungsweise des durchströmten Festbettes und der gemessenen Realität zeigt sich darin, dass die Zustandsgröße Temperatur tatsächlich örtlich nicht streng kontinuierlich verteilt ist, sondern gewissen stochastischen Schwankungen unterliegt. Dieses Verhalten ist charakteristisch für eine heterogene Zufallsschüttung. Auf Grund der real von der quasihomogenen Modellvorstellung abweichenden ungleichmäßigen Dispersion beider Phasen im Reaktorvolumen und der dadurch begründeten Existenz eines chaotischen Strömungsfeldes [91-93] werden bei Messungen an theoretisch vergleichbaren Positionen Temperaturen ermittelt, die um die mittlere quasihomogene Temperatur streuen. Es ist zu erwarten, dass dieses anisotrope Verhalten der Zufallsschüttung bei größeren Gasmassenströmen ausgeprägter als bei kleinen ist. Die Phasenverteilung wird durch die Porosität ε der Schüttung gekennzeichnet. Da die Porosität, wie in Bild 3.16 gezeigt, vom Rohrdurchmesser und den verwendeten Partikeln abhängig ist, können diese Größen ebenfalls einen Einfluss auf die Größenordnung der im Experiment beobachteten Abweichungen vom idealen quasihomogenen Verhalten haben. In den Bildern 4.4 und 4.5 sind die gemessenen radial verteilten Temperaturen in einer Messebene für den kleinsten und den größten verwendeten Rohrdurchmesser zu verschiedenen Zeiten sowie für Kugel- und Hohlzylinderschüttungen bei einer kleinen und einer großen Durchströmung dargestellt. Die ausgezeichneten Kurven sind Ausgleichskurven durch die arithmetisch gemittelten Temperaturen an verschiedenen Umfangspositionen an gleichen radialen Koordinaten, wie sie auch für die Parameterschätzung im quasihomogenen Modell verwendet werden.

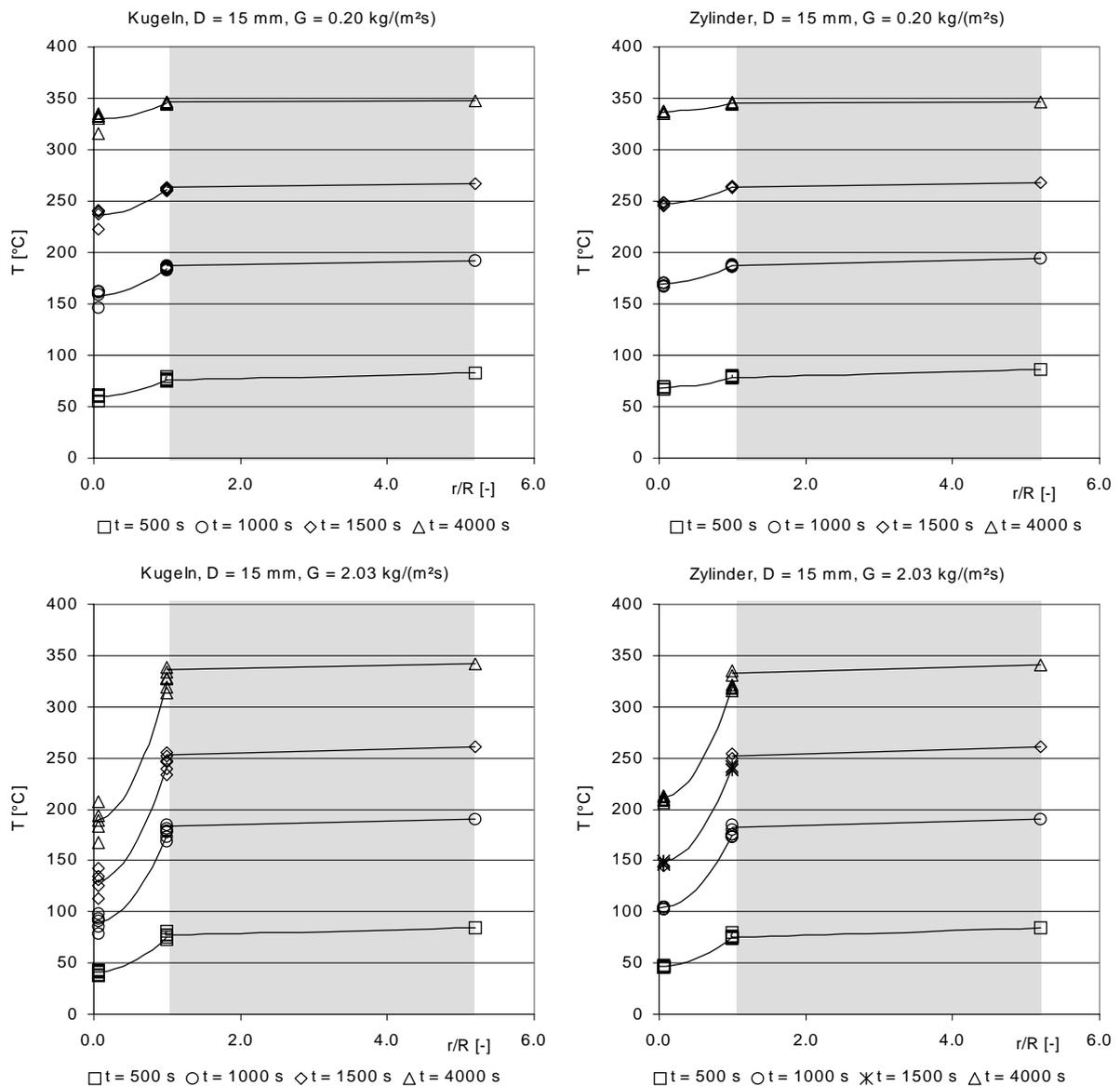


Bild 4.4 Zeitliche Entwicklung der radialen Profile bei verschiedenen Durchströmungen und Streuung der Messdaten an verschiedenen Umfangspositionen an der axialen Position $z = 30$ mm für den untersuchten Rohrdurchmesser 15 mm für Kugel- und Zylinderschüttungen, - Rohrwand

Den Abbildungen kann entnommen werden, dass die Streuung der Messdaten an einer axialen Ortsposition und damit der anisotrope Charakter der Zufallsschüttung deutlich von der Durchströmung abhängt. Wie erwartet, ist dieses Verhalten bei großen Durchströmungen stärker ausgeprägt, als bei kleinen. Die bisher weit verbreitete Annahme, dass das Wärmetransportverhalten stärker durchströmter Schüttungen wirklickeitsgetreuer beobachtet werden kann, als im Fall schwacher Durchströmung [82-86], ist vor dem Hintergrund dieses Befundes kritisch zu werten. Ein Einfluss des Rohrrinnendurchmessers auf die Streuung der Messdaten an vergleichbaren Messorten kann ebenfalls festgestellt werden. Bei übereinstimmenden Gasmassenströmen tritt die Streuung beim dargestellten Rohrdurchmesser $D = 51$ mm stärker als beim Rohrdurchmesser $D = 15$ mm auf.

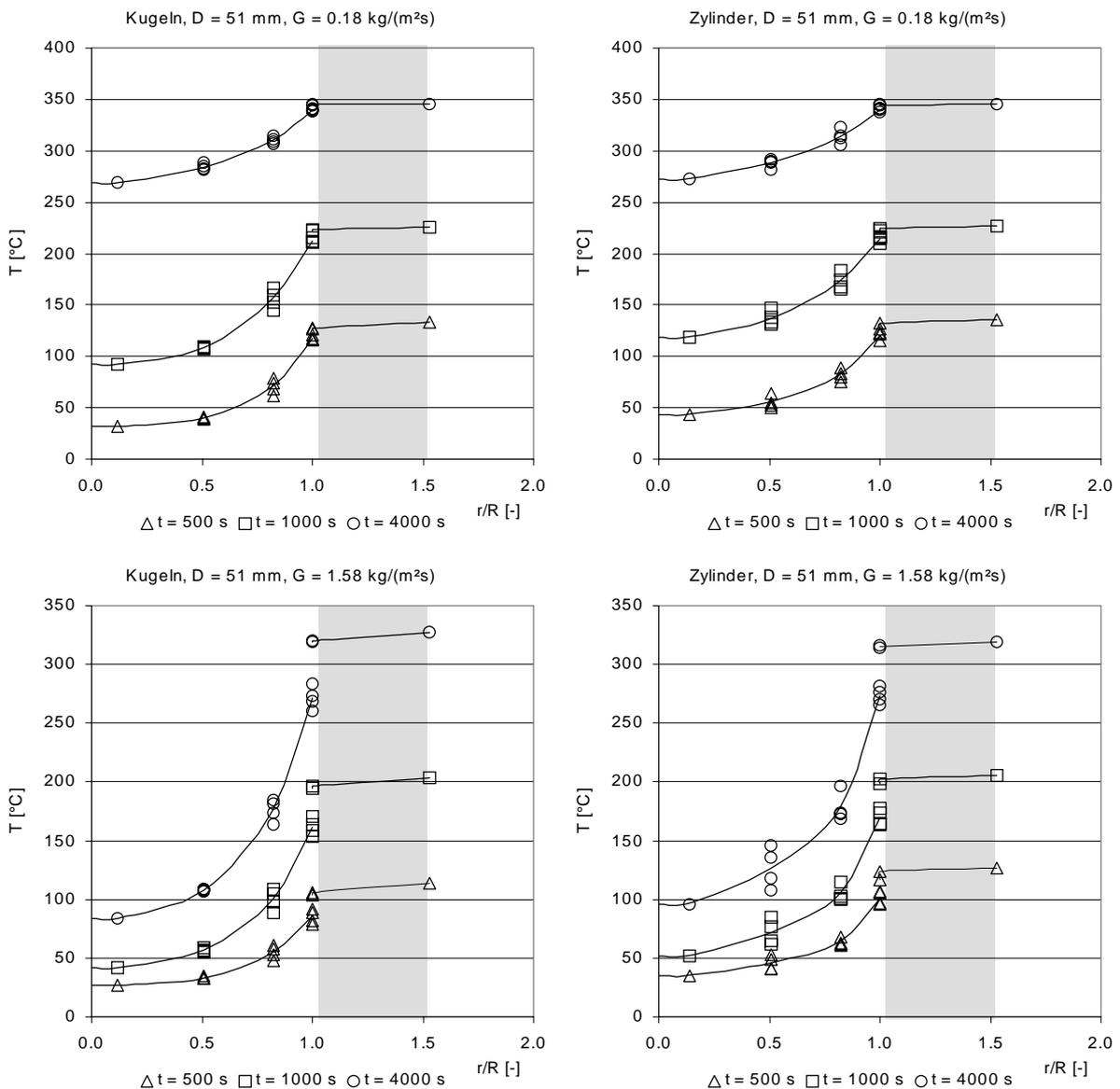


Bild 4.5 Zeitliche Entwicklung der radialen Profile bei verschiedenen Durchströmungen und Streuung der Messdaten an verschiedenen Umfangspositionen an der axialen Position $z = 90 \text{ mm}$ für den untersuchten Rohrdurchmesser 51 mm für Kugel- und Zylinderschüttungen, - Rohrwand

Ein signifikanter Zusammenhang zwischen der Partikelgestalt und dem anisotropen Verhalten der Schüttung ist kaum vorhanden. Tendenziell ist jedoch festzustellen, dass beim kleinen Rohrdurchmesser $D = 15 \text{ mm}$ die Streuung der Messdaten sowohl bei der Gasmassendichte $G = 0.20 \text{ kg/(m}^2\text{s)}$ als auch bei $G = 2.03 \text{ kg/(m}^2\text{s)}$ für Kugelschüttungen größer als für Hohlzylinderschüttungen ausfällt. Auf Grund der guten wärmetechnischen Ankopplung des wandnahen Schüttungsbereiches an die temperierte Rohrwand und der nur gering ausgeprägten Quervermischung (siehe hierzu auch Abschnitt 4.1.3) treten beim Rohrdurchmesser $D = 15 \text{ mm}$ die größeren Schwankungen im Zentrum der Schüttung auf. Dies gilt insbesondere für Kugelschüttungen, da hier lediglich eine Umströmung des Partikelkörpers erfolgt, während bei Hohlzylinderschüttungen durch die Ausbildung radialer Strömungskanäle

(Bild 3.7) eine bessere radiale Durchmischung stattfindet. Für die untersuchten Kugel- und Hohlzylinderschüttungen im Rohrdurchmesser $D = 51 \text{ mm}$ sind hingegen keine eindeutigen Abhängigkeiten feststellbar.

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass die beobachteten durch den anisotropen Charakter des Festbettes verursachten Schwankungen der Temperaturen an den axialen Ortspositionen stark ausgeprägt sind. Offenbar durch *axiale* Kanalbildung mit einer entsprechenden Strömungsungleichverteilung werden Temperaturschwankungen an gleichen radialen Positionen in einer Messebene verursacht, deren Größenordnung unabhängig von der radialen Position selbst ist. Dem anisotropen Charakter des Festbettes kann demzufolge auch durch Einrechnung einer *radialen* Strömungsungleichverteilung (siehe Abschnitt 2.2.2.1) nicht ausreichend Rechnung getragen werden, da bei diesen Ansätzen die angesprochenen *axialen* Kanalisierungen unberücksichtigt bleiben.

4.1.4 Vermessene Temperaturprofile an den Grenzen der Schüttung

In Abschnitt 3.5.3.2 wurden eine Reihe von konstruktiven Maßnahmen bei der Konzeption der Versuchsanlage zur Vermeidung von Messwertverfälschungen vorgestellt. Tatsächlich kann jedoch a priori nicht sicher von einem vollständig auslegungskonformen idealisierten Verhalten des Versuchsreaktors, frei von verfälschenden Einflüssen, ausgegangen werden. Ein wesentlicher Ansatz des eigenen Untersuchungskonzeptes besteht deshalb wie dargelegt darin, die Randbedingungen an den Grenzen der Schüttung durch real vermessene orts- und zeitabhängige Temperaturprofile zu approximieren. In Bild 4.6 ist der zeitliche Verlauf des Eintrittsprofils des einströmenden Gases am Beginn der Messtrecke für eine ausgewählte Messung dargestellt.

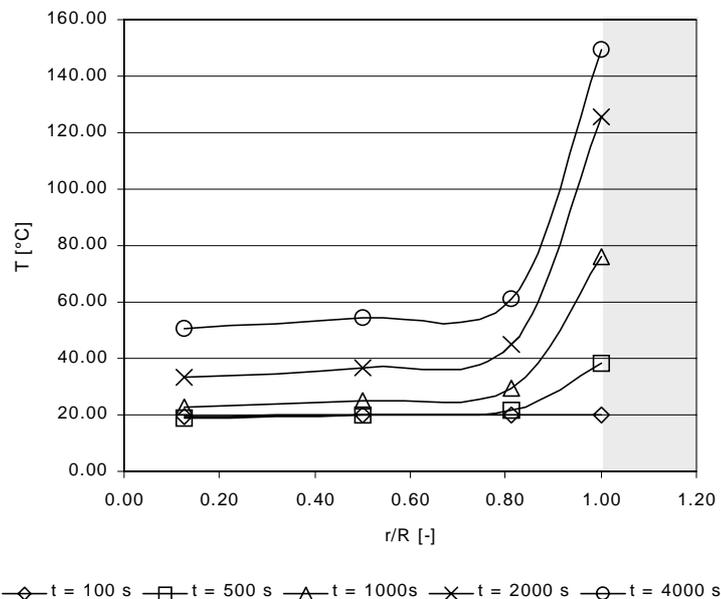


Bild 4.6 Zeitliche Entwicklung des vermessenen Eintrittsprofils am Beginn der Messtrecke für eine untersuchte Hohlzylinderschüttung, $D = 32 \text{ mm}$, $G = 2.23 \text{ kg}/(\text{m}^2\text{s})$

Von einem idealen konstanten Eintrittsprofil bei Umgebungsbedingungen (Temperatur des Luftstromes aus dem Labordruckluftnetz) kann trotz der in 3.5.3.2. beschriebenen konstruktiven Maßnahmen keinesfalls ausgegangen werden. Der eintretende Luftstrom wird bereits vor dem Beginn der Messtrecke im wandnahen Bereich aufgeheizt, und es bildet sich ein zeitabhängiges radiales Einlaufprofil aus. Die Berücksichtigung dieses vermessenen Temperaturprofils $T^Z(r,t)$ bei $z = 0$ ist deshalb für eine verfälschungsminimierte Auswertung der Messdaten unbedingt erforderlich. Der bekannten Argumentation von WESTERTERP [134] zur Bedeutung realer Eintrittsprofile am Beginn einer Messtrecke für eine verfälschungsarme Versuchsauswertung kann auf Grund der eigenen Datenbasis uneingeschränkt gefolgt werden.

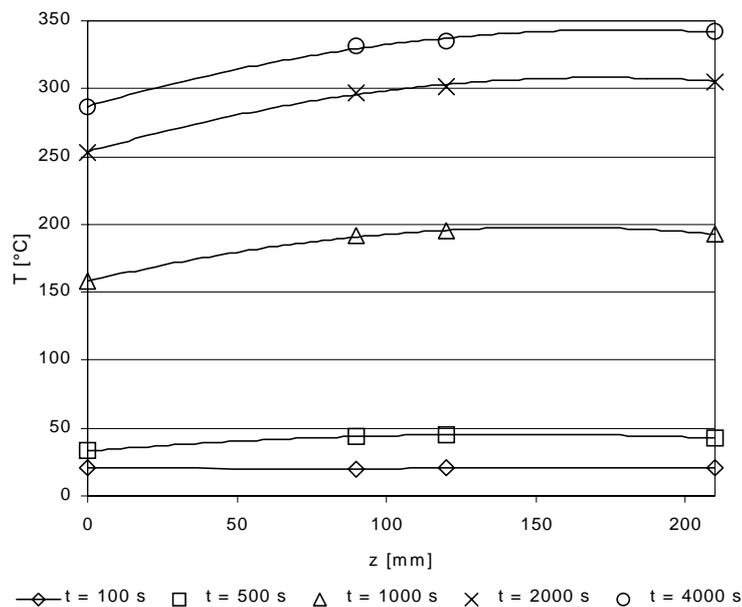


Bild 4.7 Zeitliche Entwicklung des vermessenen axialen Profils der Wandinnentemperatur für eine untersuchte Hohlzylinderschüttung, $D = 32 \text{ mm}$, $G = 2.23 \text{ kg}/(\text{m}^2\text{s})$

In Bild 4.7 wird deutlich, dass die Annahme einer konstanten Wandinnentemperatur auch bei dem verwendeten Wandmaterial mit sehr guten Wärmeleiteigenschaften und der mit einem großen Wärmeträgerstrom durchgeführten Temperierung der Rohrrinnenwand selbst im stationären Zustand ($t = 4000 \text{ s}$) nicht gerechtfertigt ist. Durch eine gleichmäßige, längenunabhängige Temperierung mit einem Wärmeträger kann eine weitgehend von der axialen Position unabhängige Außentemperatur der gut leitenden Wand bei kleineren Rohrdurchmessern nicht aber eine konstante Wandinnentemperatur realisiert werden. Die Verwendung eines vermessenen, zeitabhängigen axialen Profils der Wandinnentemperatur bei der Auswertung der Versuchsdaten ist also genau wie die Approximation der Einlaufbedingungen von unbedingter Notwendigkeit, um Verfälschungen zu vermeiden, wie sie bei der bisher praktizierten Verwendung idealisierter Randbedingungen entstehen würden.

4.1.5 Einfluss der Partikelgestalt auf die Wärmeübertragungseigenschaften durchströmter Schüttungen

Die Produktivität heterogen-gaskatalytischer Rohrreaktoren wird ständig gesteigert. Das erfolgt im wesentlichen durch Katalysatorverbesserungen. Ein wichtiges Element ist dabei häufig der Austausch von kugelförmigen Vollkatalysatorpartikeln gegen Hohlzylinderkatalysatoren. Dieser Austausch ist nicht nur mit einer vorteilhaften Verringerung des Druckverlustes (vergrößertes ϵ), sondern auch mit einer häufig nicht bekannten Beeinflussung der Wärmetransporteigenschaften des entsprechenden Festbettes verbunden. Mit den hier durchgeführten Untersuchungen, lassen sich diesbezügliche Fragestellungen nun beantworten.

Für eine dementsprechende Charakterisierung der beiden in dieser Arbeit untersuchten Partikelformen Kugeln und Hohlzylinder wurde dazu das Konzept des Gesamtwärmeübergangskoeffizienten verwendet. Das Wärmeübertragungsproblem lässt sich damit auf folgende einfache Beziehung reduzieren.

$$\dot{Q} = \alpha_{ges} \cdot A \cdot \Delta T_m \quad (4.1)$$

Als Wärmeübertragungsfläche A wird die Rohrrinnenwandfläche definiert. In der Literatur sind eine Reihe von Vorschlägen zur Ermittlung des Gesamtwärmeübergangskoeffizienten aus den Parametern des quasihomogenen, zweidimensionalen Modells bekannt geworden [z.B. 4, 67, 82]. Im folgenden soll jedoch die Charakterisierung der Wärmeübertragungseigenschaften der untersuchten Partikelgestalten auf der Basis von Gesamtwärmeübergangskoeffizienten erfolgen, die direkt aus den gemessenen Temperaturfeldern in der Schüttung im stationären Zustand ermittelt wurden. Bei den so ausgewerteten Versuchen erfolgte unter sonst gleichen Bedingungen (Rohrinnendurchmesser $D = 51, 32, 25, 15 \text{ mm}$; kleine und große Durchströmung) nur eine Variation der Partikelgestalt, so dass unabhängig von weiteren Modellannahmen eine sichere Bewertung des Einflusses der Partikelgestalt durchführbar war. Das axiale Wandtemperaturprofil wurde im stationären Zustand durch eine kubische Spline Interpolation abgebildet. Als charakteristische Gastemperatur an der jeweiligen axialen Koordinate konnte aus den vermessenen radialen Temperaturprofilen eine kalorisch gemittelte Temperatur (sog. Mixing cup temperature) bestimmt werden.

$$\bar{T}|_z = \frac{2}{R^2} \int_0^R T(r)|_z \cdot r \cdot dr \quad (4.2)$$

Die axialen Verläufe der so bestimmten mittleren Gastemperaturen wurden ebenfalls durch eine kubische Spline Interpolation approximiert. Damit ist das Triebkraftintegral über der Wärmeübertragungsfläche numerisch auswertbar.

$$\Delta T_m = \frac{1}{A} \int_A [T_w^I(z) - \bar{T}(z)] dA \quad (4.3)$$

Der gesamte übertragene Wärmestrom kann aus einer einfachen Enthalpiebilanz bestimmt werden.

$$\dot{Q} = \dot{m} \cdot c_p^G \cdot [\bar{T}(z=L) - \bar{T}(z=0)] \quad (4.4)$$

Damit sind alle Größen in Gl. 4.1 bekannt, so dass nach Umstellung die Gesamtwärmeübergangskoeffizienten ermittelt werden können. In Bild 4.8 sind die so berechneten Gesamtwärmeübergangskoeffizienten für verschiedene Untersuchungsbedingungen aufgetragen. Es ist erkennbar, dass keine generelle Aussage zum Einfluss der Partikelgestalt auf das Wärmeübertragungsverhalten einer durchströmten Schüttschicht möglich ist, und demzufolge diese Fragestellung beim Praktiker zu großen Unsicherheiten führte.

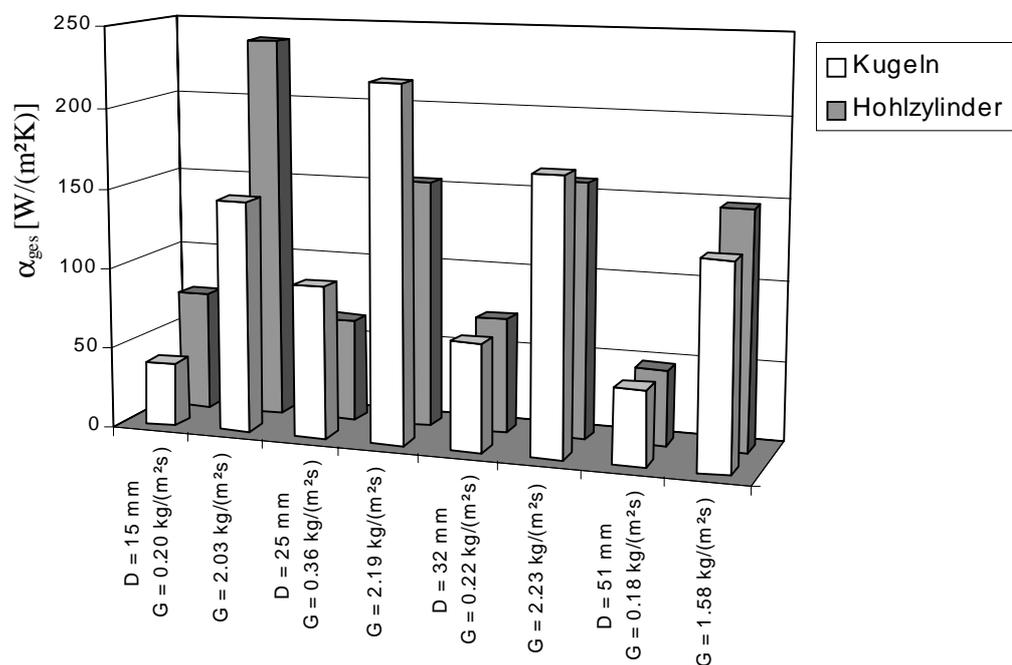


Bild 4.8 Für unterschiedliche Untersuchungsbedingungen bestimmte Gesamtwärmeübergangskoeffizienten bei Kugel- und Hohlzylinderschüttungen

Es ist festzustellen, dass in Abhängigkeit der konkreten Bedingungen hinsichtlich der Durchströmungs- und der durch das D/d Verhältnis charakterisierten geometrischen Verhältnisse die Wärmeübertragungsfähigkeit des Festbettes durch die Wahl einer konkreten Partikelgestalt beeinflusst werden kann. Bei Kugelschüttungen wird unabhängig von der Durchströmung im Bereich $D/d = 3 \dots 4$ ein globales Maximum des Gesamtwärmeübergangskoeffizienten beobachtet (Bild 4.9). Bei Zylinderschüttungen tritt dieses Maximum lokal im gleichen Bereich in geringer Größenordnung ebenfalls unabhängig vom Strömungszustand auf. Zylinderschüttungen zeichnen sich generell durch eine tendenziell zunehmende Wärmeübertragungsfähigkeit bei abnehmendem D/d Verhältnis insbesondere im stark durchströmten Fall aus. Eine Begründung hierfür kann die bei kleinen Rohrdurchmessern und großen Durchströmungen beobachtete bessere Quervermischung über den Rohrradius sein.

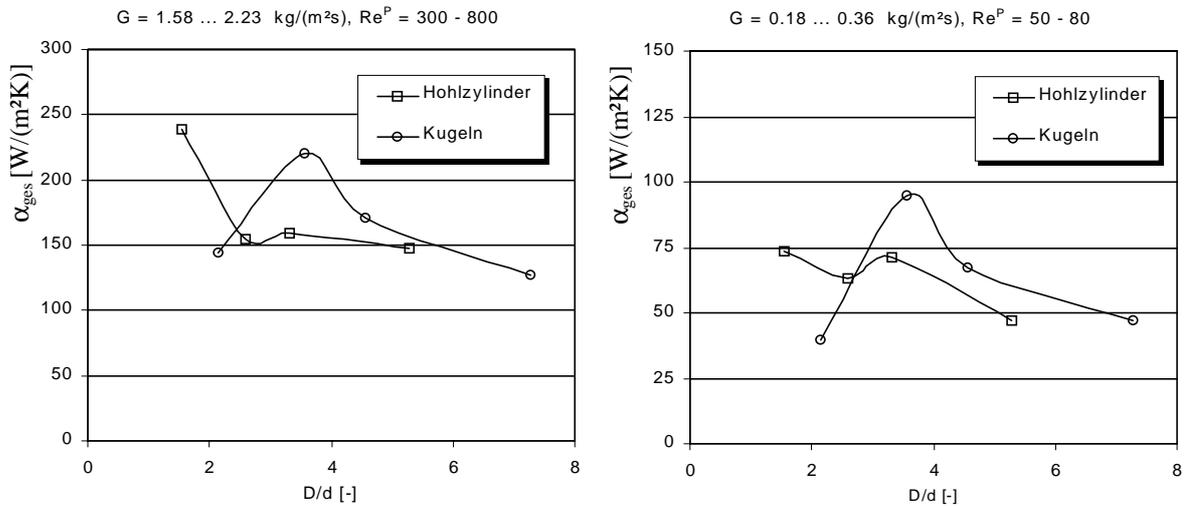


Bild 4.9 Abhängigkeit des Gesamtwärmeübergangskoeffizienten vom D/d-Verhältnis bei stark und schwach durchströmten Hohlzylinder- und Kugelschüttungen

4.2 Nachweis der Adäquatheit des Wandwärmeübergangsmodells

Vor dem Hintergrund der in der Literatur diskutierten Fragestellung, welche Randbedingung an der Begrenzung des Festbettes durch die Rohrwand gültig ist, kann auf Grund der im Rahmen dieser Arbeit gewonnenen Messdaten die Adäquatheit des klassischen α_w -Ansatzes für einen weiten Gültigkeitsbereich abgeleitet werden. Für die Beschreibung des Wärmeübergangs zwischen einem Fluid und einer festen Wand ist das von NEWTON (1643-1727) vorgeschlagene Konzept des Wandübergangskoeffizienten ein für zahllose Anwendungsfälle in der Wärmeübertragung mehrheitlich akzeptiertes Grundgesetz.

$$\dot{q} = \alpha_w \cdot (T_w - T) \quad (4.5)$$

Die Größe α_w soll dabei eine den Widerstand der Wärmeübertragung von und zur Wand beschreibende Größe sein, die „alle Einflüssen der Eigenschaften und des Bewegungszustandes der Flüssigkeit zusammenfasst“¹. Mit der Begründung der Grenzschichttheorie durch PRANDTL im Jahre 1904 wurde die α_w -Zahl für den Fall eines strömenden Fluids anschaulich mit der dann existierenden dünnen unvermischten Unterschicht verknüpft [9].

$$\alpha_w = \frac{\lambda}{\delta} \quad (4.6)$$

¹ Zitat aus [96] S. 371

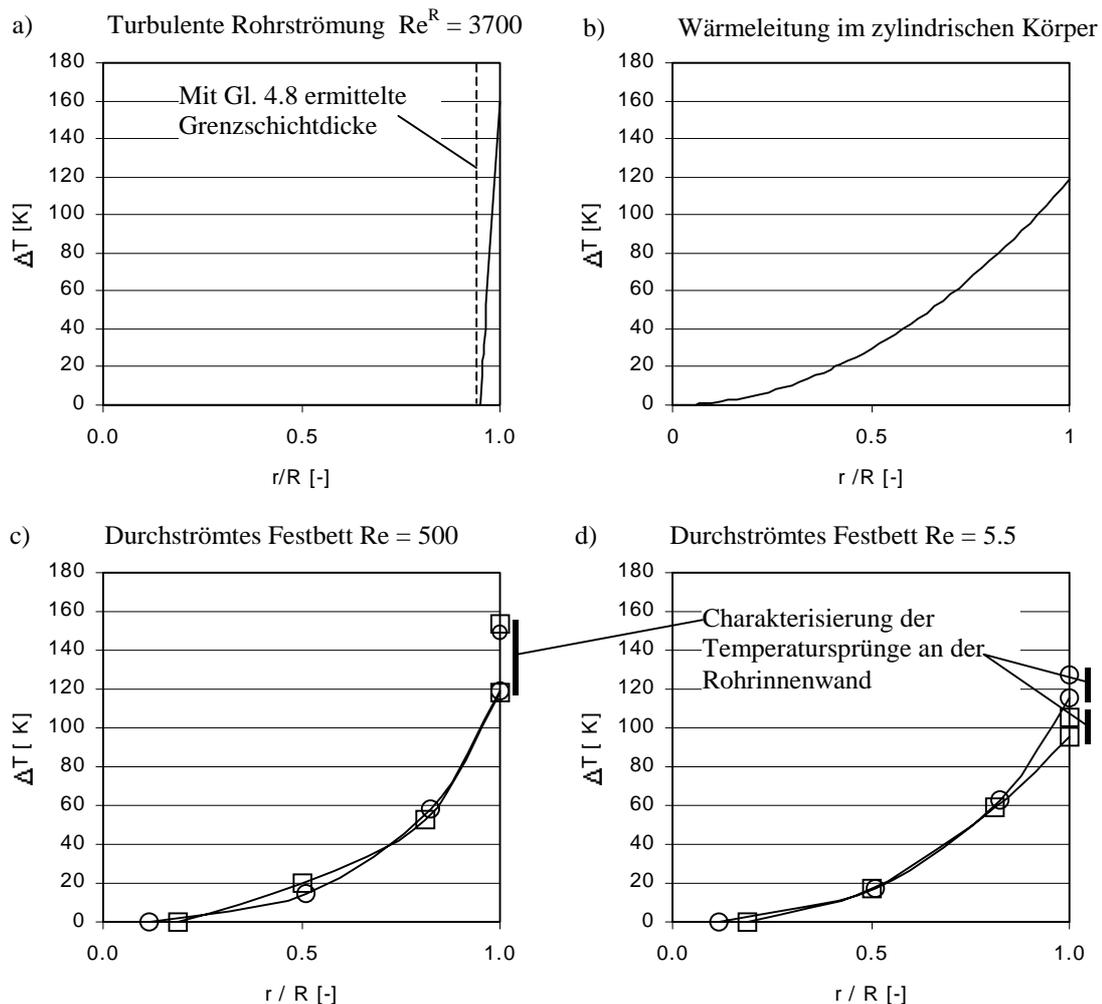


Bild 4.10 Vergleich der gemessenen Temperaturprofile im durchströmten Festbett im schwach und stark durchströmten Fall mit den Verhältnissen beim Wärmeübergang im turbulent durchströmten Rohr bzw. der Wärmeleitung durch einen zylindrischen Festkörper. \square - Hohlzylinderschüttung, \circ - Kugelschüttung

Zur Beschreibung der Wärmeleitung in einem Festkörper wird das 1822 von FOURIER angegebene Grundgesetz verwendet [9].

$$\dot{q} = -\lambda \cdot \frac{\partial T}{\partial x} \quad (4.7)$$

Die Wärmetransporteigenschaften durchströmter Festbetten werden durch Beiträge beider Phasen bestimmt. Bei einem Einphasenmodell kann aber nur eine einheitliche Behandlung auch im Hinblick auf die Randbedingung zwischen dem quasihomogen angesehenen zweiphasigen System und der Rohrwand erfolgen, d.h. man muss entweder eine eher dem ausschließlichen Gasphasenverhalten entsprechende Modellierung mit einem Wandwärmeübergangskoeffizienten oder eine dem Feststoff gemäße Modellierung mit einem Leitfähigkeitsansatz, der von einer Temperaturidentität ausgeht, vornehmen [3].

Im stark durchströmten Festbett dominiert der konvektive Beitrag zum Wärmetransport, die Verwendung eines Wandwärmeübergangskoeffizienten ist in diesem Fall unstrittig, was selbst

von den Kritikern des α_w - Konzeptes bestätigt wird [102, 107]. Die Gültigkeit eines Leitfähigkeitsansatzes mit einer Temperaturidentität an der Grenze zwischen Festbett und Wand kann daher zunächst nur bei kleinen Durchströmungen bzw. beim ruhenden Gas gegeben sein. Um den bei höheren Durchströmungen beobachteten größeren Wärmetransportwiderstand in Wandnähe beschreiben zu können, wurden deshalb radiusabhängige Leitfähigkeitsansätze entwickelt. Ein neuer Vorschlag hierzu wurde kürzlich publiziert [107-109]. Die Entscheidung darüber, welche Randbedingung an der Grenze des Festbettes zur Wand zutreffend ist, lässt sich also darauf reduzieren, bei welcher Durchströmung das real beobachtete Verhalten des Festbettes eher durch die Eigenschaften der Gas- oder der Feststoffphase geprägt ist.

Wie bereits in Abschnitt 4.1.1 dargelegt, konnten Temperatursprünge an der beheizten Rohrinne wand bei allen Strömungszuständen und Untersuchungsbedingungen identifiziert werden. Die Bilder 4.10 c) und 4.10 d) zeigen, dass sowohl bei großen als auch bei kleinen Durchströmungen Temperatursprünge an der Wand auftreten und damit die Anwendung des α_w - Konzeptes gerechtfertigt ist. Zum Vergleich sind in Bild 4.10 a) die Verhältnisse beim Wärmeübergang an einem turbulent durchströmten Rohr und in Bild 4.10 b) der Temperaturverlauf bei der Wärmeleitung durch einen zylindrischen Festkörper dargestellt. Die Grenzschichtdicke in Bild 4.10 a) war aus der anschaulichen Bedeutung der Nusseltzahl als Verhältnis zwischen charakteristischer Länge (Rohrdurchmesser) und Dicke der Grenzschicht bestimmbar. Die Berechnung der Nusseltzahl erfolgte dabei mit einem Ansatz aus [130] für den Strömungszustand ermittelt ($Re^R = 3700$), für den die Messergebnisse in Bild 4.10 c) dargestellt sind.

$$Nu = 0.021 \cdot Re^{R^{0.8}} \cdot Pr^{0.43} \quad (4.8)$$

Als Wärmeleitfähigkeit zur Berechnung des Temperaturprofils in Bild 4.10 b) wurde $\lambda = \varepsilon \cdot \lambda^P$ gewählt.

Sowohl bei der kleinen als auch bei der größeren Durchströmung wird das Verhalten des Festbettes als Ganzes vom Einfluss beider Phasen determiniert. Dabei ist der Gasphaseneinfluss erwartungsgemäß bei großen Durchströmungen deutlicher vorhanden, als bei kleinen Durchströmungen. Von den Kritikern des α_w - Konzeptes wird deshalb argumentiert, dass der sich mit schwächer werdender Durchströmung verringernde Beitrag des strömenden Gases auf ein Verschwinden des Wandwiderstandes bei kleinen Durchströmungen insgesamt hindeutet. Im Grenzfall der nichtdurchströmten Schüttung sei dann keine unvermischte Unterschicht mehr vorhanden und die Definition eines Wandwärmeübergangskoeffizienten gemäß Gl. 4.6 physikalisch nicht plausibel [102].

Die eigenen experimentellen Befunde zeigen jedoch auf, dass die Verwendung eines Wandwärmeübergangskoeffizienten selbst im Grenzfall der ruhenden nichtdurchströmten Schüttung gerechtfertigt ist. Dem Newtonschen Ansatz entsprechend sollen dabei alle Effekte an der Grenze Festbett-Wand ganzheitlich durch einen Wandwiderstand charakterisiert werden, der nicht auf den Widerstand einer unvermischten Unterschicht im Sinne der Grenzschichttheorie allein beschränkt bleiben soll. Auf die entsprechende Argumentation von MARTIN [68] zur Bedeutung des Wandwiderstandes im Fall der nichtdurchströmten Schüttung wurde bereits in Abschnitt 4.1.2 eingegangen.

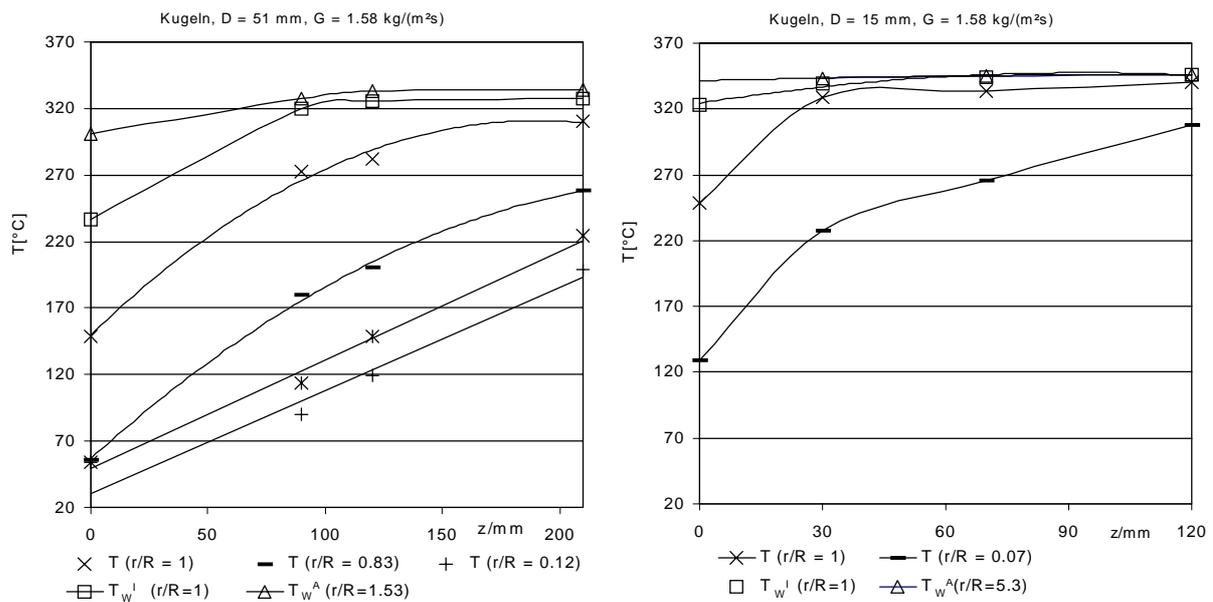


Bild 4.11 Axiale Temperaturverläufe im stationären Zustand für den größten und kleinsten verwendeten Rohrdurchmesser

Eine sichere Bestimmung des Wandwärmeübergangskoeffizienten war bei kleinen Durchströmungen in den kleinen Rohrdurchmesser $D = 15 \text{ mm}$ bzw. 25 mm nicht mehr mit ausreichender statistischer Sicherheit möglich. In diesem Fall waren die auswertbaren Temperaturdifferenzen $\Delta T_w = T_w^l - T(r=R)$ nur noch eingeschränkt vorhanden. Die Gültigkeit des α_w -Konzeptes kann jedoch auch für diesen Fall aus den beobachteten Temperaturdifferenzen $\Delta T_w = T_w^l - T(r=R)$ zwischen der Eintrittsmessebene und der ersten axialen Messebene abgeleitet werden. In den gekennzeichneten Bereichen der Bilder 3.21 und 3.22, in denen eine direkte Bestimmung des Wandwärmeübergangskoeffizienten nicht möglich war, erfolgte eine Extrapolation der Verhältnisse bei hohen Durchströmungen auf den schwach bzw. nicht durchströmten Zustand. Die Messergebnisse lassen sich dann mit den so ermittelten Wandwärmeübergangskoeffizienten im Rahmen des Gesamtmodells für die entsprechenden Zustände (kleine D und kleine G) ausgezeichnet wiedergeben (siehe Abschnitt 4.4).

Bild 4.11 verdeutlicht, dass beim Rohrdurchmesser $D = 15 \text{ mm}$ das Gas in Wandnähe im Vergleich zum Rohrdurchmesser $D = 51 \text{ mm}$ über die Länge der Schüttung schneller auf Wandtemperatur aufgeheizt wird. Der durch die radialen Temperaturdifferenzen gekennzeichnete Wärmeleitwiderstand über den Radius der Schüttung ist hingegen in beiden Fällen vorhanden. Wegen des großen Verhältnisses der Wandinnenfläche zum Schüttungsvolumen beim Rohrdurchmesser $D = 15 \text{ mm}$ kann der Wandwiderstand im Vergleich zum radialen Wärmeleitwiderstand nur noch begrenzt über die resultierenden Triebkräfte beobachtet werden. Das Verhältnis zwischen Wandwiderstand und radialem Leitwiderstand der Schüttung wird durch die Biot-Zahl beschrieben.

$$Bi = \frac{\alpha_w \cdot R}{\lambda_r} \quad (4.9)$$

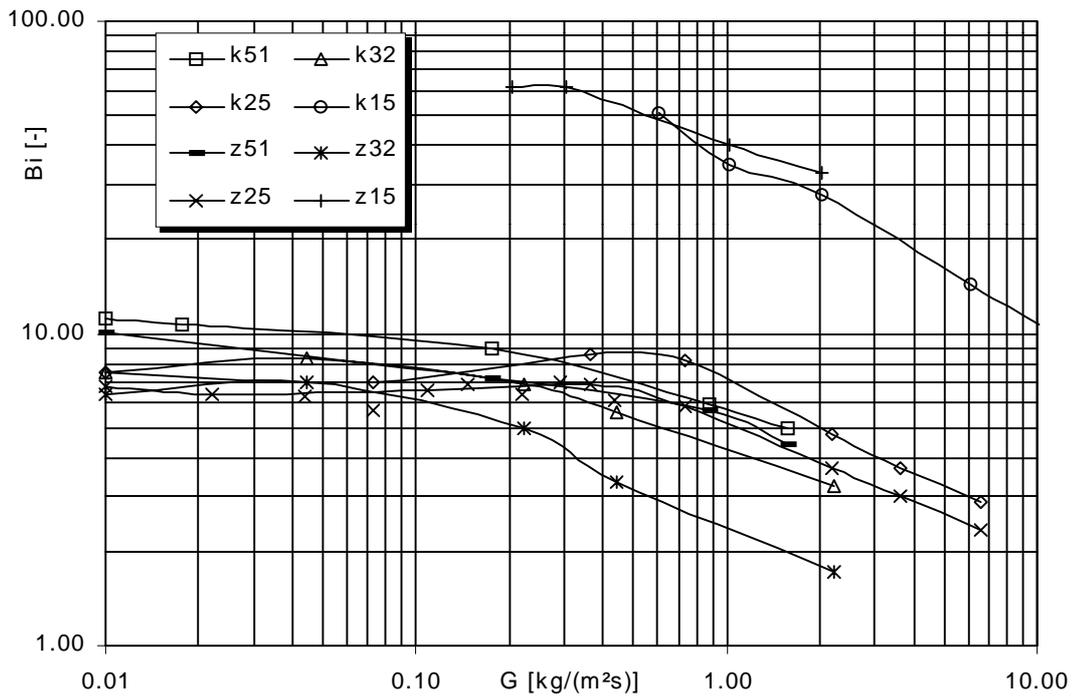


Bild 4.12 In Abhängigkeit von der Durchströmung ermittelte Biotzahl für Kugel- (k) bzw. Hohlzylinderschüttungen (z) beim jeweiligen Rohrdurchmesser in mm

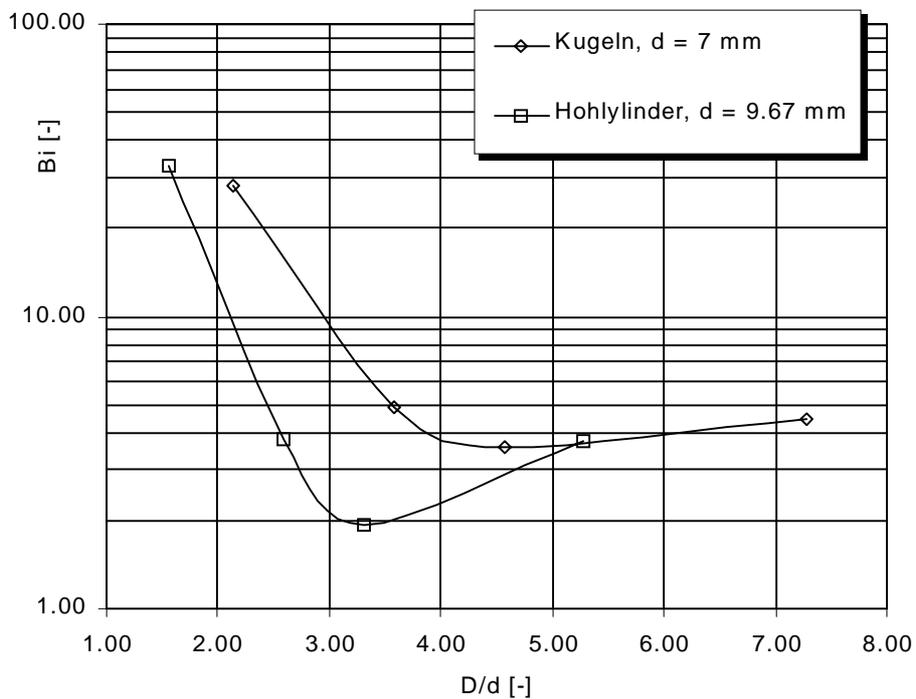


Bild 4.14 Biotzahl bei der Durchströmung $G = 2.0 \text{ kg}/(\text{m}^2\text{s})$ in Abhängigkeit von den geometrischen Verhältnissen für Kugel- bzw. Hohlzylinderschüttungen

Bild 4.12 zeigt den Verlauf der aus den ermittelten Wärmetransportkoeffizienten abgeleiteten Biotzahlen in Abhängigkeit von der Durchströmung für unterschiedliche Versuchsbedingungen. Es ist erkennbar, dass der Wandwiderstand bei kleinen Rohrrinnendurchmessern keine Rolle spielt (in der Literatur wird $Bi \rightarrow \infty$ für $Bi > 10$ angenommen [119]). Der Abbildung kann ebenfalls entnommen werden, dass der Anteil des Wandwiderstandes unter sonst gleichen Bedingungen mit der Durchströmung zunimmt.

Als überraschendes in dieser Deutlichkeit nicht erwartetes Ergebnis wird die Existenz eines ausgeprägten Transportwiderstandes über den Festbettradius bei kleinen Rohrdurchmessern gewertet. Die entsprechenden in Bild 4.11 am Beispiel des Rohrdurchmesser $D = 15 \text{ mm}$ dargestellten radialen Temperaturprofile sind darauf zurückzuführen, dass zwar eine Intensivierung des Wärmetransportes an der Wand aber eine Verringerung der Wärmeleitung ins Rohrzentrum stattfindet. Dies kann damit begründet werden, dass bei kleinen Rohren nur in geringem Umfang Berührungspunkte zwischen den Partikeln vorhanden sind und sich die konvektive Quervermischung auf Grund des Wandeinflusses verschlechtert.

Um die Abhängigkeit der Biotzahlen vom verwendeten Rohrdurchmesser und damit vom Verhältnis D/d zu untersuchen, sind in Bild 4.14 die Biotzahlen für einen ausgewählten Strömungszustand über D/d aufgetragen. Bei kleinen Rohrdurchmessern ist der Wandwiderstand nicht mehr limitierend. Gleichzeitig ergibt sich ein Minimum im Bereich $D/d = 3 \dots 4.5$, dies stimmt sehr gut mit den Beobachtungen von DIXON et al. [37] überein, und liegt darin begründet, dass der Schüttungswiderstand im Vergleich zum Wandwiderstand bei größeren Rohrdurchmessern wieder zunimmt.

4.3 Zum Einfluss der axialen Wärmeleitung in durchströmten Festbetten

Auch in der neueren Literatur bleibt die Bedeutung der axialen Wärmeleitung für die Beschreibung der Wärmetransportprozesse in durchströmten Festbetten umstritten [3, 35, 67, 74, 107]. Bei der Auswertung der eigenen Versuchsdaten war eine Bestimmung der Parameter der axialen Wärmeleitung nicht möglich. Der Parameterschätzalgorithmus konvergierte nicht bzw. driftete in physikalisch nicht sinnvolle Bereiche wie negative axiale Wärmeleitfähigkeiten bzw. gegen Null. Solche numerischen Schwierigkeiten bei der Schätzung der axialen Beiträge in den Wärmetransportmodellen wurden unabhängig voneinander auch von anderen Autoren beobachtet [35, 74]. In [74] erfolgte die Messung radialer Temperaturprofile lediglich simultan an einer bestimmten axialen Position, trotzdem wurden axiale Pecletzahlen ermittelt, in dem die Ergebnisse bei verschiedenen Bettlängen miteinander verglichen wurden. Damit konnten sonst vorhandene, physikalisch nicht sinnvolle Abhängigkeiten der radialen Wärmetransportparameter von der jeweiligen Länge der untersuchten Schüttschichten beseitigt werden. Dieses Vorgehen muss jedoch kritisch gesehen werden, da die Ergebnisse unterschiedlicher Versuchsaufbauten miteinander verglichen und identifizierte Unterschiede pauschal dem axialen Leitungsmechanismus zugerechnet werden. Auch wurden in [74] keine vermessenen, sondern idealisierte Eintrittsbedingungen angesetzt. Schon aus den sich hieraus ergebenden Defiziten können fälschlich axiale Abhängigkeiten eingeschleppt werden, die tatsächlich nicht vorhanden sind [134]. Es bleibt weiterhin offen, inwieweit die Annahme einer konstanten Wandtemperatur zu Fehlern führen kann. Bild 4.7 zeigt für die eigene Versuchsanordnung sehr wohl eine Abhängigkeit der Wandinnentemperatur von der Längenposition.

Die Ermittlung axialer Wärmetransportparameter aus dem Vergleich von Untersuchungen bei verschiedenen Bettlängen, die im jeweiligen Einzelversuch nicht identifizierbar waren, beruht daher sehr wahrscheinlich aus nicht berücksichtigten verfälschenden Einflüssen. Neben den bereits erwähnten fehlerhaften Randbedingungen können diese auch mit der Neubefüllung der Versuchsanlage zusammenhängen (Notwendige Neujustierung der Thermoelemente, andere Zufallsschüttung, Fehler bei der Messung des Gasmassenstromes etc.).

Bei der eigenen Vorgehensweise, bei der die radialen Temperaturprofile simultan an vier verschiedenen axialen Positionen unter Berücksichtigung der real vermessenen Verhältnisse am Eintritt bzw. an der Rohrrinnenwand bestimmt werden, konnten diese Fehlerquellen weitgehend ausgeschaltet werden. Da eine Identifikation des axialen Transportbeitrages nicht möglich war, ist in Übereinstimmung zu den Ergebnissen von NILLES [67] und DIXON [35] davon auszugehen, dass die axiale Leitung für die Beschreibung des Wärmetransportverhaltens durchströmter Schüttschichten unter den gewählten Bedingungen bedeutungslos ist.

In Vergleichsrechnungen konnte zusätzlich nachgewiesen werden, dass die Sensitivität des Modells hinsichtlich der Güte, mit der die eigenen Messwerte wiedergegeben werden können, bei Verwendung von axialen Wärmetransportparametern aus der Literatur [112] zu vernachlässigen ist.

Bei der Lösung der Differentialgleichung (3.35) vom Konvektions-Diffusions-Typ mit Hilfe eines finiten Differenzenverfahrens in Ortsrichtung, wie es in dieser Arbeit verwendet wurde, verbessert die Einführung einer künstlichen axialen Leitung die Stabilität des Lösungsverfahrens, wodurch sich auf Grund der dann geringeren Genauigkeitsanforderungen und verbessertem Konvergenzverhalten die Rechenzeit reduziert. Ein Wert von $\lambda_z = \frac{1}{10} \cdot \lambda_r$ kann hierfür empfohlen werden. Testrechnungen haben gezeigt, dass sich die Ergebnisse der Parameterschätzung bei Verwendung von $\lambda_z = 0$, $\lambda_z = \frac{1}{10} \cdot \lambda_r$ bzw. $\lambda_z = \frac{5}{10} \cdot \lambda_r$ lediglich durch die benötigte Rechenzeit, im Hinblick auf die ermittelten Parameter und ihre statistische Sicherheit jedoch praktisch nicht unterscheiden.

Abschließend ist festzustellen, dass die Einführung eines axialen Leitungsgliedes in die Modellgleichungen zur Beschreibung des Wärmetransportverhaltens durchströmter Festbetten nicht notwendig ist. Ob diese Aussage auch in Anwesenheit einer chemischen Reaktion mit den dann möglicherweise vorhanden steilen axialen Reaktionsfronten gültig bleibt, ist Gegenstand zukünftiger Forschungsarbeiten unter reaktiven Bedingungen [3, 6].

4.4 Formulierung eigener Korrelationen für die ermittelten Wärmetransportparameter

Die beschriebene Untersuchungs- und Auswertemethodik gestattet es, die Wärmetransportparameter der untersuchten Schüttungen in einem weiten Gültigkeitsbereich zu bestimmen. Der modular gestaltete Versuchsreaktor ermöglicht es auch, den für den technischen Katalysatorrohrreaktor bei stark exothermen Reaktionen relevanten Bereich der wesentlichen Einflussgrößen abzudecken. Da die Entwicklung einer theoretisch begründeten, auf den Einzelmechanismen des Wärmetransportes basierenden allgemeingültigen Modellvorstellung zur sicheren Vorausberechnung der Wärmetransportparameter beim derzeitigen Wissenstand bezüglich der Mikroprozesse im Festbett nicht erreichbar erscheint (siehe Abschnitt 2.2.1), sollen die eigenen Korrelationen folgenden Anforderungen genügen.

- Große Genauigkeit bei der Wiedergabe der experimentellen Daten.
- Theoretisch begründbarer Grundansatz.
- Einfache mathematische Struktur der Modellgleichungen.
- Geringe Modellkomplexität.
- Berücksichtigung leicht zugänglicher, sicher bestimmbarer integraler Einflussgrößen.
- Weiter Gültigkeitsbereich im Hinblick auf die Verhältnisse am technischen Katalyserohrreaktor.

Aus den Ergebnissen der Parameterschätzung für die einzelnen Versuchsreihen (Bilder 3.19-3.22) ergibt sich, dass die bekannte Aufteilung der Transportparameter in einen strömungsabhängigen und einen strömungsunabhängigen Anteil erfolgen kann. Sowohl für die Wärmeleitfähigkeit als auch für den Wandwärmeübergangskoeffizienten wurde ein linearer Zusammenhang zum gewählten Strömungsparameter Gasmassenstromdichte festgestellt.

$$\lambda_r = K_{1\lambda} + K_{2\lambda} \cdot G \quad (4.10)$$

$$\alpha_w = K_{1\alpha} + K_{2\alpha} \cdot G \quad (4.11)$$

Die entsprechenden Geradengleichungen sind in den Bildern 3.19-3.22 zunächst für jede Versuchsanordnung dargestellt, die Koeffizientensätze dieser Gleichungen stellen den Ausgangspunkt für die weiteren Überlegungen dar. Der Wert auf dem Achsenabschnitt bei $G = 0$ ist dabei der strömungsunabhängige Anteil, der sich aus den Ergebnissen der Parameterschätzung für die entsprechende nichtdurchströmte, ruhende Schüttung ergibt. Die Anstiege der jeweiligen linearen Zusammenhänge werden durch eine entsprechende Ausgleichsrechnung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate ermittelt, bei der die geschätzten Parameter aus den Versuchsreihen bei verschiedener Durchströmung verwendet wurden.

Als geeignete Einflussgröße für die Beschreibung der Koeffizienten $K_{1\lambda}$ und $K_{2\lambda}$ in Abhängigkeit von den unterschiedlichen Versuchsanordnungen wurden die gemessenen mittleren Schüttungsporositäten ε (Bild 3.16) gewählt. Dieser Ansatz ist deshalb sinnvoll, weil die effektive Wärmeleitfähigkeit durch die Eigenschaften der gesamten Schüttung bestimmt wird. Die strömungsunabhängigen Bettleitfähigkeiten lassen sich durch einen einfachen linearen Ansatz mit guter Genauigkeit für alle Versuchsanordnungen wiedergeben. In Bild 4.15 sind die Ergebnisse aus den Vakuumversuchen ebenfalls eingezeichnet. Eine Berücksichtigung dieser Werte zur Beschreibung der ruhenden Bettleitfähigkeit ist jedoch nicht sinnvoll. Da auf Grund der fehlenden Temperaturabhängigkeit kein signifikanter Strahlungseinfluss vorhanden ist, würde eine Berücksichtigung der ohnehin stark streuenden Leitfähigkeiten unter Vakuumbedingungen keine Verbesserung der Korrelationen für die ruhende Bettleitfähigkeit erwarten lassen. Für den kleinsten Rohrdurchmesser ist die statistische Zuverlässigkeit dieser Größe zudem sehr schlecht, da kaum radiale Temperaturdifferenzen beobachtet werden konnten. Da auch die Wärmeleitfähigkeit des Partikelmaterials eine in der Praxis schwer und wohl nur unsicher zugängliche Größe darstellt (Abschnitt 3.6.2.2), erscheint es sinnvoller, den folgenden einfachen empirischen Ansatz für die ruhende Bettleitfähigkeit in Abhängigkeit der Porosität zu verwenden. Bei dieser Größe handelt es sich um eine integrale, experimentell leicht zu bestimmende Einflussgröße.

$$K_{1\lambda} = e \cdot \varepsilon + f \quad (4.12)$$

4. Ergebnisse

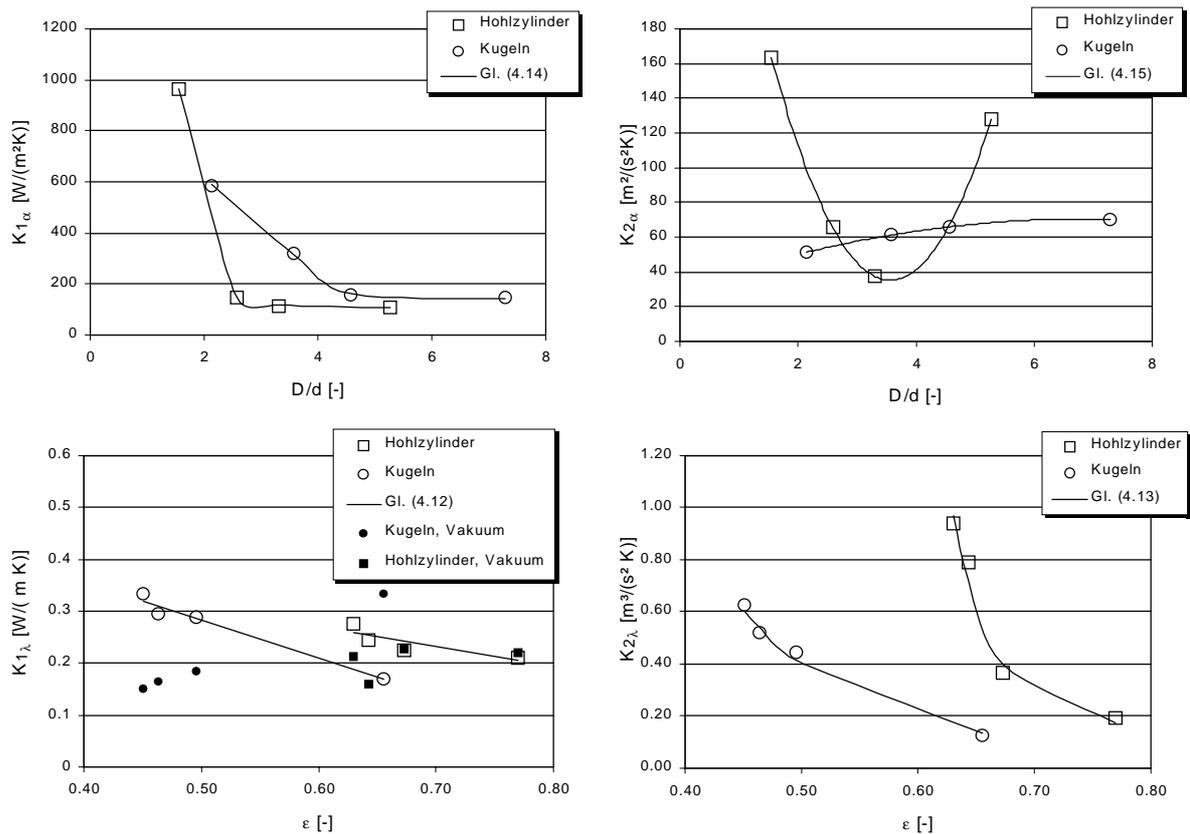


Bild 4.15 Zur Bestimmung der Koeffizienten in den Korrelationsgleichungen für die Wärmetransportparameter

In Bild 4.15 a) sind alle Anstiege der die jeweilige Versuchsanordnung beschreibenden Geradengleichungen über der mittleren Schüttungsporosität aufgetragen. Die Beschreibung der Größe $K_{2\lambda}$ ist mit einem Dämpfungsansatz möglich, wie er in ähnlicher Form z.B. auch in verschiedenen Korrelationen aus der Literatur verwendet wird. Die Anstiege und damit der Strömungseinfluss nehmen mit zunehmender Porosität, d.h. kleineren Rohrdurchmessern bei unveränderten Partikelabmessungen auf Grund des wachsenden Wandeinflusses ab.

$$K_{2\lambda} = c + a \cdot \epsilon^b \quad (4.13)$$

Für den ruhenden Endwert des Wandwärmeübergangskoeffizienten ergibt sich ebenfalls ein Dämpfungsansatz zur einheitlichen Beschreibung aller Versuchsanordnungen. Als charakteristische Einflussgröße zur Beschreibung der geometrischen Bedingungen an der Rohrwand wird, wie in der Literatur üblich [67, 36], das Verhältnis von Rohrwanddurchmesser zu Partikeldurchmesser verwendet.

$$K_{1\alpha} = l \cdot \left(\frac{D}{d} \right)^m + k \quad (4.14)$$

Die strömungsunabhängigen Anteile am Wandwärmeübergangskoeffizienten nehmen dabei mit zunehmendem D/d Verhältnis ab. Eine Begründung hierfür ist, dass bei kleinen Rohr-

durchmessern generell ein besserer Wärmeübergang von der Wand an die Schüttung beobachtet wurde (Bild 4.14).

Die den strömungsabhängigen Anteil am Wandwärmeübergangskoeffizienten charakterisierenden Anstiege der Geradengleichungen in Bild 3.21 weisen für Hohlzylinderschüttungen ein deutliches Minimum im Bereich $D/d = 3...4$ aus. Die Zunahme der Wandwärmeübergangskoeffizienten in Abhängigkeit von der Durchströmung ist in diesem Bereich geringer ausgeprägt. Bei kleinen Rohrdurchmessern hingegen nimmt die Strömungsabhängigkeit des Wandwärmeübergangskoeffizienten bei Hohlzylinderschüttungen wieder deutlich zu, und kann mit der gegenüber Kugelschüttungen ausgeprägteren Zunahme der Porosität und einer entsprechenden Kanalbildung erklärt werden. Zur Beschreibung des Zusammenhangs zwischen $K_{2\alpha}$ und D/d wird ein quadratischer Ansatz verwendet. Für Kugelschüttungen wurde nur eine geringe Abhängigkeit der durchströmungsabhängigen Konstante vom D/d Verhältnis festgestellt. Die kugelförmigen Partikel werden im wesentlichen überströmt, vom D/d Verhältnis abhängige, für eine Kanalbildung verantwortliche Anordnungseffekte spielen sicherlich deshalb keine so dominante Rolle, wie bei Hohlzylinderschüttungen.

$$K_{2\alpha} = g \cdot \left(\frac{D}{d}\right)^2 + h \cdot \left(\frac{D}{d}\right) + i \quad (4.15)$$

Die Koeffizientensätze der Gleichungen (4.12-4.15) wurden bestimmt, in dem wiederum die entsprechenden kleinste Fehlerquadratprobleme zur Anpassung der Modellgleichungen der Transportparameter Gl. (4.10-4.11) an die Koeffizienten der Geradengleichungen für alle Versuchsanordnungen numerisch gelöst wurden. Die so ermittelten Koeffizientensätze zu den Gl. (4.12-4.15) sind für die untersuchten Partikelformen Hohlzylinder und Kugeln in den Tabellen 4.1 und 4.2 aufgeführt.

Als Gültigkeitsbereich der Korrelationen kann mit sehr guter Zuverlässigkeit der gesamte Untersuchungsbereich angegeben werden.

Rohrinnendurchmesser: $D = 15, 25, 32$ und 51 mm

Rohrinnendurchmesser- /Partikeldurchmesserverhältnis : $D/d = 1 \dots 8$

Porosität Hohlzylinder: $\varepsilon = 0.49 \dots 0.77$

Porosität Kugeln: $\varepsilon = 0.45 \dots 0.65$

Durchströmung: $G = 0 \dots 10$ kg/(m²s)

Entsprechende Partikelreynoldszahl¹: $Re = 0 \dots 9000$

Partikelmaterial: Steatit (Mg Silikat)

Temperaturbereich: $T = 20 \dots 350$ °C

Tabelle 4.1 Koeffizienten der Gl. 4.12, 4.13 (λ_r)

	Kugeln	Hohlzylinder
a	0.025	0.0002
b	-4	-18
c	0	0.15
e	-0.745	-0.381
f	0.65	0.50

¹ In Abhängigkeit von der maximalen Gasmassenstromdichte sind die maximalen Reynoldszahlen vom verwendeten Rohrdurchmesser abhängig, siehe Bild 3.14, $Re = 9000$ für $D = 15$ mm

Tabelle 4.2 Koeffizienten der Gl. 4.14, 4.15 (α_w)

	Kugeln	Zylinder
g	-0.86	31.7
h	11.8	-226
i	30	438
k	1064-223.4 D/d	107
l	0.336	11630
m	3.85	-5.94

Die Güte der eigenen Korrelationen in Bezug auf die Wiedergabe der aus den Experimenten für jeden Versuchspunkt durch Parameterschätzung ermittelten radialen Wärmetransportkoeffizienten kann den Bildern 4.16 und 4.17 entnommen werden. Die Korrelationsgleichungen (4.14-4.15) geben bei diesem Vergleich 99 % (Wandwärmeübergangskoeffizienten) bzw. 96 % (radiale Wärmeleitfähigkeit) der für jeden Versuchspunkt bestimmten Wärmetransportparameter mit einer Abweichung von maximal 10 % wieder. Dies ist ein außerordentlich guter Wert im Hinblick auf Abweichungen in der Größenordnung von 20-50% mit der andere Autoren [67, 87, 88, 83-86, 107] ihre eigene Datenbasis beschreiben können, und eine Bestätigung für die in dieser Arbeit vorgestellte Untersuchungs- und Auswertungsmethodik. Außerdem kann festgestellt werden, dass Kugel- und Hohlzylinder-schüttungen sich hinsichtlich der erreichbaren Genauigkeit bei der Wiedergabe der experimentellen Daten praktisch nicht unterscheiden. Ein ausführlicher Vergleich der eigenen Korrelationen mit den Beziehungen anderer Autoren erfolgt in Abschnitt 4.5. Ein weiteres Kriterium zur Bewertung der Güte der eigenen Korrelationen ist die Genauigkeit, mit der sich die gemessenen Temperaturen durch das mathematische Modell Gl. (3.35-3.40) in Verbindung mit den Beziehungen Gl. (4.12-4.16) beschreiben lassen. Bild 4.16 zeigt die entsprechenden Paritätsdiagramme, in den die gemessenen über den berechneten Temperaturen aufgetragen sind. Dargestellt sind die Verhältnisse an stark und schwach durchströmten Kugelschüttungen beim kleinsten und größten verwendeten Rohrrinnendurchmesser $D = 15 \text{ mm}$ bzw. $D = 51 \text{ mm}$. Die Abweichungen sind dabei im wesentlich kleiner $\pm 5 \%$, auch dies ist eine sehr gute Übereinstimmung, insbesondere vor dem Hintergrund des weiten Temperaturbereiches (20 – 350 °C), in dem jede Versuchsreihe bei der dynamischen Aufheizung der Schüttung untersucht wurde. Den Paritätsdiagrammen kann weiterhin entnommen werden, dass die stationären Endwerte (in Abhängigkeit von der Durchströmung Temperaturen größer 300 - 340 °C) mit der gleichen Güte, wie die Temperaturen des instationären Aufheizevorganges wiedergegeben werden können. Die unter instationären Bedingungen ermittelten Transportparameter des quasihomogenen Modells sind also, den Ergebnissen der Modellstudien mit dem heterogenen Modell adäquat (Abschnitt 3.3.2), konsistent hinsichtlich der Verwendung in einem quasihomogenen Modell unter stationären Bedingungen. Dies ist insbesondere deshalb wichtig, weil bei der praktischen Anwendung, die große Mehrheit der Reaktorsimulationen mit stationären Modellen durchgeführt werden dürfte.

Die erreichte Genauigkeit, mit der die gemessenen, umfangsgemittelten Temperaturen mit den hier vorgestellten Berechnungsgleichungen für die Wärmetransportparameter beschrieben werden können, stellt wohl schon die Grenze des sinnvoll Erreichbaren bei Anwendung des zweidimensionalen, quasihomogenen Modells dar. In den Paritätsdiagrammen sind die Korridore mit einer Abweichung von $\pm 10 \%$ als Maß für die durch den anisotropen Charakter der Zufallsschüttung beobachteten Schwankungen der gemessenen Temperaturen in Abhängigkeit von der Umfangskoordinate an gleichen radialen und axialen Positionen eingezeichnet (vgl. Bilder 4.4 und 4.5).

Will man also die tatsächlich anisotrope Schüttung quasihomogen, unter Annahme der Rotationssymmetrie beschreiben, werden mit den hier angegebenen Korrelationen sehr genaue mittlere Temperaturen berechnet. Dabei ist zu beachten, dass es in der Realität dieses Verhalten jedoch nicht gibt. Die sehr geringe Streuung der eigenen Korrelationen täuscht über die tatsächlichen Temperaturabweichungen hinweg, die auf einer Umfangsposition an der jeweiligen axialen Koordinate doppelt so groß sein können. Die Anwendung komplexerer Kontinuumsmodelle, um eine höhere Genauigkeit zu erreichen, ist also schon beim reinen Wärmetransportproblem fragwürdig.

Um die Verhältnisse in einem gasdurchströmten, katalysatorgefüllten Rohrreaktor wirklichkeitsnäher zu beschreiben, kommen daher die derzeit hinsichtlich numerischem Aufwand und verfügbarer Parameter kaum praktikablen in Abhängigkeit von der Umfangskoordinate dreidimensionalen und stochastischen Modelle [20, 56, 57] in Frage, mit denen eine Auflösung der physikalischen Vorgänge auf der Ebene der Markostruktur des durchströmten Festbettes möglich sein sollte.

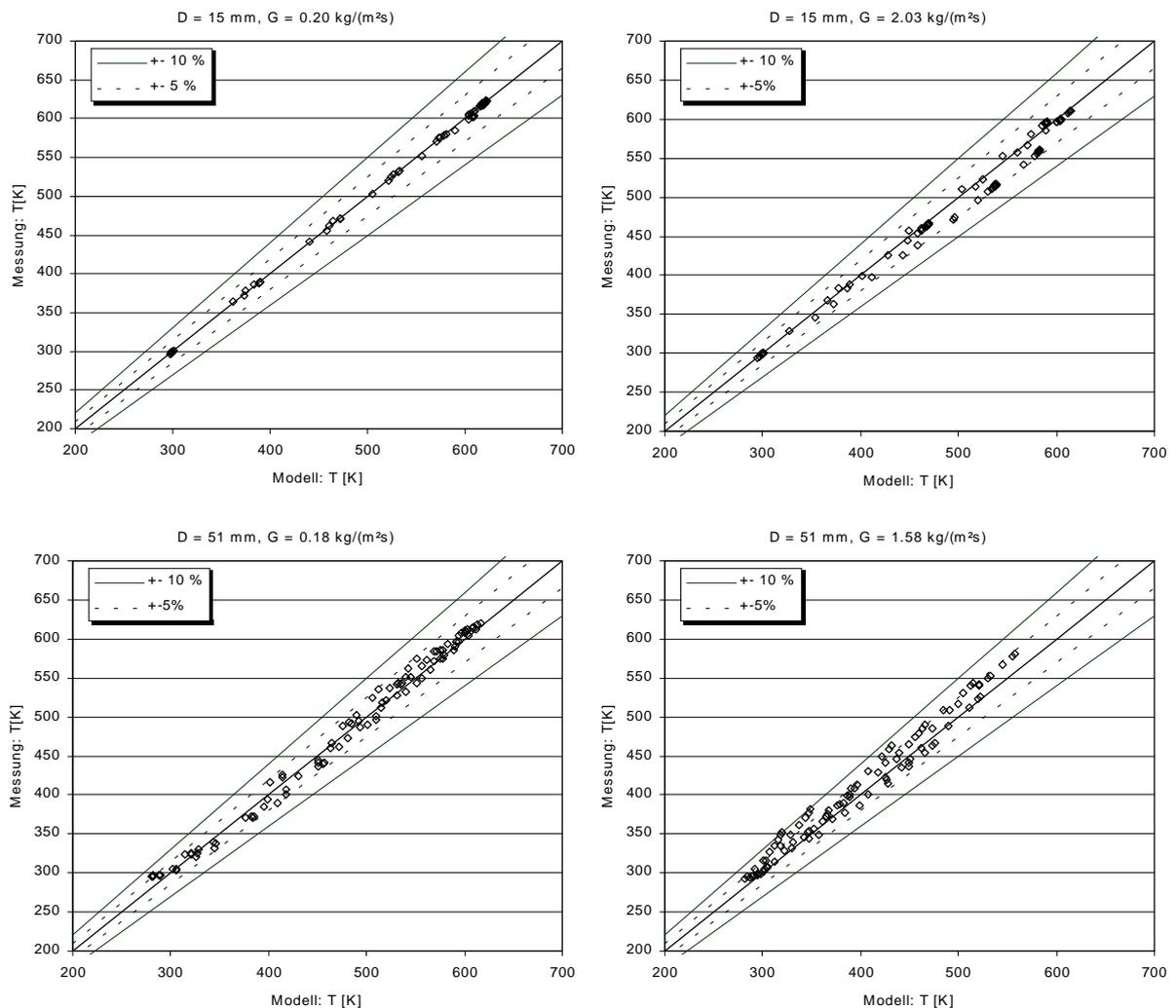


Bild 4.16 Vergleich berechneter mit gemessenen umfangsgemittelten Temperaturen, stark und schwach durchströmte Kugelschüttungen im größten und kleinsten verwendeten Rohrdurchmesser

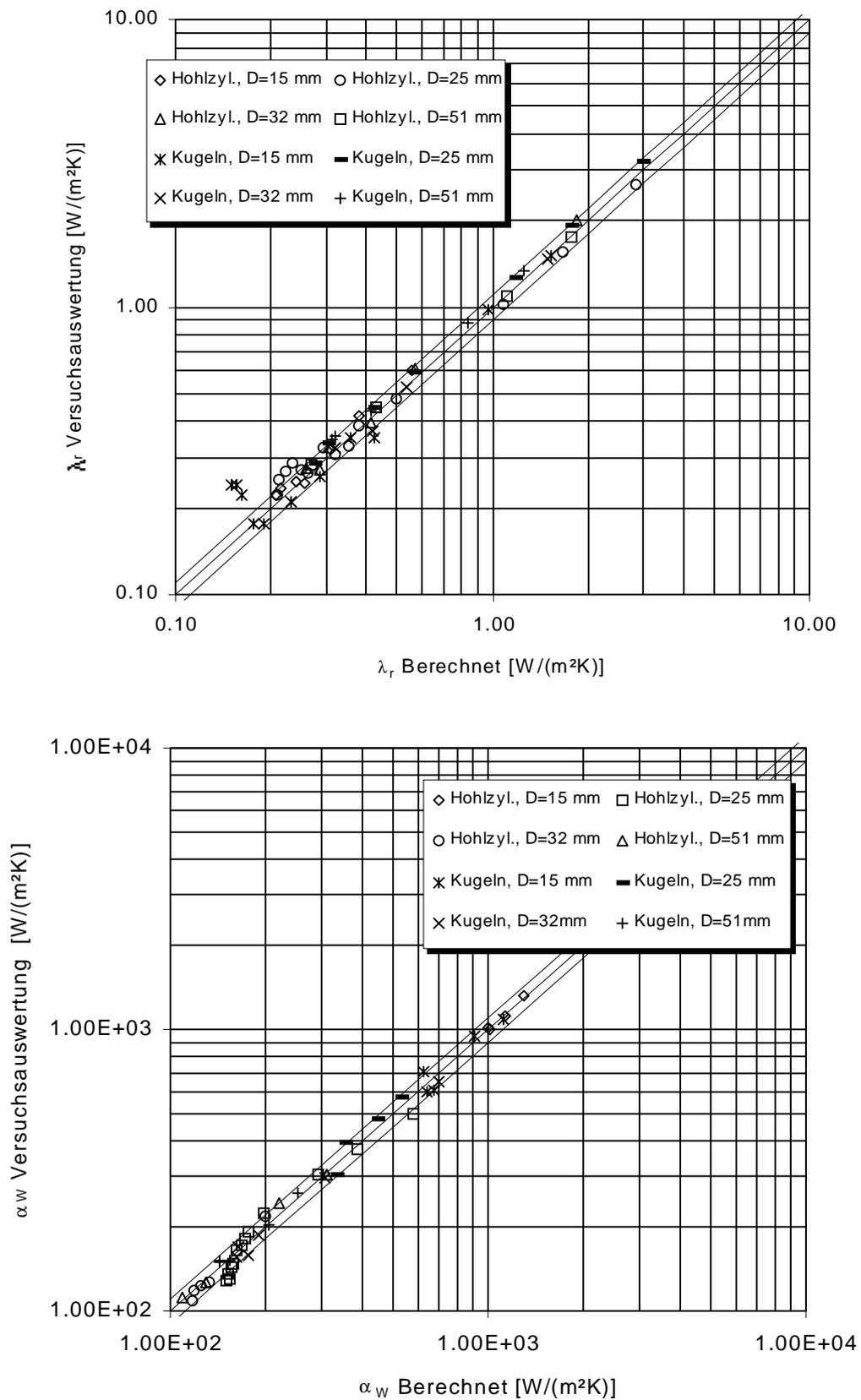


Bild 4.17 Vergleich der für jede Versuchsreihe durch Parameterschätzung ermittelten Transportkoeffizienten, mit den nach den Gl. 4.10-4.15 berechneten Wärmetransportparametern, — $\pm 10\%$ Intervall

4.5 Bewertung ausgewählter Korrelationen

Ein Qualitätsmaßstab für die in dieser Arbeit vorgestellte Untersuchungs- und Auswertungsmethodik ist die Frage, ob die eigene Vorgehensweise eine deutlich genauere Wiedergabe der experimentellen Daten ermöglicht, als die Verwendung von Berechnungsvorschriften aus der Literatur. Hierbei werden, soweit der Modellansatz dies gestattet, zum einen die nach den Literaturkorrelationen vorausberechneten Wärmetransportparameter mit den aus der Versuchsauswertung direkt ermittelten Wärmeleitfähigkeiten und Wandwärmeübergangskoeffizienten für jede Versuchsreihe verglichen. Weiterhin erfolgt eine Bewertung und Gegenüberstellung der ausgewählten Berechnungsvorschriften mit den eigenen Korrelationen anhand einer die Abweichung zwischen Simulation und Messung charakterisierenden statistischen Größe.

4.5.1 Auswahl geeigneter Vergleichskorrelationen

Tabelle 4.3 Zur Auswahl der Vergleichskorrelationen aus der Literatur

Modell	Auswahlkriterium
λ_r ZEHNER/BAUER/SCHLÜNDER [83-86] α_w NILLES/MARTIN [67]	<ul style="list-style-type: none"> - In der aktuellen Auflage des Standardwerkes VDI-Wärmeatlas [112] zur Anwendung empfohlen. - Hohe Modellkomplexität auf Grund der Berücksichtigung vieler Einzelmechanismen (Druckabhängigkeit, Kontaktberührung, Strahlung etc.). - Ansatz mit ruhender Nusseltzahl (endlicher Wert des Wandwiderstandes der nicht-durchströmten Schüttung).
λ_r DIXON/MELANSON [37] α_w DIXON/LABUA [36]	<ul style="list-style-type: none"> - Geringere Modellkomplexität, ruhende Bettleitfähigkeit nach KUNII/SMITH [61]. - Annahme $Nu \rightarrow 0$ im Fall der nicht-durchströmten Schüttung.
$\lambda_r(r)$ WINTERBERG/TSOTSAS [107-109] alternativ $w(r)$ nach VORTMEYER/SCHUSTER [124]	<ul style="list-style-type: none"> - Alternativ zu kritisiertem α_w-Konzept. - Modell unter Berücksichtigung neuerer Forschungsergebnisse zu radialen Geschwindigkeits- und Porositätsverteilungen. - Komplexes, mathematisch aufwendig zu lösendes Modell, da die Lösung der Brinkmangleichung als zusätzlicher partieller Differentialgleichung notwendig ist. - Reevaluation alter Messdaten als methodischer Ansatz.

Auf Grund der Vielzahl an Arbeiten, die zum Wärmetransport in durchströmten Schütt-schichten in den letzten 60 Jahren erschienen sind, war eine einschränkende Auswahl weniger Korrelationen notwendig, um eine systematische und aussagefähige Einordnung praktisch zu ermöglichen. Die Selektion erfolgte nicht unter subjektiven Gesichtspunkten. Zum einen sollten die in den Standardwerken der Wärmeübertragung empfohlenen Korrelationen wegen ihrer Bedeutung für die praktische Anwendung vertreten sein. Zum anderen wurden unterschiedliche Modellvorstellungen, methodische Ansätze und der neueste Stand der Forschung berücksichtigt. Ein weiteres Auswahlkriterium stellte die Modellkomplexität und/oder der mathematische Aufwand zur Lösung der Modellgleichungen dar. Eine Einordnung der Vergleichskorrelationen zur Veranschaulichung der Objektivität der Auswahl wird in Tabelle 4.3 vorgenommen.

4.5.2 Vergleich der berechneten mit den experimentell bestimmten Wärmetransportparametern

Ein Vergleich der aus den eigenen Experimenten ermittelten Wärmetransportparametern kann nur mit den Korrelationen von ZEHNER/BAUER/SCHLÜNDER [83-86] und NILLES/MARTIN [67] bzw. DIXON et al. [35-37] erfolgen, da diese Modelle ebenfalls von der Gültigkeit des zweiparametrischen Standardmodells unter Anwendung eines Wandwärmeübergangskoeffizienten ausgehen. Ein solcher Vergleich lässt Rückschlüsse auf die Extrapolationseigenschaften der Literaturkorrelationen auf die eigenen Versuchsbedingungen zu. Der Versuchsbereich, der im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Experimente, deckt die Betriebsbedingungen des realen technischen Katalysatorrohrreaktors teilweise wesentlich umfassender ab, als die in den jeweiligen Originalarbeiten verwendete Datenbasis. Dabei ist natürlich zu berücksichtigen, dass die aus den eigenen Experimenten ermittelten Wärmetransportparameter ebenfalls einer gewissen Streuung unterliegen müssen. Zweifellos deuten jedoch wesentlich größere Streuungen der Parameter als in den Originalarbeiten ermittelt, auf eher unbefriedigende Extrapolationseigenschaften hin. Die entsprechenden Diagramme (Bilder 4.18 und 4.19) zeigen, dass die Streuung der verschiedenen Korrelationen teilweise erheblich größer ist, als in der Literatur angegeben. Insbesondere für die radialen Wärmeleitfähigkeiten sind die durchschnittlichen Abweichungen mit 50% deutlich stärker ausgeprägt, als bisher angenommen (etwa 30%). Einzig für die Korrelation des Wandwärmeübergangskoeffizienten nach NILLES/MARTIN [67] werden mit 50 % Schwankung ähnliche Abweichungen, wie in der Originalarbeit festgestellt. Dieses relativ einfache Modell zeigt, dass auch mit komplexeren Modellen kaum eine Verbesserung der Extrapolationseigenschaften außerhalb des jeweiligen Untersuchungsbereiches erreicht werden kann. Die Paritätsdiagramme für den Wandwärmeübergangskoeffizienten verdeutlichen, dass der von DIXON/LABUA [36] vertretene Ansatz $Nu \rightarrow 0$ im Fall der ruhenden Schüttung durch die eigenen Ergebnisse nicht bestätigt werden kann. Insbesondere bei den kleinsten Rohrdurchmessern $D = 15 \text{ mm}$ bzw. 25 mm werden systematisch signifikante Abweichungen von den eigenen Beobachtungen festgestellt.

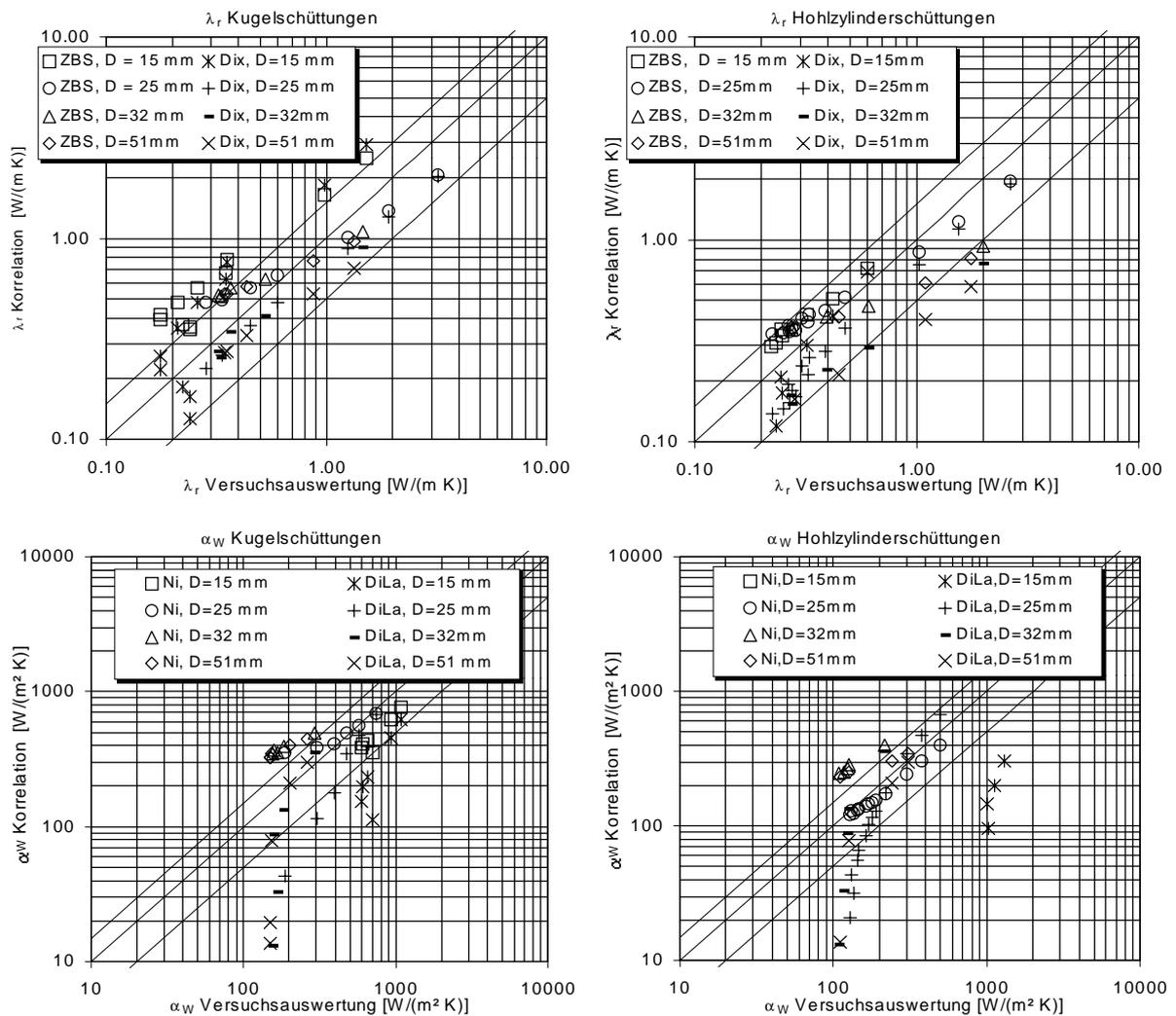


Bild 4.18 Vergleich der aus den eigenen Experimenten ermittelten Transportkoeffizienten mit den Korrelationen ZBS – ZEHNER/BAUER/SCHLÜNDER [83,87], Ni – NILLES/MARTIN [67], Dix – DIXON et al. [35], DiLa – DIXON/LABUA [36], — 50 % Fehlerkorridor

4.5.3 Wiedergabegüte der eigenen Temperaturmessungen

Um einen Vergleich der unterschiedlichen Modellansätze untereinander zu ermöglichen wurden für ausgewählte Versuche die Standardabweichungen der Fehlerquadratsummen ermittelt. Diese Größe gibt die mittlere Abweichung zwischen Messung und Simulationsrechnung mit der jeweiligen Berechnungsvorschrift für die Wärmetransportparameter an.

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n \left(\frac{T_i^M - T_i}{T_i^M} \right)^2}{n-1}} \quad (4.17)$$

Dabei wurden für Kugelschüttungen wieder die Extremvarianten kleine, große Durchströmung am kleinsten und größten untersuchten Rohrrinnendurchmesser bewertet. Bild 4.19 verdeutlicht, dass mit den eigenen sehr einfachen Vorschlägen zur Korrelation der Wärmetransportparameter bei allen Untersuchungsbedingungen die kleinste Abweichung zwischen Simulation und Messung festgestellt werden kann. Damit ist der Anspruch an die in dieser Arbeit vorgestellte Untersuchungs- und Auswertungsmethodik, insbesondere bei kleinen Rohrdurchmessern und kleiner Durchströmung eine Verbesserung der Approximationsgüte bei der Vorausberechnung der Wärmetransporteigenschaften durchströmter Festbetten zu erreichen, erfüllt.

Die in Bild 4.19 dargestellten, in Abhängigkeit von den Prozessbedingungen unterschiedlichen Abweichungen bei Verwendung der Korrelationen aus der Literatur können weitgehend mit den unterschiedlichen Modellannahmen und experimentellen Randbedingungen der einzelnen Arbeitsgruppen erklärt werden.

Bei kleinen Durchströmungen treten die größten Abweichungen bei Verwendung der Korrelation von DIXON et al. [36-37] auf. Durch die Annahme $Nu \rightarrow 0$ im Fall der ruhenden Schüttung ergibt sich auch bei gering durchströmten Schüttungen ein größerer Wandwiderstand, als er real beobachtet werden kann. Bei großen Gasmassenstromdichten zeigt dieser Ansatz bessere Approximationseigenschaften, insbesondere beim kleinen Rohrrinnendurchmesser $D = 15 \text{ mm}$. Für diesen Rohrrinnendurchmesser sind entsprechend kleine D/d Verhältnisse charakteristisch, DIXON et al. [36-37] haben bei ihren Untersuchungen insbesondere diesen technisch relevanten Bereich berücksichtigt.

Der neuere Ansatz von TSOTSAS/WINTERBERG [107-109] kann bei kleinen Gasmassenstromdichten lediglich die Messergebnisse am kleinsten Rohrdurchmesser relativ genau beschreiben. In diesem Fall ist die Annahme einer Temperaturidentität zu der beobachteten unendlich großen Biotzahl praktisch äquivalent. Kann der Wandwiderstand jedoch bei kleiner Durchströmung und großem Rohrrinnendurchmesser sowie generell bei großen Gasmassenstromdichten nicht mehr vernachlässigt werden, treten große Abweichungen auf. Generell ist die Anwendung des Modellansatzes nach TSOTSAS/WINTERBERG problematisch. Mit den Angaben in [107-109] zu den Randbedingungen der Brinkmangleichung Gl. (2.4) ist eine Lösung aus mathematischer Sicht nicht eindeutig möglich, da die Beschreibung des axialen Druckgradienten unklar bleibt. Dies ist aber notwendig, um die partielle Differentialgleichung in ein gewöhnliches Zweipunkt-Randwertproblem zu überführen, dass dann mit der in [107] angegebenen numerischen Lösungssoftware behandelbar ist. Eine detailliertere Beschreibung zur Lösungsstrategie der Brinkmangleichung kann jedoch [118] entnommen werden. In [118] wurde weiterhin festgestellt, dass die Unterschiede zwischen den als numerische Lösung der Brinkmangleichung ermittelten radialen Geschwindigkeitsverteilungen und dem empirischen Ansatz nach [124] nur wenig ausgeprägt sind. Für die in dieser Arbeit durchgeführten Vergleichsrechnungen wurden dementsprechend radiale Geschwindigkeitsverteilungen nach [124] verwendet. Weiterhin muss festgestellt werden, dass bezüglich der in [107] vorgeschlagenen empirischen Näherung zur radialen Porositätsverteilung Gl. (2.6) auch bei Kugelschüttungen weiterer Forschungsbedarf besteht. Durch eigene Messungen wurde für die untersuchten Kugelschüttungen ein Hohlraumanteil der unendlich ausgedehnten Schüttung von $\varepsilon = 0.451$ bestimmt (Bild 3.16). In Wandnähe ergeben sich dann unter Verwendung von Gl. (2.6) physikalisch nicht sinnvolle Porositäten $\varepsilon > 1$. Bei der Berechnung der ruhenden Bettleitfähigkeit nach Gl. (2.6) wie in [107] vorgeschlagen, führt dies in Gl. (A1.3) zu einem unbestimmten Ausdruck. Eine Berechnung mit dem Modell [107] war nur möglich, indem Gl. (2.6) auf einen Maximalwert $\varepsilon = 1$ künstlich begrenzt wurde. Auch erscheint die Vorgabe einer Randbedingung $T = T_W^l$ wie in [107] vorgeschlagen, insbesondere bei stationären

Problemen, bei denen Wand- und radiuskonstante Einlaufemperatur verschieden sind, problematisch. In diesem Fall ist kein radialer Temperaturgradient am Schüttungseintritt vorhanden und damit in Verbindung mit $T = T_W^I$ kein die Aufheizung der Schüttung über die Länge begründender Wärmestrom definiert.

Der Ansatz von ZEHNER/BAUER/SCHLÜNDER [83-86] sowie NILLES/MARTIN [67] beschreibt bei großen Durchströmungen das Geschehen im Rohrdurchmesser $D = 51 \text{ mm}$ deutlich genauer als im Rohrdurchmesser $D = 15 \text{ mm}$. Vermutlich ist dies darauf zurückzuführen, das in [83-86] mit relativ großen Rohrrinnendurchmessern gearbeitet wurde ([83-86] $D = 252 \text{ mm}$, [67] $D = 102, 46.6 \text{ mm}$) und die Approximationsgüte diese Korrelationen bei kleinen D entsprechend schlechter wird.

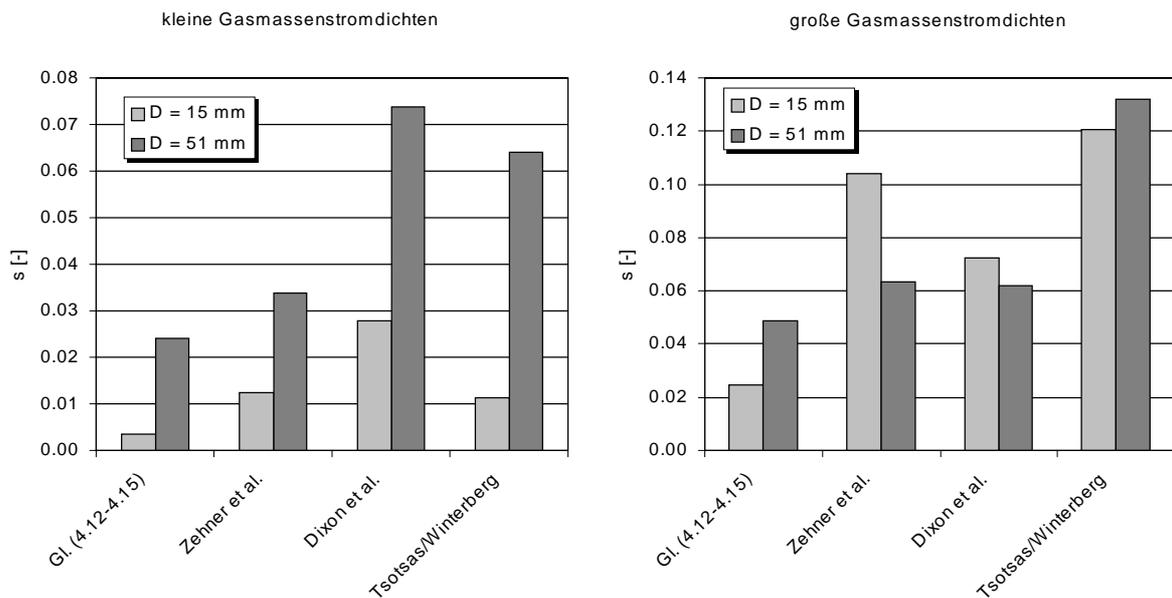


Bild 4.19 Beobachtete Standardabweichungen der Fehlerquadratsummen bei untersuchten Kugelschüttungen

Bei allen Korrelationen fallen die Abweichungen zwischen berechneten und gemessenen Temperaturen geringer aus, als die in Abschnitt 4.5.2 festgestellten deutlichen Unterschiede bei den Transportkoeffizienten selbst, dies zunächst erwarten lassen. Hierzu muss jedoch festgestellt werden, dass bei den Nachrechnungen durch Verwendung der real vermessenen Randbedingungen an den Begrenzungen der Schüttschicht das Wärmetransportproblem sehr präzise formuliert war. Bereits von NILLES [67] wurde zudem festgestellt, dass auch größere Unsicherheiten bei den radialen Wärmetransportparametern nicht zwangsläufig zu eben solchen Abweichungen zwischen berechneten und gemessenen Temperaturen beim reinen Wärmetransportproblem durchströmter Schüttungen führen müssen. Es ist jedoch fraglich, ob diese Argumentation auch auf die Verhältnisse in Anwesenheit einer chemischen Reaktion übertragbar sind. Aus theoretischer Sicht ist zu erwarten, dass die eigenen Korrelationen mit ihrer nachgewiesenen geringeren Streuung dann auch absolut zu wesentlich geringeren Abweichungen als die Verwendung der relativ stark streuenden Literaturkorrelationen insbesondere im Bereich geringer Durchströmung am kleinen Rohrdurchmesser führen. Eine Klärung u.a. dieser Fragestellung kann durch Anwendung des Konzeptes des Kombinationsreaktors erfolgen, entsprechende Arbeiten sind gegenwärtiger Forschungsgegenstand an der Professur Reaktionstechnik der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg [3, 6].

5. Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine auf einem neuartigen modularen Integralversuchsreaktor basierende Untersuchungs- und Auswertungsmethodik zur Untersuchung der Wärmetransportverhältnisse in gasdurchströmten, Festbettrohrreaktoren vorgestellt.

Durch theoretische Analysen mit einem neu abgeleiteten instationären, heterogenen Modell sowie aus den Versuchsergebnissen selbst wurde nachgewiesen, dass mit der beschriebenen instationären Versuchsdurchführung eine Maximierung des Informationsgehaltes der Messungen insbesondere im technisch relevanten Bereich kleiner Rohrdurchmesser und geringer Durchströmungen realisierbar war und eine Anwendbarkeit der so ermittelten Wärmetransportparameter in quasihomogenen Modellen, wie sie vom praktisch tätigen Verfahreningenieur häufig verwendet werden, gewährleistet bleibt.

Auf Grund einer separierten Versuchsdurchführung konnte eine sichere und statistisch zuverlässige Identifizierung der Wärmetransportparameter unter verschiedenen Prozessbedingungen erreicht werden.

Die experimentellen Untersuchungen wurden bei den technischen Katalyse relevanten D/d -Verhältnissen von 1...8, in den Rohrdurchmessern $D = 51, 32, 25$ und 15 mm , bei Reynoldszahlen von 0...9000 im Temperaturbereich von 20-350°C durchgeführt. Dadurch und durch die Verwendung von Kugeln ($\varepsilon = 0.45...0.65$) und Hohlzylindern ($\varepsilon = 0.49...0.77$) als untersuchte Partikelformen aus dem Katalysatorträgermaterial Mg-Silikat ist eine gute Übertragbarkeit der gewonnenen Ergebnisse auf den realen gasdurchströmten Festbettrohrreaktor gegeben.

Auf Grundlage der dargestellten theoretischen und experimentellen Vorgehensweise wurden unter praxisnahen Prozessbedingungen einfache Korrelationen für die Wärmetransportparameter erhalten, welche die eigenen Messungen deutlich genauer als bekannte Ansätze wiedergeben können. Es erfolgte sowohl aus theoretischer Sicht als auch auf Grundlage der eigenen experimentellen Befunde ein Nachweis, dass bei der Modellierung des Wärmetransportes im gasdurchströmten Festbettrohrreaktor bei allen Untersuchungsbedingungen die realen Verhältnisse mit dem klassischen Konzept des Wandwärmeübergangskoeffizienten am besten approximiert werden können.

Weiterhin wurde mit separierten Untersuchungen der einzelnen Wärmetransportmechanismen unter Vakuumbedingungen und im nichtdurchströmten Festbett gezeigt, dass eine Berücksichtigung von Strahlungsvorgängen im untersuchten Temperaturbereich nicht erfolgen muß.

Beim reinen Wärmetransportproblem hat die Berücksichtigung von axialen Leitvorgängen bei der Modellierung keinen Einfluss auf die Wiedergabegüte der eigenen Messungen. Im Gegensatz zur bisher vertretenen Mehrheitsmeinung wurde gezeigt, dass unregelmäßig geformte Katalysatorpartikel wie Hohlzylinder, die integralen Wärmeübertragungseigenschaften des Festbettes nicht generell verschlechtern, sondern bei kleinen Rohrdurchmessern und großen Durchströmungen im Vergleich zu Kugelschüttungen sogar verbessern können.

Eine Berücksichtigung radialer Porositäts- und Strömungsungleichverteilungen wie teilweise im jüngeren Schriftum vorgeschlagen, erlaubt keine genauere Wiedergabe der eigenen Messungen im Vergleich zum einfachen, zweiparametrischen quasihomogenen Pfropfenströmungsmodell.

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass eine verbesserte Beschreibung des Wärmetransportes gasdurchströmter Festbettrohrreaktoren nicht durch eine unnötige Verkomplizierung der beschreibenden Modelle sondern durch standardisierte Untersuchungen der jeweiligen Katalysatorcharge an einem geeigneten Versuchsreaktor erreichbar ist.

Aufgabe zukünftiger Forschung bleibt es, die dargestellte Vorgehensweise in Anwesenheit einer chemischen Reaktion möglichst unter Extrembedingungen beispielsweise mit dem Konzept des Kombinationsreaktors zu überprüfen.

Ausgehend von den eigenen Ergebnissen erscheint eine weitere Verbesserung der Vorhersagegenauigkeit quasihomogener Modelle kaum noch möglich, da die tatsächlichen Vorgänge im Festbett durch eine strukturell bedingte Anisotropie geprägt sind.

6. Summary

A new concept for the investigation and evaluation of the heat transfer in catalyst filled fixed-bed tubular reactors with gas flow based on a new modular integral research reactor was presented in this thesis.

A maximization of the informational yield of the experiments especially for technical relevant small tube diameters and small gas mass flow rates was achieved using a new instationary investigative approach. The experimental concept itself was determined on the basis of simulations with a new derived heterogeneous model. With this attempt it was ensured that the estimated heat transfer coefficients from instationary experiments remain suitable for the use in quasi-homogeneous models.

Based on separated experiments under different process conditions a save and reliable identification of the heat transfer coefficients was achievable.

The experimental parameters were varied as follows D/d – ratio 1...8, used tube diameters $D = 51, 32, 25$ and 15 mm, Reynolds-numbers 0...9000, temperature range 20-350°C. Furthermore spheres and hollow cylinders made from the original catalyst carrier material Mg-Silicate were used for the experiments in order to realise a high degree of conformity to the technical reactor.

Based on the presented theoretical and experimental methodology the own correlation's derived for realistic process conditions for the heat transfer parameters describe the measurements much more accurate than known approaches from literature.

The classical concept of the wall heat transfer coefficient was proved as the appropriated boundary condition at the reactor wall for all investigated process conditions from experimental results as well as from the theoretical point of view.

With separated investigations of the heat transfer mechanism in the fixed bed under different conditions (vacuum, gas filled and with fluid flow) it was shown that the heat transfer by radiation can be neglected for modelling.

It was shown that taking into account both axial dispersion or radial porosity and flow maldistributions doesn't improve the quality of prediction compared to the simple two-parametric plug-flow quasi-homogeneous model.

Contrary to the majority in literature the results of the own investigation showed that non regularly shaped particles like hollow cylinders doesn't decrease the heat transfer capability of the fixed bed compared to the use of spherical particles in general.

As a summary of this work one comes to the conclusion that an improvement of the accuracy of prediction of heat transfer in fixed beds is not related to the use of theoretical complicated mathematical models but to a proper experimental investigation of the heat transfer characteristics of the catalyst particles in a appropriated research reactor.

Some future work have to be conducted to prove the presented concept in the presence of a chemical reaction. The concept of the combination-reactor with his capability for realising extreme process conditions could be a appropriated tool for this task.

Based on the own results it seems that a further improvement of the quasi-homogeneous model is not achievable likely because of the structural anisotropic character of the fixed bed.

Literaturverzeichnis

- [1] Adler, R. et al.
Offenlegungsschrift DE 199 42349 A1
- [2] Adler, R.
Stand der Simulation von heterogen-gaskatalytischen Reaktionsabläufen in Festbettrohrreaktoren – Teil 1
Chem.-Ing.-Tech. 72 (2000) S. 555/564
- [3] Adler, R.
Stand der Simulation von heterogen-gaskatalytischen Reaktionsabläufen in Festbettrohrreaktoren – Teil 2
Chem.-Ing.-Tech. 72 (2000) S. 688/699
- [4] Adler, R. et al.
Verfahrenstechnische Berechnungsmethoden, Teil5: Chemische Reaktoren-Ausrüstungen
VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim 1987
- [5] Hennig, T.
Modellierung der axialen Rückvermischung in katalysatorgefüllten Rohrreaktorsegmenten des Baukastensystems gradientenbehafteter Reaktoren
Diplomarbeit, Martin-Luther-Universität, Halle, Professur Reaktionstechnik, 1998
- [6] Hennig, T.
Interne Modellstudie (09/98), Dissertation in Vorbereitung
Martin-Luther-Universität, Halle, Professur Reaktionstechnik
- [7] Blei, S.
Experimentelle Untersuchung von Wärmetransportprozessen in Schüttschichten mit numerischer Auswertung zur Parameteridentifizierung
Projektarbeit, Martin-Luther-Universität, Halle, Professur Reaktionstechnik, 2000
- [8] Fichtner, A.
Komplettierung und Erprobung einer automatisierten Reaktorschußanlage zur Ermittlung von Wärmetransportparametern
Projektarbeit, Martin-Luther-Universität, Halle, Professur Reaktionstechnik, 1999
- [9] Baehr, D.; Stephan, K.
Wärme- und Stoffübertragung
Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 1998
- [10] Baerns, M. et al.
Chemische Reaktionstechnik Band 1
Georg Thieme Verlag, Stuttgart New York 1988

- [11] Balakrishnan, A. R.; Pei, D. C. T.
Heat Transfer in Gas-Solid Packed Bed Systems. 1. A. Critical Review
Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev. 18 (1979) S. 30/40
- [12] Balakrishnan, A. R.; Pei, D. C. T.
Heat Transfer in Gas-Solid Packed Bed Systems 2. The Conduction Mode
Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev. 18 (1979) S. 40/46
- [14] Bauer, M.; Adler, R.; Reimer, B.; Krahn, G.
Sicherheitskonzeption einer Versuchsanlage im Technikumsmaßstab
Postervortrag, Dechema Jahrestagung Wiesbaden, 1999
- [15] Bauer, M.; Schreier, M.; Nowak, U.; Adler, R.
Beitrag zur mathematischen Modellierung des heterogen gaskatalytischen Rohrreaktors
mit einem Zweiphasenmodell
Chem. Techn. 50 (1998) S.169/176
- [16] Bauer, M.
Two-phase models for the fixed bed reactor
Poster-Session, SCCE II
Report 29, Technische Universität Hamburg-Harburg, 1999
- [17] Bauer, M.; Adler, R.
Untersuchungs- und Auswertungsmethode zur Bestimmung der radialen
Wärmetransportparameter in gasdurchströmten Rohrreaktor-Katalysator-Schüttungen
Postervortrag, XXXIV. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker, Weimar 21.-23. 3. 2001
- [18] Bauer, M.; Adler, R.
Neue Untersuchungs- und Auswertungsstrategie zur Charakterisierung des
Wärmetransportes in gasdurchströmten Rohrreaktor-Katalysator-Schüttungen
Chem. Techn., 53 (2001), im Druck
- [19] Bauer, M.
Studien zum Wärmetransport in Katalysatorschüttungen
Beitrag im Abstract-Band der Graduiertenförderung der Konrad-Adenauer-Stiftung,
Sankt Augustin, 2000
- [20] Birtigh, A. et al.
CFD in der chemischen Verfahrenstechnik aus industrieller Sicht
Chem.-Ing.-Tech. 72 (2000) S. 175/193
- [21] Botterill, J. S. M. et al.
The effective thermal conductivity of high temperature particulate beds
Int. J. Heat Mass Transfer 32 (1989) S. 595/609

- [22] Brötz, W.
Untersuchungen über Wärmeleitung , Stofftransport und Druckabfall in durchströmten Schüttgütern
Chem.-Ing.-Techn. 23 (1951) S. 408/416
- [23] Bronstein, I. N.
Taschenbuch der Mathematik
Verlag Harri Deutsch, Frankfurt a. M. 1995
- [24] Ceramtec
Datenblatt Catalyst Carrier F1/R
Firmenpublikation, PF 540, D-85921 Wunsiedel, 1991
- [25] Comiti, J. et al.
Mass transfer in fixed beds
Chem. Eng. Sci. 55 (2000) S. 5545/5554
- [26] Damköhler, G.
Einflüsse der Strömung, Diffusion und des Wärmeüberganges auf die Leistung von Reaktionsöfen
Ztschr. Elektrochem. 42 (1936) S. 846/863
- [27] Dag Book User Manual
Fa.IOtech, Cleveland, 1997
- [28] Daubert, T. E.; Danner, R. P.
Physical and Thermodynamical Properties of Pure Chemicals
Taylor & Francis, Washington 1998
- [29] Deuffhard, P.; Hohmann, A.
Numerische Mathematik
Walter de Gruyter, Berlin NewYork 1991
- [30] Deuffhard, P.; Hairer, E.; Zugck, J.
On step and Extrapolation Methods for Differential-Algebraic-Systems
Numer. Math. 51 (1987) S. 501/516
- [31] Dixon, A. G.
Wall and particle-shape effects on heat transfer in packed beds
Chem. Eng. Comm. 71 (1988) S. 217/237
- [32] Dixon, A. G.
An improved equation for the overall heat transfer coefficient in packed beds
Chem. Eng. Process. 35 (1996) S. 323/331
- [33] Dixon, A. G.; Cressweil, D. L.
Effective Heat Transfer Parameters for Transient Packed-Bed Models
AIChE J. 32 (1986) S. 809/819

- [34] Dixon, A. G.; Cresswell, D. L.
Theoretical Prediction of Effective Heat Transfer Parameters in Packed Beds
AIChE J. 25 (1979) S. 663/676
- [35] Dixon, A. G. et al.
Fluid-phase radial transport in packed beds of low tube-to-particle diameter ratio
Int. J. Heat Mass Transfer 27 (1984) S. 1701/1713
- [36] Dixon, A. G.; Labua, L. A.
Wall-to-fluid coefficients for fixed bed heat and mass transfer
Int. J. Heat Mass Transfer 28 (1985) S. 879/881
- [37] Dixon, A. G.; Melanson, M. M.
Solid conduction in low d_t/d_p beds of spheres, pellets and rings
Int. J. Heat Mass Transfer 28 (1985) S. 383/394
- [38] Dieterich, E.; Sorescu, G.; Eigenberger, G.
Numerische Methoden zur Simulation verfahrenstechnischer Prozesse
Chem.-Ing.-Tech. 64 (1992) S. 136/147
- [39] Eigenberger, G.; Ruppel, W.
Problems of Mathematical Modelling of Industrial Fixed-bed Reactors
Ger. Chem. Eng. 9 (1986) S. 74/83
- [40] Bey, O.; Eigenberger, G.
Fluid flow through catalyst filled tubes
Chem. Eng. Sci. 52 (1997) S. 1365/1376
- [41] Bey, O.; Eigenberger, G.
Strömungsverteilung und Wärmetransport in Schüttungen
VDI-Fortschrittsberichte Reihe 3/570, VDI-Verlag, Düsseldorf 1998, zgl. Dissertation
Universität Stuttgart
- [42] Cybulski, A.; Eigenberger, G.; Stankiewicz, A.
Operational and Structural Non-Idealities in Modeling and Design of Multitubular
Catalytic Reactors
Interner Bericht, Universität Stuttgart 1996
- [43] Daszkowski, T.
Strömung, Stoff- und Wärmetransport in schüttungsgefüllten Rohrreaktoren
Dissertation, Universität Stuttgart 1991
- [44] Daszkowski, T.; Eigenberger, G.
A reevaluation of fluid flow, heat transfer and chemical reaction in catalyst filled tubes
Chem. Eng. Sci. 47 (1992) S. 2245/2250

-
- [45] Fratzscher, W.; Picht, H.-P.
Stoffdaten und Kennwerte der Verfahrenstechnik
Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig – Stuttgart 1993
- [46] Froment, G.F.; Bischoff, K.-B.
Chemical reactor analysis and design
Wiley, New York 1990
- [47] Papageorgiou, J. N.; Froment, G. F.
Simulation models accounting for radial voidage profiles in fixed-bed reactors
Chem. Ing. Sci. 50 (1995) S. 3043/3056
- [48] De Wasch, A. P.; Froment, G. F.
Heat transfer in packed beds
Chem. Ing. Sci. 27 (1972) S. 567/576
- [49] Gnielinski, V.
Gleichungen zur Berechnung des Wärme- und Stoffaustausches in durchströmten ruhenden Kugelschüttungen bei mittleren und großen Pecletzahlen
vt-Verfahrenstechnik- 12 (1978) S. 363/366
- [50] Gnielinski, V.
Wärme- und Stoffübertragung in Festbetten
Chem.-Tech. 52 (1980) S. 228/236
- [51] Grah, A.
Persönliche Mitteilung
Konrad Zuse Zentrum für Informationstechnik Berlin, 2000
- [52] Gunn, D. J.
Transfer of heat or mass to particles in fixed and fluidised beds
Int. J. Heat Mass Transfer 21 (1978) S. 467/476
- [53] Gunn, D. J.; Khalid, M.
Thermal Dispersion and wall heat transfer in packed beds
Chem. Eng. Sci. 30 (1975) S. 261/267
- [54] Hlavacek, V.
Packed Catalytic Reactors
Ind. Eng. Chem. 62 (1970) S. 8/26
- [55] Hoffmann, H.
Progress in Modelling of Catalytic Fixed-Bed Reactors
Ger. Chem. Eng. 2 (1979) S. 258/267
- [56] Schnitzlein, K.; Hoffmann, H.
An alternative model for catalytic fixed bed reactors
Chem. Eng. Sci. 42 (1987) S. 2569/2577

- [57] Kűfner, R.; Hoffmann, H.
Implementation of radial porosity and velocity distribution in a reactor model for heterogeneous catalytic gasphase reactions
Chem. Eng. Sci. 45 (1990) S. 2141/2146
- [58] Hunt, M. L.; Tien, C. L.
Non-Darcian flow, heat and mass transfer in catalytic packed-bed reactors
Chem. Eng. Sci. 45 (1990) S. 55-63
- [59] Klobasa, F.
Messung der Wärmeleitfähigkeit einer Keramikprobe
Bericht, Universität Hannover, Institut für Thermodynamik, 2000
- [60] Kummer, M.
Kontrolle der axialen Temperaturverteilung in gepackten Reaktoren
Chem. Techn. 51 (1999) S. 140/141
- [61] Kunii, D.; Smith, J. M.
Heat Transfer Characteristics of Porous Rocks
AIChE. J. 6 (1960) S. 71/78
- [62] Landolt – Börnstein
II. Band, Eigenschaften der Materie in ihren Aggregatzuständen, 4. Teil Kalorische Zustandsgrößen
Springer-Verlag, Berlin – Heidelberg 1961
- [63] Ziolkowski, D.; Legawiec, B.
Remarks upon thermokinetic Parameters
Chem. Eng. Process. 21 (1987) S. 64/76
- [64] Legawiec, B.; Ziolkowski, D.
Axial thermal effective conductivity in packed-bed catalytic tubular reactors
Chem. Eng. Sci. 52 (1997) S. 1875/1882
- [65] Leupold, W. et al.
Analysis für Ingenieure
Fachbuchverlag Leipzig, 1991
- [66] Li, C.-H.; Finlayson, B. A.
Heat transfer in packed beds – a reevaluation
Chem. Eng. Sci. 32 (1977) S. 1055/1066
- [67] Nilles, M.
Wärmeübertragung an der Wand durchströmter Schüttungsrohre
VDI-Fortschrittsberichte Reihe 3/264, VDI-Verlag, Düsseldorf 1991, zgl. Dissertation
Universität Karlsruhe

-
- [68] Martin, H.; Nilles, M.
Radiale Wärmeleitung in durchströmten Schüttungsrohren
Chem.-Ing.-Tech. 65 (1993) S.1468/1477
- [69] Raghavan, V. R.; Martin, H.
Modelling of two-Phase thermal conductivity
Chem. Eng. Process. 34 (1995) S. 439/446
- [70] Microsoft Fortran Power Station
Language Guide
Microsoft Corporation 1993
- [71] Molerus, O.
Zweckmäßig definierte dimensionslose Kennzahlen zur Beschreibung von
Strömungszuständen in dispersen Systemen
Chem.-Ing.-Tech. 70 (1998) S. 548/552
- [72] Nowak, U.
Erste Schritte zu einer PARAZI – Dokumentation
Interner Bericht, Konrad-Zuse-Zentrum für Informationstechnik Berlin, 1999
- [73] Novak, U.
Adaptive Linienmethoden für nichtlineare parabolische Systeme in einer
Raumdimension
Konrad-Zuse-Zentrum für Informationstechnik Berlin, 1993
- [74] Freiwald, M. G.; Paterson, W. R.
Accuracy of model predictions and reliability of experimental data for heat transfer in
packed beds
Chem. Eng. Sci. 47 (1992) S. 1545/1560
- [75] Paterson, W. R.; Carberry, J. J.
Fixed bed catalytic reactor modelling
Chem. Eng. Sci. 38 (1983) S. 175/180
- [76] Perry, R. H.
Chemical Engineers' Handbook
McGraw-Hill Book Company, New York 1991
- [77] Press, W. H. et al
Numerical Recipes
Cambridge University Press 1989
- [78] Pons, M.; Dantzer, P.; Guilleminot, J. J.
A measurement technique and a new model for the wall heat transfer coefficient of a
packed bed of (reactive) powder without gas flow
Int. J. Heat Mass Transfer 36 (1993) S. 2635/2646

- [79] Rade, L.; Westergren, R.
Springers Mathematische Formeln
Springer-Verlag, 1997
- [80] Renken, A.
Instationäre Reaktionsführung zur Modellierung heterogen katalytischer Reaktionen
Chem.-Ing.-Tech. 62 (1990) S. 724/733
- [81] Rice, R. G.; Duong, D. D.
Applied Mathematics and Modelling for Chemical Engineers
John Wiley & Sons, New York 1994
- [82] Schlünder, E. U.; Tsotsas, E.
Wärmeübergang in Festbetten, durchmischten Schüttgütern und Wirbelschichten,
Georg Thieme Verlag, Stuttgart-New York 1988
- [83] Bauer, R; Schlünder, E. U.
Die effektive Wärmeleitfähigkeit gasdurchströmter Schüttungen
vt-Verfahrenstechnik- 11 (1977) S. 605/614
- [84] Zehner, P.; Schlünder, E. U.
Die effektive Wärmeleitfähigkeit durchströmter Kugelschüttungen bei mäßigen und
hohen Temperaturen
Chem.-Ing.-Tech. 45 (1973) S. 272/276
- [85] Zehner, P.; Schlünder, E. U.
Einfluß der Wärmestrahlung und des Druckes auf den Wärmetransport in nicht
durchströmten Schüttungen
Chem.-Ing.-Tech. 44 (1972) S. 1303/1308
- [86] Zehner, P.
Experimentelle und theoretische Bestimmung der effektiven Wärmeleitfähigkeit
durchströmter Kugelschüttungen bei mäßigen und hohen Temperaturen
Dissertation, Universität Karlsruhe 1972
- [87] Hennecke, F.-W.
Über den Wandwiderstand beim Wärmetransport in Schüttungsrohren
Dissertation, Universität Karlsruhe 1972
- [88] Hennecke, F.-W.; Schlünder, E. U.
Wärmeübergang in beheizten oder gekühlten Rohren mit Schüttungen aus Kugeln,
Zylindern und Rasching-Ringen
Chem.-Ing.-Tech. 45 (1973) S. 277/284
- [89] Schulze, H.
Glas
Springer -Verlag, Berlin – Heidelberg 1988

-
- [90] Schwetlick, H.; Kretzschmar, H.
Numerische Verfahren für Naturwissenschaftler und Ingenieure
Fachbuchverlag Leipzig 1991
- [91] Sederman, A. J. et al.
Structure-flow correlations in packed beds
Chem. Eng. Sci. 53 (1998) S. 2117/2128
- [92] Sederman, A. J. et al.
Magnetic resonance imaging of liquid flow and pore structure within packed beds
Chem. Eng. Sci. 52 (1997) S. 2239/2250
- [93] Johns, M. L.; Sederman, A. J. et al.
Local Transitions in Flow Phenomena through Packed Beds Identified by MRI
AIChE J. 46 (2000) S. 2151/2161
- [94] Seidel, H.-P.
Untersuchungen zum Wärmetransport in Füllkörpersäulen
Chem.-Ing.-Tech. 37 (1965) S. 1125/1132
- [95] Specchia, V.; Baldi, G.; Sicardi, S.
Heat transfer in packed bed reactors with one-phase flow
Chem. Eng. Comm. 4 (1980) S.361/380
- [96] Stephan, K.; Mayinger, F.
Thermodynamik Band 1
Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg 1992
- [97] Thomeo, J. C.; Freire, J. T.
Heat transfer in fixed bed: a model non-linearity approach
Chem. Eng. Sci. 55 (2000) S. 2329/2338
- [98] Tien, C. L.
Thermal Radiation in Packed and Fluidized Beds
J. of Heat Transfer 110 (1988) S. 1230/1242
- [99] Tsotsas, E.
Entwicklungsstand und Perspektiven der Modellierung von Transportvorgängen in durchströmten Festbetten
Chem.-Ing.-Tech. 72 (2000) S. 313/321
- [100] Tsotsas, E.
Transportvorgänge in Festbetten
Chem.-Ing.-Tech. 64 (1992) S. 313/322
- [101] Tsotsas, E.
Über die Wärme- und Stoffübertragung in durchströmten Festbetten
VDI - Fortschrittsberichte Reihe 3/223, VDI-Verlag, Düsseldorf 1990

- [102] Tsotsas, E.; Schlünder, E. U.
Heat transfer in packed beds with fluid flow: Remarks on the meaning and the calculation of a heat transfer coefficient at the wall
Chem. Eng. Sci. 45 (1990) S. 819/837
- [103] Tsotsas, E.; Schlüder, E. U.
Numerical calculation of the thermal conductivity of two regular bidispersed beds of spherical particles
Computers chem. Engng. 14 (1990) S. 1031/1038
- [104] Tsotsas, E.; Schlüder, E. U.
Some remarks on channelling and on radial dispersion in packed beds
Chem. Eng. Sci. 43 (1988) S. 1200/1203
- [105] Tsotsas, E.; Schlüder, E. U.
Impact of Particle Size Dispersion on Thermal Conductivity of Packed Beds: Measurement, Numerical Simulation, Prediction
Chem. Eng. Technol. 14 (1991) S.421/427
- [106] Tsotsas, E.; Martin, H.
Thermal Conductivity of Packed Beds: A Review
Chem. Eng. Process. 22 (1987) S. 19/37
- [107] Winterberg, M.
Modellierung des Wärme- und Stofftransportes in durchströmten Festbetten mit homogenen Einphasenmodellen VDI - Fortschrittsberichte Reihe 3/654, VDI-Verlag, Düsseldorf 2000
- [108] Winterberg, M.; Tsotsas, E.
Correlations for effective heat transport coefficients in beds packed with cylindrical particles
Chem. Eng. Sci. 55 (2000) S. 5937/5943
- [109] Winterberg, M.; Tsotsas, E.; Krischeke, A.; Vortmeyer, D.
A simple and coherent set of coefficients for modelling of heat and mass transport with and without chemical reaction in tubes filled with spheres
Chem. Eng. Sci. 55 (2000) S. 967/979
- [110] Winterberg, M.; Tsotsas, E.
Impact of Tube-to-Particle-Diameter Ratio on Pressure Drop in Packed Beds
AIChE J. 46 (2000) S. 1084/1088
- [111] VDI – Wärmeatlas, Abschnitt KC1
Gasstrahlung
Springer -Verlag, Berlin – Heidelberg 1997

- [112] VDI – Wärmeatlas, Abschnitt Mh
Wärmeleitung und Dispersion in durchströmten Schüttungen
Springer -Verlag, Berlin Heidelberg 1997
- [113] VDI – Wärmeatlas, Abschnitt Ga
Wärmeübertragung bei der Strömung der Rohre
Springer -Verlag, Berlin Heidelberg 1997
- [114] VDI – Wärmeatlas, Abschnitt Dee
Wärmeleitfähigkeit von Schüttungen
Springer -Verlag, Berlin Heidelberg 1997
- [115] Villadsen, J.
Challenges and CUL-DE-SACS in reactor modelling
Chem. Eng. Sci. 43 (1988) S. 1725/1738
- [116] Vogel, W.
Glaschemie
Springer-Verlag, Berlin Heidelberg 1992
- [117] Haidegger, E.
Der radiale Wärmetransport in wandgekühlten katalytischen Festbettreaktoren mit exothermer chemischer Reaktion
Dissertation, TU-München 1990
- [118] Rottschäfer, K.
Geschwindigkeitsverteilungen in durchströmten Füllkörperschüttungen
VDI-Fortschrittsberichte Reihe 3/464, VDI-Verlag, Düsseldorf 1997, zgl. Dissertation
Technische Universität München
- [119] Wakao, N.; Vortmeyer, D.
Pressure dependency of effective thermal conductivity of packed beds
Chem. Eng. Sci. 26 (1971) S. 1753/1764
- [120] Hein, S.; Vortmeyer, D.
Wandgekühlte chemische Festbettreaktoren und deren Modellierung mit Ein- und Zweiphasenmodellen
Z. Naturforsch. 50a, (1995) S. 568/576
- [121] Haidegger, E.; Vortmeyer, D.; Wagner, P.
Simultane Lösung von Energie-, Stoff- und Impulsgleichungen für wandgekühlte chemische Festbettreaktoren
Chem.-Ing.-Tech. 61 (1989) S. 647/650
- [122] Giese, M.; Rottschäfer, K.; Vortmeyer, D.
Measured and Modeled Superficial Flow Profiles in Packed Beds with Liquid Flow
AIChE J. 44 (1998) S. 484/490

- [123] Cheng ,P.; Vortmeyer, D.
Transverse thermal dispersion and wall channelling a packed bed with forced convective flow
Chem. Eng. Sci. 43 (1988) S. 2523/2532
- [124] Vortmeyer, D.; Schuster, J.
Evaluation of Steady flow Profiles in rectangular and circular packed beds by a variational method
Chem. Eng. Sci. 38 (1983) S.1691/1699
- [125] Vortmeyer, D.
Radiation in Packed Solids
Ger. Chem. Eng. 3 (1980) S. 124/138
- [126] Vortmeyer, D.
Authors' reply to comments by K. R. Westerterp et al.
Chem. Eng. Sci. 48 (1993) S. 2670/2673
- [127] Vortmeyer, D.; Haidegger, E.
Discrimination of three approaches to evaluate heat fluxes for wall-cooled fixed bed chemical reactors
Chem. Eng. Sci. 46 (1991) S. 2651/2660
- [128] Giese, M.; Vortmeyer, D.; Krischke, A.
Effektive Viskositäten zur Modellierung von Strömungen in Festbetten
Chem.-Ing.-Tech. 69 (1997) S. 1309/1310
- [129] Wakao, N.; Chen, B. H.
Some Models for Unsteady-state Heat Transfer in Packed Bed Reactors
Proceedings ICREC, New Delhi 1987, Wiley Eastern LTD, 1987
- [130] Weiss, S.
Thermische Verfahrenstechnik
Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig Stuttgart, 1992
- [131] Westerterp, K. R.
Comments on discrimination of three approaches to evaluate heat for wall-cooled fixed bed chemical reactors
Chem. Eng. Sci. 48 (1993) S. 2669/2770
- [132] Borkink, J. G. H.; Westerterp, K. R.
Significance of the radial porosity profile for the description of heat transport in wall-cooled packed beds
Chem. Eng. Sci. 49 (1994) S. 863/876
- [133] Borkink, J. G. H.; Westerterp, K. R.
Determination of effective heat transport coefficients for wall-cooled packed beds
Chem. Eng. Sci. 47 (1992) S. 2337/2342

- [134] Borkink, J. G. H.; Borman, P. C.; Westerterp, K. R.
Modelling of radial heat transport in wall-cooled packed beds
Chem. Eng. Comm. 121 (1993) S. 135/155
- [135] Schouten, E. P. E.; Borman, P. C.; Westerterp, K. R.
Oxidation of ethene in a wall-cooled packed-bed reactor
Chem. Eng. Sci. 49 (1995) S. 4725/4747
- [136] Wijngaarden, R. J.; Westerterp, K. R.
A heterogeneous model for heat transfer in packed beds
Chem. Eng. Sci. 48 (1993) S. 1273/1280
- [137] Wijngaarden, R. J.; Westerterp, K. R.
Do the effective heat conductivity and the heat transfer coefficient at the wall inside a packed bed depend on a chemical reaction? Weaknesses and applicability of current models
Chem. Eng. Sci. 44 (1989) S. 1653/1663
- [138] Yagi, S.; Kunii, D.
Studies on Effective Thermal Conductivities in packed beds
AIChE J. 3 (1957) S. 373/381
- [139] Zurmühl, R.
Praktische Mathematik für Ingenieure und Physiker
Springer-Verlag, Berlin – Heidelberg 1994

Anhang

A Literaturkorrelationen für die Vergleichsrechnungen in Kap. 4

A1 Effektive Wärmeleitfähigkeit der durchströmten und der nichtdurchströmten Schüttung nach ZEHNER/BAUER/SCHLÜNDER [83-86]¹

$$\frac{\lambda_r}{\lambda^G} = \frac{\lambda^{PS}}{\lambda^G} + \frac{Pe}{K_r} \quad (\text{A1.1})$$

mit:

$$K_r = K_{r,\infty} \cdot \left[2 - \left(1 - \frac{2}{D/d} \right)^2 \right] \quad (\text{A1.2})$$

und der effektiven Wärmeleitfähigkeit der ruhenden, nichtdurchströmten Schüttung,

$$\frac{\lambda^{PS}}{\lambda^G} = (1 - \sqrt{1 - \varepsilon}) \cdot \left[\frac{\varepsilon}{(\varepsilon - 1) + \frac{\lambda^G}{\lambda_D}} + \varepsilon \cdot \frac{\lambda_{rad}}{\lambda^G} \right] + \sqrt{1 - \varepsilon} \cdot \left[\varphi \cdot \frac{\lambda^P}{\lambda^G} + (1 - \varphi) \cdot \frac{\lambda_{so*}}{\lambda^G} \right] \quad (\text{A1.3})$$

mit

$$\frac{\lambda_{so*}}{\lambda^G} = \frac{2}{M} \cdot \left(\frac{B \cdot \left(\frac{\lambda^P}{\lambda^G} + \frac{\lambda_{rad}}{\lambda^G} - 1 \right) \cdot \frac{\bar{\lambda}^G}{\lambda_D} / \frac{\lambda^P}{\lambda^G}}{M^2} \cdot \ln \frac{\left(\frac{\lambda^P}{\lambda^G} + \frac{\lambda_{rad}}{\lambda^G} \right) \cdot \frac{\bar{\lambda}^G}{\lambda_D}}{B \left[1 + \left(\frac{\bar{\lambda}^G}{\lambda_D} - 1 \right) \cdot \left(\frac{\lambda^P}{\lambda^G} + \frac{\lambda_{rad}}{\lambda^G} \right) \right]} \right. \\ \left. - \frac{B-1}{M} \cdot \frac{\bar{\lambda}^G}{\lambda_D} + \frac{B+1}{2B} \left\{ \frac{\lambda_{rad}}{\lambda^G} \cdot \frac{\bar{\lambda}^G}{\lambda_D} - B \cdot \left[1 + \left(\frac{\bar{\lambda}^G}{\lambda_D} - 1 \right) \frac{\lambda_{rad}}{\lambda^G} \right] \right\} \right) \quad (\text{A1.4})$$

$$M = \left[1 + \left(\frac{\lambda_{rad}}{\lambda^G} - B / \frac{\bar{\lambda}^G}{\lambda_D} \right) / \frac{\lambda^P}{\lambda^G} \right] \cdot \frac{\bar{\lambda}^G}{\lambda_D} - B \cdot \left(\frac{\bar{\lambda}^G}{\lambda_D} - 1 \right) \cdot \left(1 + \frac{\lambda_{rad}}{\lambda^G} / \frac{\lambda^P}{\lambda^G} \right) \quad (\text{A1.5})$$

¹ Der eigenen experimentellen Datenbasis entsprechend werden die Gleichungen für eine monodisperse Schüttung ohne Berücksichtigung einer Oxidschicht um die Partikeln angegeben.

$$B = C_{Form} \cdot \left(\frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} \right)^{10/9} \quad (A1.6)$$

$$\frac{\lambda_{rad}}{\lambda^G} = \frac{0.04 \cdot C_S}{\left(\frac{2}{\varepsilon} - 1 \right)} \cdot \left(\frac{T}{100} \right)^3 \cdot d \quad (A1.7)$$

$$\frac{\overline{\lambda^G}}{\lambda_D} = 1 + \frac{2 \cdot \sigma}{d} \cdot \left(\frac{2}{\gamma} - 1 \right) \quad (A1.8)$$

A2 Wandwarmenubergangskoeffizient nach NILLES/MARTIN [67]

$$Nu_W = \left(1.3 + 5 \cdot \frac{d}{D} \right) \cdot \frac{\lambda^{PS}}{\lambda^G} + 0.19 \cdot Pe^{0.75} \cdot Pr^{-0.42} \quad (A2.1)$$

mit λ^{PS} nach A1

A3 Effektive Wärmeleitfähigkeit der nichtdurchströmten Schüttung nach KUNII/SMITH [61]

$$\frac{\lambda^{PS}}{\lambda^G} = \varepsilon \cdot \left[1 + \frac{\alpha_{rad}^G \cdot d}{\lambda^G} \right] + \left[\frac{(1-\varepsilon)}{\frac{1}{1/\phi + d} \cdot \frac{\alpha_{rad}^P}{\lambda^G} + \frac{2}{3\kappa}} \right] \quad (A3.1)$$

mit

$$\alpha_{rad}^P = 2.27 \cdot 10^{-7} \cdot \frac{e}{2-e} \cdot T^3 \quad (A3.2)$$

$$\alpha_{rad}^P = 2.27 \cdot 10^{-7} \cdot \left[1 + \frac{\varepsilon}{2(1-\varepsilon)} \cdot \frac{1-e}{e} \right]^{-1} \cdot T^3 \quad (A3.3)$$

$$\phi = \begin{cases} \phi_2 & \varepsilon < 0.26 \\ \phi_2 + (\phi_1 - \phi_2) \cdot \frac{\varepsilon - 0.26}{0.476 - 0.26} & 0.26 < \varepsilon < 0.476 \\ \phi_1 & \varepsilon > 0.476 \end{cases} \quad (A3.4)$$

$$\phi_1 = \frac{0.333 \cdot \left(1 - \frac{1}{\kappa} \right)^2}{\ln\{\kappa - 0.577 \cdot (\kappa - 1)\} - 0.423 \cdot \left(1 - \frac{1}{\kappa} \right)} - \frac{2}{3\kappa} \quad (A3.5)$$

$$\phi_2 = \frac{0.072 \cdot \left(1 - \frac{1}{\kappa}\right)^2}{\ln\left\{\kappa - 0.925 \cdot (\kappa - 1)\right\} - 0.075 \cdot \left(1 - \frac{1}{\kappa}\right)} - \frac{2}{3\kappa} \quad (\text{A3.6})$$

$$\kappa = \frac{\lambda^P}{\lambda^G} \quad (\text{A3.7})$$

A4 Effektive Wärmeleitfähigkeit der durchströmten Schüttung nach DIXON et al. [37]

$$\frac{1}{Pe_r} = \frac{1}{Pe_r^G} \frac{\lambda^{PS}}{\lambda^G} \cdot (\text{Re} \cdot \text{Pr})^{-1} \cdot \left(\frac{Bi^G + 4}{Bi^G}\right) \quad (\text{A4.1})$$

mit

λ^{PS} nach Gl. (A3.1)

$$Bi^G = \frac{\alpha^{GW} \cdot R}{\lambda_r^G}, \text{ mit } \alpha^{GW} \text{ nach Gl. (A5.1)} \quad (\text{A4.2})$$

$$Pe_r^G = \frac{G \cdot c_p \cdot d}{\lambda_r^G} = 10 \quad (\text{A4.3})$$

A5 Wandwärmübergangskoeffizient nach DIXON et al. [36]

$$Nu_W = \left[1 - 1.5 \cdot \left(\frac{D}{d}\right)^{1.5}\right] \cdot \text{Re}^{1/3} \cdot \text{Pr}^{0.61} \quad (\text{A5.1})$$

A6 Radial abhängige, effektive Wärmeleitfähigkeit nach WINTERBERG/TSOTSAS [107-109]

$$\lambda_r(r) = \lambda_r^{PS}(r) + K_1 Pe_0 \frac{w_c}{w_0} f(R-r) \overline{\lambda^G} \quad (\text{A6.1})$$

mit:

$$f(R-r) = \begin{cases} \left(\frac{R-r}{K_2 \cdot d}\right)^2 & \text{für } 0 \leq R-r \leq K_2 d \\ 1 & \text{für } K_2 \leq R-r \leq R \end{cases} \quad (\text{A6.2a,b})$$

Kugelschüttungen:

$$\varepsilon(r) = \varepsilon_{\infty} \cdot \left(1 + 1.36 \cdot \exp \left[-5.0 \cdot \frac{R-r}{d} \right] \right)$$

$$K_1 = \frac{1}{8}$$

$$K_2 = 0.44 + 4 \cdot \exp \left(-\frac{\text{Re}}{70} \right)$$

Zylinderschüttungen:

$$\varepsilon(r) = \varepsilon_{\infty} \cdot \left(1 + \left(\frac{0.65}{\varepsilon_{\infty}} - 1 \right) \cdot \exp \left[-6.0 \cdot \frac{R-r}{d} \right] \right) \quad (\text{A6.3})$$

$$K_1 = \frac{1}{6.25} \quad (\text{A6.4})$$

$$K_2 = 0.40 + 0.6 \cdot \exp \left(-\frac{\text{Re}}{230} \right) \quad (\text{A6.5})$$

Im Modell nach WINTERBERG und TSOTSAS soll eine radiale Verteilung der Axialgeschwindigkeit berücksichtigt werden, die als Lösung der erweiterten Brinkmann-Gleichung ermittelt wird.

$$\frac{\partial p}{\partial z} = -150 \frac{(1-\varepsilon(r))^2}{\varepsilon(r)^3} \frac{\eta}{d^2} w(r) - 1.75 \frac{(1-\varepsilon(r))}{\varepsilon(r)^3} \frac{\rho}{d} w(r)^2 + \frac{\eta_{\text{eff}}}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial w(r)}{\partial r} \right) \quad (\text{A6.6})$$

mit den Randbedingungen:

$$r=0: \quad \frac{\partial w(r)}{\partial r} = 0 \quad (\text{A6.7})$$

$$r=R: \quad w=0 \quad (\text{A6.8})$$

$$V = \int_0^R 2\pi r w(r) dr \quad (\text{A6.9})^2$$

und dem empirischen Ansatz für die effektive radiale Viskosität nach GIESE[128]:

Kugelschüttungen:

$$\frac{\eta_{\text{eff}}}{\eta^G} = 2.0 \cdot \exp \left(3.5 \cdot 10^{-3} \cdot \text{Re} \right)$$

Zylinderschüttungen:

$$\frac{\eta_{\text{eff}}}{\eta^G} = 1.6 \quad (\text{A6.10})$$

A7 Empirischer Ansatz für die radiale Verteilung der Axialgeschwindigkeit nach VORTMEYER/SCHUSTER [124]

$$\frac{w(r)}{w_0} = b \cdot \left[1 - \exp \left(a \frac{R-r}{d} \right) \cdot \left(1 - n \frac{R-r}{d} \right) \right] \quad (\text{A7.1})$$

$$0.1 \leq \text{Re} \leq 1$$

$$n = 112.5 - 26.31 \cdot \text{Re} + 10.97 \cdot \text{Re}^2 - 0.1804 \cdot \text{Re}^3 \quad (\text{A7.2})$$

² In den Arbeiten [107-109] wird diese Randbedingung nicht angegeben, sie ist aber zur Lösung der DGL (A6.6) notwendig und wurde den Originalarbeiten von VORTMEYER et al. entnommen [118, 121]

$$1 \leq \text{Re} \leq 1000$$

$$n = -1803 + 201.62 \cdot (\ln \text{Re} + 4) - 3737 \cdot (\ln \text{Re} + 4)^{0.5} + 5399 \cdot (\ln \text{Re} + 4)^{0.33} \quad (\text{A7.3})$$

$$\text{Re} > 1000$$

$$n = 27 \quad (\text{A7.4})$$

$$a = \frac{4n}{4-n} \quad (\text{A7.5})$$

$$b = 0.5 \cdot R^{*2} \left[\frac{R^*}{a} \cdot \left(1 + \frac{n}{a} \right) + 0.5 R^{*2} + a^{-1} + \frac{2n}{a^3} \cdot a^{-2} \cdot \exp(aR^*) \cdot \left(n \cdot R^* - \frac{2n}{a} - 1 \right) \right]^{-1} \quad (\text{A7.6})$$

$$R^* = \frac{R}{d} \quad (\text{A7.7})$$

B Durchgeführte Versuche

Die umfangreichen Versuchsdaten der instationären Aufheizversuche sind auf Datenträger an der Professur Reaktionstechnik des Institutes für Verfahrenstechnik der Martin-Luther-Universität Halle Wittenberg, D-06099 Halle vorhanden.

Wissenschaftlicher Lebenslauf

Michael Bauer
geb. 01.08.1973 in Halle/Saale
verheiratet mit Daniela Bauer, eine Tochter Lea

1980-1990	allgemeinbildende Oberschule
1992	Abitur am Domgymnasium zu Merseburg
1992-1993	Grundwehrdienst bei der Bundeswehr
1993	Praktikum bei der Fa. L+H, Schkopau
1993-1994	Studium Maschinenbau an der Technischen Universität Braunschweig
1994-1998	Studium der Verfahrenstechnik an der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg am Campus Merseburg
1997	Praktikum bei The Dow Chemical Company, Midland, MI in den USA
WS 1995	Vordiplom
WS 1998	Abschluss als Dipl.-Ing. für Verfahrenstechnik
1998-2001	Wissenschaftlicher Mitarbeiter an der Professur Reaktionstechnik des Institutes für Verfahrenstechnik der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg
seit 01.04.2001	Tätigkeit bei der Bayer AG, Leverkusen