

Nichtlineare Analyse und technische Nutzung zirkulierender Reaktionszonen

Von der Fakultät Verfahrenstechnik und Technische Kybernetik der Universität Stuttgart
zur Erlangung der Würde eines Doktor-Ingenieurs (Dr.-Ing.) genehmigte Abhandlung

Vorgelegt von

Dipl.-Ing. Michael Mangold

aus Ravensburg

Hauptberichter:	Prof. Dr.-Ing. Dr.h.c.mult. E.D. Gilles
Mitberichter:	Prof. Dr.-Ing. habil. K. Sundmacher
Tag der mündlichen Prüfung:	3. November 2000

Institut für Systemdynamik und Regelungstechnik
der Universität Stuttgart
2000

Forschungsberichte aus dem Max-Planck-Institut
für Dynamik komplexer technischer Systeme

Band 4

Michael Mangold

**Nichtlineare Analyse und technische Nutzung
zirkulierender Reaktionszonen**

D 93 (Diss. Universität Stuttgart)

Shaker Verlag
Aachen 2000

Die Deutsche Bibliothek - CIP-Einheitsaufnahme

Mangold, Michael:

Nichtlineare Analyse und technische Nutzung zirkulierender Reaktionszonen/

Michael Mangold. Aachen : Shaker, 2000

(Forschungsberichte aus dem Max-Planck-Institut für Dynamik
komplexer technischer Systeme ; Bd. 4)

Zugl.: Stuttgart, Univ., Diss., 2000

ISBN 3-8265-8249-7

Copyright Shaker Verlag 2000

Alle Rechte, auch das des auszugsweisen Nachdruckes, der auszugsweisen
oder vollständigen Wiedergabe, der Speicherung in Datenverarbeitungs-
anlagen und der Übersetzung, vorbehalten.

Printed in Germany.

ISBN 3-8265-8249-7

ISSN 1439-4804

Shaker Verlag GmbH • Postfach 1290 • 52013 Aachen

Telefon: 02407 / 95 96 - 0 • Telefax: 02407 / 95 96 - 9

Internet: www.shaker.de • eMail: info@shaker.de

Meinen Eltern

Vorwort

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Systemdynamik und Regelungstechnik der Universität Stuttgart sowie am Max-Planck-Institut für Dynamik komplexer technischer Systeme in Magdeburg.

Herrn Dr.-Ing. Dr.h.c.mult. E.D. Gilles danke ich herzlich für die Betreuung und engagierte Förderung dieser Arbeit sowie für die vielen wertvollen Hinweise und Ideen. Ebenso möchte ich Herrn Prof. Dr.-Ing. habil. K. Sundmacher für die Übernahme und die rasche Anfertigung des Mitberichts danken. Herrn Prof. Dr.-Ing. Dr.h.c. Zeitz danke ich für die Unterstützung und Förderung bereits in studentischer Zeit.

Allen Kolleginnen und Kollegen am Stuttgarter und am Magdeburger Institut danke ich für das sehr gute Arbeitsklima und die stete Diskussions- und Hilfsbereitschaft. Insbesondere bedanke ich mich bei Herrn Dr.-Ing. A. Kienle für seine zahlreichen Anregungen.

Magdeburg, November 2000

Michael Mangold

Inhaltsverzeichnis

1	Einführung	1
2	Wellenansätze zur Beschreibung wandernder Reaktionszonen	6
2.1	Eingeschwungene Wellenlösungen in unendlich ausgedehnten Festbetten	7
2.1.1	Existenz und Eindeutigkeit asymptotischer formstabiler Wellenlösungen	7
2.1.2	Übertragbarkeit des unendlich ausgedehnten Systems auf Systeme endlicher Länge	11
2.1.3	Berechnung eingeschwungener Wellenlösungen	17
2.2	Wellenlösungen in Festbetten endlicher Länge	23
2.2.1	Berechnung nicht eingeschwungener Wellenlösungen	23
2.2.2	Wellenmodell mit quasistationärer Reaktionszone	26
2.2.3	Wellenmodell mit dynamischer Berechnung der Maximaltemperatur	29
2.3	Zusammenfassung	33
3	Nichtlineare Analyse einer modularen Modellfamilie für den Zirkulationsreaktor	34
3.1	Modell mit Wandenergiebilanz und dynamischer Materialbilanz (MODEL I)	35
3.2	Modell mit Wandenergiebilanz und quasistationärer Materialbilanz (MODEL II)	44

3.3	Modell mit gemeinsamer Energiebilanz für Schüttung und Wand (MODELL III)	47
3.4	Quasistationäre Modellierung des Wärmeübergangs im Wärmetauscher (MODELL IV)	50
3.5	Modell mit Vernachlässigung der Wärmeleitung (MODELL V)	55
3.6	Modellierung des Zirkulationsreaktors unter Verwendung von Wellenfrontansätzen (MODELL VI)	59
3.7	Zusammenfassung	65
4	Gekoppelte Reaktionszonen im Zirkulationsreaktor	66
4.1	Ergebnisse experimenteller Untersuchungen zur Totaloxidation von Ethen/Chlormethan-Gemischen	67
4.2	Analyse thermisch gekoppelter Reaktionen	70
4.3	Analyse thermisch und stofflich gekoppelter Reaktionen	79
4.4	Zusammenfassung	81
5	Wandernde Reaktionszonen im Doppelrohrzirkulationsreaktor	83
5.1	Quasistationäre Modellierung der Wärmetauscherabschnitte (Doppelrohrzirkulationsreaktor-Modell I)	87
5.1.1	Verhalten bei symmetrischen Betriebsbedingungen	89
5.1.2	Einfluß nichtsymmetrischer Betriebsbedingungen	95
5.2	Dynamische Modellierung des Wärmeübergangs in den Wärmetauscherabschnitten (Doppelrohrzirkulationsreaktor-Modell II)	96
5.3	Zusammenfassung	103
6	Zusammenfassung	105

A Numerische Methoden zur Bifurkations- und Stabilitätsanalyse periodischer Lösungen	107
A.1 Berechnung von Hopfbifurkationspunkten	111
A.1.1 Einige Eigenschaften von Hopfbifurkationspunkten	111
A.1.2 Numerische Berechnung von Hopfbifurkationen bei einem freien Modellparameter	111
A.1.3 Numerische Berechnung von Hopfbifurkationen bei zwei freien Modellparametern	112
A.2 Berechnung stabiler und instabiler periodischer Lösungen	114
A.2.1 Stabilität periodischer Lösungen	114
A.2.2 Numerische Berechnung und Fortsetzung periodischer Lösungen	116
B Modellbausteine der verwendeten Modelle	123
B.1 Modellbausteine örtlich verteilter Phasen	123
B.1.1 Pseudohomogene Phase mit dynamischer Materialbilanz	123
B.1.2 Pseudohomogene Phase mit quasistationärer Materialbilanz . . .	124
B.1.3 Feste Phase	125
B.2 Verknüpfungselemente auf der Speicherebene	126
B.2.1 Konvektive Verknüpfungselemente	126
B.2.2 Dispersive Verknüpfungselemente	127
B.2.3 Reaktives Verknüpfungselement ohne Materialbilanz	128
B.2.4 Reaktives Verknüpfungselement mit quasistationärer Materialbilanz	128
B.3 Verknüpfungselemente auf der Phasenebene	129
B.3.1 Verknüpfungselement für Gleichstromwärmetausch in radialer Richtung	129
B.3.2 Verknüpfungselement für abschnittsweisen Gleich- oder Gegenstromwärmetausch in radialer Richtung (Doppelrohrzirkulationsreaktor-Modell II)	130

B.3.3	Verknüpfungselement für quasistationären Wärmetausch (Zirkulationsreaktor-Modell IV)	131
B.3.4	Verknüpfungselement für die quasistationäre Wärmerückführung im Doppelrohrzirkulationsreaktor-Modell I	132
B.3.5	Verknüpfungselement für den Reaktorzulauf (Zirkulations- reaktor-Modell I, II)	133
B.3.6	Verknüpfungselement für den Reaktorzulauf (Zirkulations- reaktor-Modell III)	134
B.3.7	Verknüpfungselement für den Reaktorablauf (Zirkulations- reaktor-Modell I, II)	135
B.3.8	Verknüpfungselement für den Reaktorablauf (Zirkulations- reaktor-Modell III)	136
B.3.9	Verknüpfungselement zur Verkopplung der pseudohomogenen Phasen in axialer Richtung	136
B.4	Geometrische Hilfsgrößen für den Zirkulationsreaktor	137
B.5	Quasistationäre Berechnungsgleichungen für die Wärmeübertragung . . .	138
B.6	Zahlenwerte der Modellparameter	140

Liste der verwendeten Formelzeichen

Lateinische Buchstaben

a	längenbezogene Wärmeaustauschfläche	m
A	Querschnittsfläche	m ²
Ar	Arrheniuszahl	1
c	Konzentration	mol/m ³
c_P	spezifische Wärmekapazität	J/(kg K)
D	Abklingfaktor	1
D_{ax}	axialer Dispersionskoeffizient	m ² /s
Da	Damköhlerzahl	1
E	Aktivierungsenergie	J/mol
G_R, G_T	Übertragungsfunktionen im Laplacebereich	
g_R	Übertragungsfunktion im Zeitbereich	
h	spezifische Enthalpie	J/kg
$(-\Delta h)_R$	Reaktionsenthalpie	J/mol
I	Zahl der Komponenten	1
$j[Q]$	längenbezogener Wärmestrom	J/(m s)
$J[Q]$	Wärmestrom	J/s
$J[n]$	Stoffstrom	mol/s
$J[V]$	Volumenstrom	m ³ /s
k_{ads}	Adsorptionskonstante	1
k_0	Stoßfaktor	mol/(m ³ s)
K, K_1, K_2	dimensionslose Temperaturänderung	1
$K(\Theta), K^*(\Theta)$	dimensionslose Geschwindigkeitskonstante	1
l	Längenmaß	m

l_S	Länge von Innenrohr und Reaktorschleife im Zirkulationsreaktor	m
l_{WT}	Länge des Außenrohrs im Zirkulationsreaktor	m
M	Molmasse	kg/mol
p	dimensionsloser Temperaturgradient	1
Pe	Peclet-Zahl	1
$\dot{q}$	Volumenstrom	m ³ /s
r	Reaktionsgeschwindigkeit	mol/(m ³ s)
r', r''	dimensionslose Reaktionsgeschwindigkeit	1
r_{aa}	Außenradius des Zirkulationsreaktor-Außenrohres	m
r_{ai}	Innenradius des Zirkulationsreaktor-Außenrohres	m
r_{ia}	Außenradius des Zirkulationsreaktor-Innenrohres	m
r_{ii}	Innenradius des Zirkulationsreaktor-Innenrohres	m
R	ideale Gaskonstante	J/(mol K)
T	Temperatur	K
ΔT_{ad}	adiabate Temperaturerhöhung	K
t, t'	Zeit	s
t^*	Zeitmaß	s
v	Strömungsgeschwindigkeit	m/s
v_T	thermische Ausbreitungsgeschwindigkeit	m/s
w	Wellenwanderungsgeschwindigkeit	m/s
w'	normierte Wellenwanderungsgeschwindigkeit	1
x	Eduktmolanteil	1
z, z'	Ortskoordinate	m
z_w	Position der Wellenfront	m

Griechische Buchstaben

α_W	Wärmeübergangskoeffizient	W/(m ² K)
$\bar{\alpha}_W$	Wärmedurchgangskoeffizient	W/(m ² K)
ϵ	Leerraumanteil	1
ζ	dimensionslose Ortskoordinate	1
Θ	dimensionslose Temperatur	1
Θ_0	dimensionslose Bezugstemperatur	1
λ	Wärmeleitfähigkeit	W/(m K)

ρ	Dichte	kg/m^3
σ	Quellterm auf der Speicherebene	
ξ	normierter Molanteil	1
τ	dimensionslose Zeit	1

Tiefgestellte Indizes

0	linker Rand
A	Zirkulationsreaktor-Außenrohr
AWA	Austausch zwischen äußerer Schüttung und Außenwand (Zirkulationsreaktor)
AWI	Austausch zwischen äußerer Schüttung und Innenwand (Zirkulationsreaktor)
D	Dispersion/Wärmeleitung
G	Gas
I	Zirkulationsreaktor-Innenrohr
IA	Austausch zwischen innerer und äußerer Schüttung (Zirkulationsreaktor)
IWI	Austausch zwischen innerer Schüttung und Innenwand (Zirkulationsreaktor)
K	Konvektion
l	rechter Rand
R	Reaktion
R, ab	Ablauf Reaktionsrohr
R, zu	Zulauf Reaktionsrohr
S	Schüttung
W	Wand
WA	Außenrohrwand des Zirkulationsreaktors
WI	Innenrohrwand des Zirkulationsreaktors
zu	Umgebung/Zulauf

Hochgestellte Indizes

$R0/Rl$	linke / rechte Randbedingung
---------	------------------------------

Kapitel 1

Einführung

Der periodisch instationäre Betrieb katalytischer Festbettreaktoren kann gegenüber der konventionellen stationären Fahrweise Vorteile bezüglich der Energieeffizienz, des Umsatzes, der Ausbeute oder der Selektivität bieten [81, 95, 97]. Je nach Anwendungsfall beruhen diese Vorteile auf stofflichen oder auf thermischen Effekten. Zu den stofflichen Effekten gehört die periodische Katalysatorregenerierung, z.B. durch die Reoxidation der Katalysatoroberfläche bei Partialoxidationen [82, 86] oder durch das Abbrennen von Verkokungen. Ein weiteres Beispiel ist die Umsatzsteigerung, die in chromatographischen Reaktoren durch Anreicherung eines Edukts am Katalysator erzielt wird [2]. Zu den thermischen Effekten zählen überadiabate Temperaturerhöhungen durch wandernde Reaktionsfronten, aber auch die Ausbildung von Temperaturprofilen, die den Umsatz gleichgewichtslimitierter Reaktionen verbessern [66]. In der Regel macht der periodische Betrieb den Reaktor zu einer multifunktionalen Prozeßstufe, die neben der eigentlichen Stoffumwandlung noch weitere Aufgaben wie die Stofftrennung, die Stoffspeicherung oder die Energiespeicherung erfüllt [2, 104].

Das periodische Verhalten wird meist durch eine äußere Anregung erzwungen. Im einfachsten Fall besteht die äußere Anregung in periodischen Konzentrations- oder Temperaturänderungen, die dem Zulauf eines konventionell aufgebauten Reaktors aufgeprägt werden. Häufig wird der periodisch zu betreibende Prozeß um zusätzliche Umschaltmöglichkeiten für die Stoffflußrichtung ergänzt, die weitere Freiheitsgrade für die periodische Anregung schaffen. Ein Beispiel dafür ist der katalytische Festbettreaktor mit periodischer Strömungsumkehr, dessen Festbett abwechselnd in der einen und der anderen Richtung durchströmt wird [23, 65]. Das Festbett dient dadurch gleichzeitig als regenerativer Wärmetauscher, der zur autothermen Durchführung schwach exothermer Reaktionen

oder zur Kopplung von exothermen und endothermen Reaktionen genutzt werden kann [49, 53, 89].

Die Vorteile der periodischen Betriebsweise werden bei angeregt periodischen Prozessen jedoch stets durch einen erhöhten Aufwand für die Prozeßführung erkaufte. Eine Alternative stellen autonom oszillierende Reaktoren dar, die auch bei konstanten Zulaufbedingungen periodische Lösungen aufweisen. Im Idealfall verhalten sich solche autonom oszillierenden Reaktoren nach außen wie konventionelle stationäre Prozesse, nutzen aber im Innern die Vorteile des periodischen Betriebs. Zahlreiche Arbeiten beschäftigen sich mit den Mechanismen, die in Reaktoren autonome Oszillationen hervorrufen können. Dazu gehören die Kinetik der betrachteten Reaktion [77, 78], externe stoffliche Rückführungen [41, 79, 80], externe thermische Rückführungen [107, 106] sowie interne Rückführungen durch Diffusion oder Wärmeleitung [15, 31]. Eine technische Nutzung dieser Phänomene wird aber selten in Erwägung gezogen. Vielmehr gelten autonome Oszillationen in bestehenden Anlagen als unerwünscht und werden auf Fehler in der Prozeß- und Reglerauslegung zurückgeführt [67, 70]. Eine Ausnahme bildet der Zirkulationsreaktor, zu dem Voruntersuchungen in [5, 85] und erste experimentelle und theoretische Ergebnisse in [46, 55, 56] zu finden sind.

Der Zirkulationsreaktor dient der autothermen Durchführung schwach exothermer Reaktionen. Er stellt eine multifunktionale Prozeßstufe dar, die die Funktionen der Stoffumwandlung und der Wärmerückführung in sich integriert. Bild 1.1 zeigt das grundsätzliche Funktionsprinzip des Zirkulationsreaktors. Für die großtechnische Realisierung sind konstruktive Varianten denkbar [84]. Der Zirkulationsreaktor besteht aus einem Gleichstromwärmetauscher, der beispielsweise als Doppelrohr ausgeführt sein kann, und aus einer Reaktorschlaufe, die das Innenrohr und das Außenrohr des Wärmetauschers miteinander verbindet und eine thermische Rückkopplung bewirkt. Der Wärmetauscher und ein Teil der Reaktorschlaufe sind mit katalytischer Schüttung gefüllt. Das Reaktionsgemisch durchströmt zunächst das Innenrohr des Wärmetauschers, gelangt von dort in die Reaktorschlaufe und anschließend in das Wärmetauscheraußenrohr, an dessen Ende es den Reaktor wieder verläßt. Typischerweise treten die Reaktanden mit niedrigen Temperaturen in den Reaktor ein. Zum Anfahren des Reaktors müssen sie daher über eine Zulaufheizung auf Zündtemperatur gebracht werden. Sobald sich im Eintrittsbereich des Innenrohres eine Reaktionszone ausgebildet hat, wird die Heizung abgeschaltet und der Reaktor geht zu einer autothermen Fahrweise über. Bei wunschgemäßem Betrieb bewirkt die Absenkung der Innenrohr-Zulauftemperatur, daß sich die Reaktionszone in Strömungsrichtung mit einer Wanderungsgeschwindigkeit in Bewegung setzt, die deutlich unter-

halb der Strömungsgeschwindigkeit des Gases liegt. Die Wanderung der Reaktionszone ist mit einer scharfen Temperaturspitze und einer von der Wanderungsgeschwindigkeit abhängigen überadiabaten Temperaturerhöhung verbunden, die im dynamischen Betrieb einen hohen Umsatz sicherstellt. Erreicht die Temperaturspitze das Wärmetauscher Außenrohr, wird das Reaktionsgemisch im Innenrohr aufgeheizt und auf Zündtemperatur gebracht, so daß sich im Eintrittsbereich des Reaktors eine neue Reaktionszone ausbilden kann. Mit der Entstehung der neuen Reaktionszone wird der alten die Eduktzufuhr abgeschnitten, so daß die alte Reaktionszone verschwindet und ein neuer Zyklus der autonom periodischen Oszillation beginnt. Die beschriebenen periodischen Lösungen existieren in für den technischen Einsatz ausreichend großen Bereichen der Zulauftemperatur und -zusammensetzung und erweisen sich als robust gegenüber Störungen [55]. Eine erste Anwendungsmöglichkeit des Prinzips ist die autotherme Reinigung von Abluft, die mit kleinen Konzentrationen flüchtiger Kohlenwasserstoffe belastet ist [29].

Die vorliegende Arbeit soll das Verständnis der zirkulierenden Reaktionszonen vertiefen und eine Grundlage für neue Anwendungsmöglichkeiten des Prinzips schaffen. Die Untersuchungen gliedern sich in die zwei Bereiche Prozeßanalyse und Prozeßsynthese. Die Kapitel 2 und 3 sind dabei ganz der Prozeßanalyse zuzuordnen. Kapitel 2 beschäftigt sich mit den Eigenschaften wandernder Reaktionszonen als einem wesentlichen Teilaspekt des nichtlinearen Verhaltens des Zirkulationsreaktors. Die Wellenfrontanalyse dient als Basis zur Herleitung eines reduzierten Modells niedriger Ordnung, das wandernde Reaktionsfronten in Festbetten in guter Näherung beschreiben kann. Kapitel 3 berücksichtigt zusätzlich die thermische Rückkopplung im Wärmetauscher des Zirkulationsreaktors und vollzieht damit den Übergang von den wandernden zu den zirkulierenden Reaktionszonen. Die in Kapitel 2 untersuchten Formstabilitätseigenschaften wandernder Reaktionszonen und weitere vereinfachende physikalische Modellannahmen werden dazu genutzt, eine Familie unterschiedlich detaillierter Modelle für den Zirkulationsreaktor abzuleiten. Das Hauptziel dieser reduzierten Modellierung ist dabei, durch Vergleich der Modellvarianten diejenigen physikalischen Effekte zu isolieren, die für das qualitative Verhalten des Zirkulationsreaktors maßgeblich sind. Kapitel 4 nimmt eine Mittelstellung zwischen den beiden Bereichen Prozeßanalyse und -synthese ein. Es befaßt sich mit dem Verhalten und der technischen Beherrschung gekoppelter wandernder Reaktionsfronten im Zirkulationsreaktor, die z.B. bei der Oxidation von Kohlenwasserstoffgemischen entstehen. Dabei werden sowohl Fragen der Identifikation kinetischer Modellstrukturen als auch Fragestellungen der autonom periodischen Prozeßführung berührt. In Kapitel 5 schließlich liegt der Schwerpunkt auf der Synthese von Prozessen zur Nutzung zirkulierender Reaktionsfron-

ten. Die Grundstruktur des Zirkulationsreaktors aus Wärmetauscher und Reaktorschleife wird durch eine allgemeinere Verschaltung aus Reaktionsrohren und Wärmetauscherelementen ersetzt. Es wird ein neuer Aufbau aus zwei Reaktorsträngen eingeführt, der alle Lösungsformen des Zirkulationsreaktors reproduzieren kann, der aber zusätzliche Typen periodischer Oszillationen und zusätzliche Freiheitsgrade aufweist, die für neue Anwendungen genutzt werden können.

In allen Kapiteln werden die Methoden der Nichtlinearen Dynamik und numerischen Bifurkationsanalyse intensiv genutzt. Diese Methoden erlauben es, Änderungen des nichtlinearen Verhaltens eines Systems in effizienter Weise zu erfassen sowie Parameterabhängigkeiten eines Modells und Abweichungen im Verhalten zweier Modelle kompakt darzustellen. Zur Nutzung der Methoden wurden im Rahmen dieser Arbeit entsprechende numerische Verfahren in die Simulationsumgebung DIVA [50, 69] integriert. Sie sind in Anhang A beschrieben.

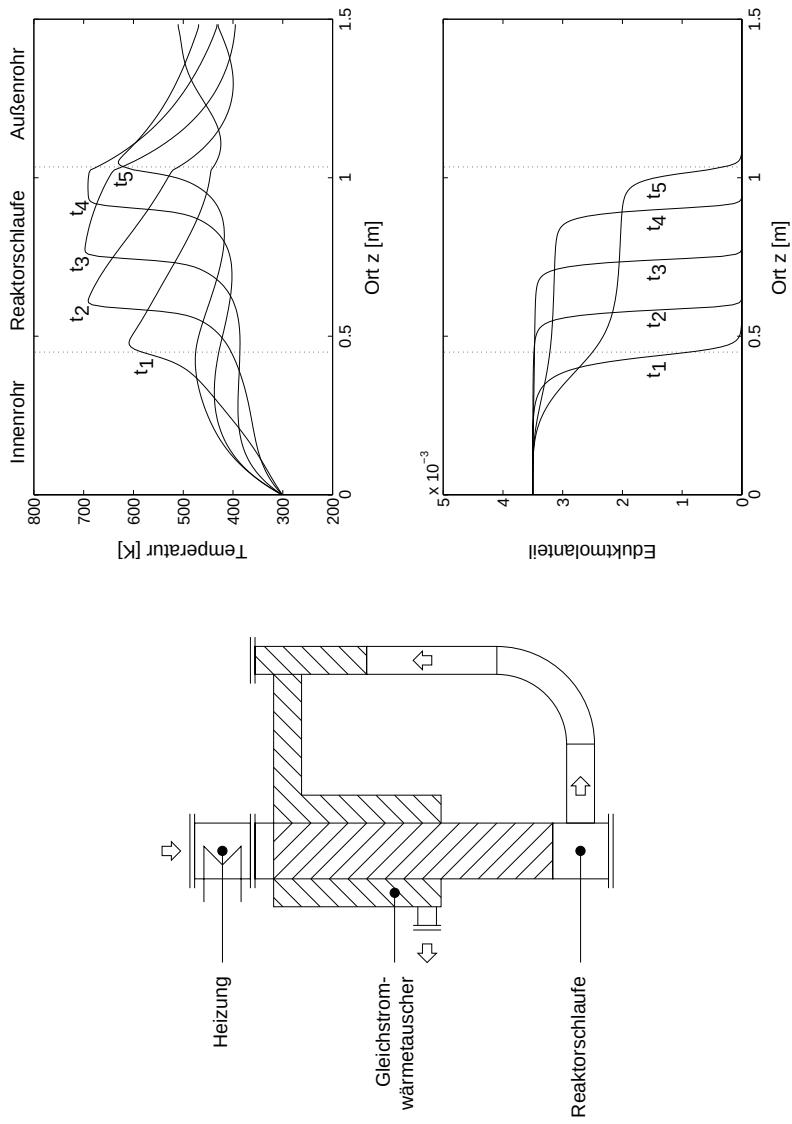


Bild 1.1: Grundprinzip des Zirkulationsreaktors. Schematischer Reaktoraufbau und Ortsprofile der Temperatur und des Eduktmoleanteils im autothermen periodischen Betrieb.

Kapitel 2

Wellenansätze zur Beschreibung wandernder Reaktionszonen

Das Funktionsprinzip des Zirkulationsreaktors beruht auf zwei Mechanismen, nämlich einerseits auf der Rückführung der Reaktionswärme über den Wärmetauscher und andererseits auf dem Vorhandensein wandernder Reaktionszonen. Die wandernden Reaktionszonen bewirken im autothermen Betrieb hohe Temperaturen und damit hohe Umsätze. Die thermische Rückführung ermöglicht eine automatische Neuzündung der Fronten und damit eine autonom periodische Betriebsweise. In diesem Kapitel soll zunächst nur der Mechanismus der wandernden Reaktionszonen betrachtet werden. Unter geeigneten Bedingungen sind die Temperatur- und Konzentrationsprofile dieser wandernden Reaktionsfronten formstabil, sie ändern nach Abklingen der Einschwingvorgänge nur noch ihre Position im Festbett, nicht aber Profileigenschaften wie Steilheit oder Maximalwert [105]. Formstabile Reaktionsfronten nutzen somit nur sehr wenige der unendlichen Freiheitsgrade eines örtlich verteilten Systems und bieten sich daher für eine reduzierte Modellbeschreibung an [64]. Für die Existenz und Eindeutigkeit wandernder Reaktionszonen in Festbetten unendlicher Länge existiert eine umfangreiche Theorie, die zu Beginn des Kapitels kurz zusammengefaßt wird. Die theoretischen Ergebnisse bilden die Grundlage für ein numerisches Verfahren zur effizienten Berechnung und Parameteranalyse eingeschwungener Wellenlösungen. Für die Beschreibung der wandernden Fronten im Zirkulationsreaktor besteht aber die Schwierigkeit, daß dieser eingeschwungene Zustand aufgrund der häufigen periodischen Neuzündungen nie erreicht wird. In einem nächsten Schritt wird daher das numerische Verfahren um Ansätze zur Beschreibung der thermischen Ausgleichsvorgänge vor und hinter der Reaktionszone ergänzt. Es entsteht ein re-

duziertes Modell niedriger Ordnung für nicht voll eingeschwungene wandernde Reaktionszonen in Reaktionsrohren endlicher Länge, das nicht nur auf den Zirkulationsreaktor, sondern auch auf andere dynamisch betriebene katalytische Festbettreaktoren endlicher Länge anwendbar ist.

2.1 Eingeschwungene Wellenlösungen in unendlich ausgedehnten Festbetten

2.1.1 Existenz und Eindeutigkeit asymptotischer formstabiler Wellenlösungen

Betrachtet wird ein quasihomogenes Modell eines adiabaten katalytischen Festbettes unendlicher Länge, das aus einer Energiebilanz für die Temperatur T und einer quasistationären Materialbilanz für den Eduktmolanteil x besteht. Die im Bett ablaufende Reaktion sei erster Ordnung, ihre Temperaturabhängigkeit genüge einem Arrheniusansatz. Gesucht sind formstabile Wellenlösungen, also Temperatur- und Konzentrationsprofile, die sich in Abhängigkeit nur einer Koordinate $z - wt$ beschreiben lassen, wobei z die Ortskoordinate, t die Zeitkoordinate und w die Wellenwanderungsgeschwindigkeit bezeichnet. In einem mit w mitbewegten Koordinatensystem $z' = z - wt$, $t' = t$ sind die Wellenlösungen demnach stationäre, von der Koordinate t' unabhängige Lösungen. Knöpp [48] leitet Kriterien für die Existenz, Stabilität und Eindeutigkeit solcher Lösungen her, die im folgenden kurz zusammengefaßt und veranschaulicht werden sollen.

Im mitbewegten Koordinatensystem lauten die Systemgleichungen in dimensionsloser Form:

$$\frac{\partial \Theta}{\partial \tau} = -(1 - w') \frac{\partial \Theta}{\partial \zeta} + \frac{1}{\text{Pe}} \frac{\partial^2 \Theta}{\partial \zeta^2} + r(\xi, \Theta) \quad (2.1)$$

$$0 = \frac{\partial \xi}{\partial \zeta} + r(\xi, \Theta) \quad (2.2)$$

$$\Theta \rightarrow 0, \quad \xi \rightarrow 1 \quad \text{für } \zeta \rightarrow -\infty \quad (2.3)$$

$$\frac{\partial \Theta}{\partial \zeta} \rightarrow 0 \quad \text{für } \zeta \rightarrow +\infty \quad (2.4)$$

$$r(\xi, \Theta) = \text{Da} \exp\left(-\frac{\text{Ar}}{\Theta + \Theta_0}\right) \xi \quad (2.5)$$

Dimensionslose Größen:

τ	$= \frac{t}{t^*}$	dimensionslose Zeit
ζ	$= \frac{z'}{l}$	dimensionslose mitbewegte Ortskoordinate
Θ	$= \frac{T - T_{zu}}{\Delta T_{ad}}$	dimensionslose Temperatur
Θ_0	$= \frac{T_{zu}}{\Delta T_{ad}}$	Bezugstemperatur
ξ	$= \frac{x}{x_{zu}}$	normierter Eduktmolanteil
w'	$= \frac{w}{v_T}$	normierte Wellenwanderungsgeschwindigkeit
Pe	$= \frac{(\rho c_P)_G v l}{\lambda}$	Peclet-Zahl
Da	$= \frac{(1 - \epsilon) k_0 l}{v c_G}$	Damköhler-Zahl
Ar	$= \frac{E}{R \Delta T_{ad}}$	Arrhenius-Zahl

Dimensionsbehaftete Hilfsgrößen:

v_T	$= v \frac{(\rho c_P)_G}{(\rho c_P)_S}$	thermische Ausbreitungsgeschwindigkeit
t^*	$= \frac{l}{v_T}$	Zeitmaß
l		Längenmaß
ΔT_{ad}	$= \frac{(-\Delta h)_R x_{zu} c_G}{M_G c_{PG}}$	adiabate Temperaturerhöhung

Es soll angenommen werden, daß die Eingangstemperatur so niedrig ist, daß die Reaktionsgeschwindigkeit $r(\xi, \Theta)$ in guter Näherung durch eine modifizierte Kinetik $r'(\xi, \Theta)$ ersetzt werden kann, die bei Zulaufbedingungen die Reaktionsgeschwindigkeit Null liefert.

$$r'(\xi, \Theta) = r(\xi, \Theta) - r(\xi, 0) = K(\Theta) \xi \quad (2.6)$$

$$K(\Theta) = \text{Da} \left\{ \exp \left(-\frac{\text{Ar}}{\Theta + \Theta_0} \right) - \exp \left(-\frac{\text{Ar}}{\Theta_0} \right) \right\} \quad (2.7)$$

Bei Verwendung der modifizierten Kinetik (2.6) stellen die Zulaufbedingungen $\Theta \equiv 0, \xi \equiv 1$ eine stationäre, ortsunabhängige Lösung des Systems (2.1)-(2.4) dar. Die Wellenlösung, die ja ebenfalls eine stationäre Lösung des Systems (2.1)-(2.4) ist, beschreibt einen Übergang von der Lösung $\Theta \equiv 0, \xi \equiv 1$ zu einer Lösung $\Theta \equiv \Theta_{\max}, \xi \equiv 0$ [48]. *Knöpp* zeigt, daß das Temperaturprofil einer solchen Wellenlösung streng monoton bis zur Maximaltemperatur $\Theta_{\max}$ ansteigt, wie in Bild 2.1 qualitativ dargestellt. Zwischen der Maximaltemperatur und der Wellenwanderungsgeschwindigkeit besteht der einfache algebraische Zusammenhang

$$\Theta_{\max} = \frac{1}{1 - w'}, \quad (2.8)$$

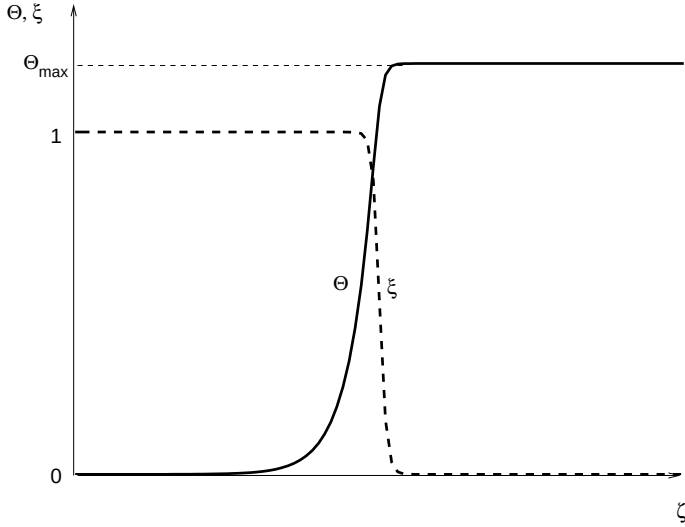


Bild 2.1: Ortsprofil der Temperatur (—) und des Eduktmolanteils (---) einer eingeschwungenen Wellenlösung in dimensionsloser Darstellung

der unmittelbar aus einer globalen Energiebilanz folgt [105]. Aufgrund der Monotonie des Temperaturprofils kann anstelle des Orts auch die Temperatur als unabhängige Variable zur Beschreibung des Konzentrationsprofils und des Temperaturgradienten der Wellenlösung verwendet werden. Der Temperaturgradient der Wellenlösung als Funktion der Temperatur soll mit p bezeichnet werden.

$$p(\Theta) := \left. \frac{d\Theta}{d\zeta} \right|_{\zeta} \quad (2.9)$$

Für ihn folgen aus den Bilanzgleichungen (2.1), (2.2) die Beziehungen

$$\frac{p}{\text{Pe}} \frac{dp}{d\Theta} = (1 - w')p - K(\Theta)\xi \quad (2.10)$$

$$\xi = 1 + \frac{p}{\text{Pe}} - (1 - w')\Theta. \quad (2.11)$$

Die Lösung von Gleichung (2.10) kann für vorgegebenes w' übersichtlich in einem Phasendiagramm dargestellt werden, in dem der Temperaturgradient p über der Temperatur Θ

aufgetragen ist (vgl. Bild 2.2). Die Wellenlösung ist gerade die Trajektorie, die die Punk-

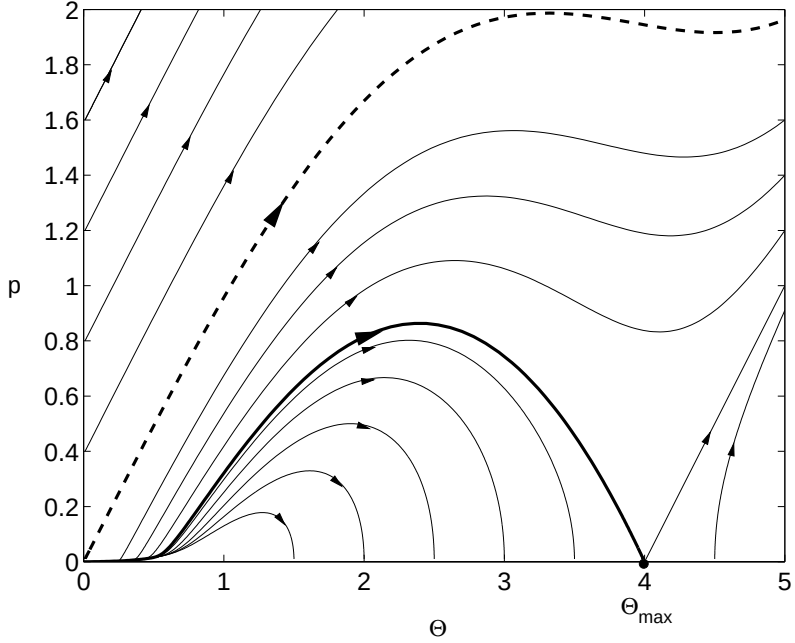


Bild 2.2: Lösungen von (2.10) für $w' = 0.75$, $Pe = 4$, $Da = Ar = 12$, $\Theta_0 = 1$.

te $(0, 0)$ und $(\Theta_{\max}, 0)$ miteinander verbindet (in Bild 2.2 fett gezeichnet). Beim Punkt $(\Theta_{\max}, 0)$ handelt es sich um einen Sattelpunkt, beim Punkt $(0, 0)$ um einen instabilen Knoten [48]. Alle Trajektorien, die im ersten Quadranten von $(0, 0)$ ausgehen, besitzen bis auf eine isolierte Trajektorie die Anfangssteigung $(dp/d\Theta)_{\min}$ [48].

$$\left(\frac{dp}{d\Theta}\right)_{\min} = \frac{Pe(1-w')}{2} \left(1 - \sqrt{1 - \frac{PeK'(0)}{\left(\frac{Pe(1-w')}{2}\right)^2}}\right) \quad (2.12)$$

Lediglich die isolierte (in Bild 2.2 fett gestrichelt gezeichnete) Trajektorie besitzt eine

steilere Anfangssteigung $(dp/d\Theta)_{\max}$ [48].

$$\left(\frac{dp}{d\Theta}\right)_{\max} = \frac{Pe(1-w')}{2} \left(1 + \sqrt{1 - \frac{PeK'(0)}{\left(\frac{Pe(1-w')}{2}\right)^2}} \right) \quad (2.13)$$

Eine Wellenlösung existiert immer dann, wenn diese isolierte Trajektorie oberhalb des Punktes $(\Theta_{\max}, 0)$ verläuft. In diesem Fall muß eine der Trajektorien aus dem Trajektorienbüschel mit Anfangssteigung $(dp/d\Theta)_{\min}$ in $(\Theta_{\max}, 0)$ enden. Schneidet die isolierte Trajektorie dagegen die Θ -Achse zwischen $\Theta = 0$ und $\Theta = \Theta_{\max}$, kann es für die gegebene Wellenwanderungsgeschwindigkeit keine Wellenlösung geben, da der Weg von $(0, 0)$ nach $(\Theta_{\max}, 0)$ für die Trajektorien des Trajektorienbüschels versperrt ist. Der Grenzfall ist erreicht, wenn die isolierte Trajektorie die Θ -Achse gerade bei $\Theta = \Theta_{\max}$ schneidet (vgl. Bild 2.3). Die zu diesem Grenzfall gehörende Wellenwanderungsgeschwindigkeit stellt die Maximalgeschwindigkeit $w_{\max}$ dar, oberhalb der keine Wellenlösungen mehr auftreten können [48]. Andererseits gibt es für beliebige Geschwindigkeiten $w' < w_{\max}$ im unendlich ausgedehnten System formstabile Wellen, so daß dieses System unendlich viele Wellenlösungen besitzt, die sich in Form und Wanderungsgeschwindigkeit voneinander unterscheiden.

2.1.2 Übertragbarkeit des unendlich ausgedehnten Systems auf Systeme endlicher Länge

Im Unterschied zum unendlich ausgedehnten System treten in Festbetten endlicher Länge in der Regel eindeutige Wellenlösungen auf [64, 76]. Es stellt sich die Frage, wie dieser Unterschied zu erklären ist und inwieweit sich das unendlich ausgedehnte System überhaupt als Näherung für ein endliches System eignet. Diese Frage soll im folgenden für den Sonderfall diskutiert werden, daß die Reaktionsgeschwindigkeit für kleine Θ einen flachen Temperaturgradienten besitzt, also $K'(0) \ll 1$. Unter den hier geltenden Voraussetzungen einer niedrigen Zulauftemperatur und eines Arrheniusansatzes für die Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit ist dies stets erfüllt. Ziel der folgenden physikalisch motivierten Überlegungen ist zu zeigen, daß sich in diesem Sonderfall die Wellenlösungen mit Anfangssteigung $(dp/d\Theta)_{\min}$ (im folgenden *Typ I* genannt) qualitativ von den in endlichen Apparaten gefundenen Reaktionsfronten unterscheiden, während Wellenfronten mit Anfangssteigung $(dp/d\Theta)_{\max}$ (im folgenden *Typ II* genannt) den Reak-

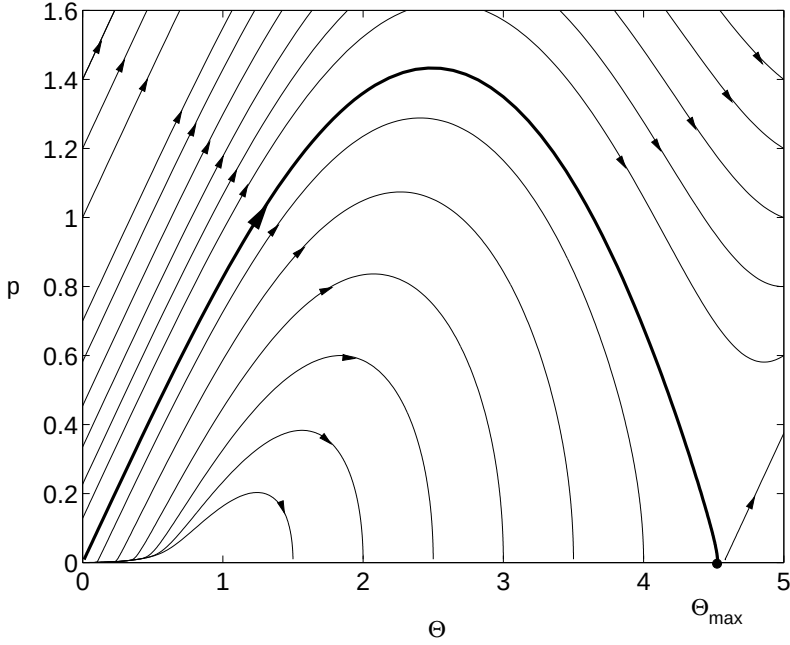


Bild 2.3: Lösungen von (2.10) für $w' = 0.78125 \approx w_{\max}$, $\text{Pe} = 4$, $\text{Da} = \text{Ar} = 12$, $\Theta_0 = 1$.

tionsfronten in endlichen Apparaten deutlich besser entsprechen. Für die weitere Betrachtung werden Approximationen für die Anfangssteigungen benötigt, die aus einer Reihenentwicklung des Wurzelausdrucks in (2.12), (2.13) folgen und für $K'(0) \ll 1$ gelten:

$$\left(\frac{dp}{d\Theta} \right)_{\min} \approx \frac{K'(0)}{1 - w'} \quad (2.14)$$

$$\left(\frac{dp}{d\Theta} \right)_{\max} \approx \text{Pe}(1 - w') - \frac{K'(0)}{1 - w'} \quad (2.15)$$

Wellenlösungen mit Anfangssteigung $(dp/d\Theta)_{\min}$ (Typ I)

Für Wellenlösungen vom Typ I gilt im Fall kleiner Θ und kleiner $K'(0)$

$$p(\Theta) \approx p(0) + \left. \frac{dp}{d\Theta} \right|_0 \Theta = \left(\frac{dp}{d\Theta} \right)_{\min} \Theta \approx \frac{K'(0)}{1 - w'} \Theta \quad (2.16)$$

Mit $p = \partial\Theta/\partial\zeta$ folgt aus (2.16) für den Abstand $\zeta_2 - \zeta_1$ zwischen zwei unterschiedlichen Temperaturen $\Theta_1 > 0$ und $\Theta_2 > 0$ in erster Näherung:

$$\ln \frac{\Theta_2}{\Theta_1} \approx \frac{K'(0)}{1-w'} (\zeta_2 - \zeta_1) \quad (2.17)$$

Außerdem folgt aus (2.16) und aus der Materialbilanz (2.11) für den Umsatz

$$1 - \xi \approx \left((1 - w') - \frac{K'(0)}{\text{Pe}(1 - w')} \right) \Theta \quad (2.18)$$

Im Grenzfall $K'(0) \rightarrow 0$ geht der Temperaturgradient für kleine Θ gegen Null (Gl. 2.16). Der Abstand zweier Punkte mit unterschiedlichen Temperaturen $\Theta_1 > 0$ und $\Theta_2 > 0$ geht gegen unendlich (Gl. 2.17). Der Umsatz verschwindet dagegen auch im Bereich kleiner Θ nicht, sondern ist in erster Näherung proportional zu Θ , wie aus (2.18) und aus Bild 2.4 ersichtlich. Physikalisch bedeutet dies, daß der Temperaturanstieg im Bereich kleiner Θ wegen verschwindender Temperaturgradienten nicht durch die Wärmeleitung, sondern ausschließlich durch die Reaktionswärme verursacht wird. Das wird auch daran deutlich, daß der durch (2.17) gegebene Temperaturverlauf gerade die stationäre Lösung der Energiebilanz (2.1) und der Materialbilanz (2.11) für $\text{Pe} \rightarrow \infty$ und für einen um $\Theta = 0$ linearisierten Reaktionsterm darstellt. Da die Reaktionsgeschwindigkeit aber im Bereich kleiner Θ sehr gering ist, kann sich eine solche Erwärmung nur sehr langsam, d.h. auf einem extrem langen Ortsbereich vollziehen. In Apparaten endlicher Länge werden sich daher unter den hier geltenden Voraussetzungen (niedrige Zulauftemperatur und Arrheniusansatz in der Reaktionskinetik) Wellenlösungen vom Typ I nicht voll ausbilden können.

Wellenlösung mit Anfangssteigung $(dp/d\Theta)_{\max}$ (Typ II)

Für Wellenlösungen vom Typ II gilt im Fall kleiner Θ und kleiner $K'(0)$

$$p(\Theta) \approx \left(\frac{dp}{d\Theta} \right)_{\max} \Theta \approx \left(\text{Pe}(1 - w_{\max}) - \frac{K'(0)}{1 - w_{\max}} \right) \Theta. \quad (2.19)$$

Daraus folgt für das Temperaturprofil im Bereich kleiner Θ :

$$\ln \frac{\Theta_2}{\Theta_1} \approx \left(\text{Pe}(1 - w') - \frac{K'(0)}{1 - w'} \right) (\zeta_2 - \zeta_1) \quad (2.20)$$

Für den Umsatz erhält man in erster Näherung:

$$1 - \xi \approx \frac{K'(0)}{\text{Pe}(1 - w')} \Theta \quad (2.21)$$

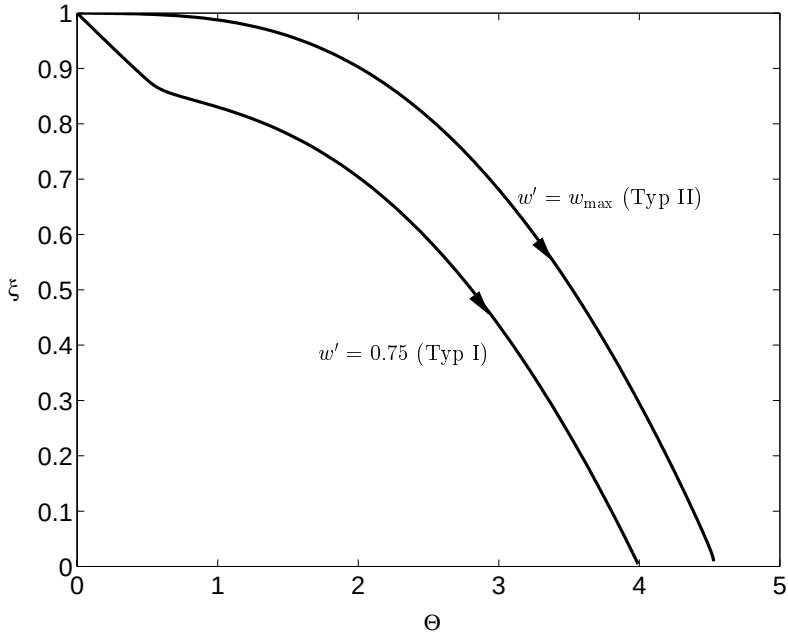


Bild 2.4: Eduktkonzentration ξ als Funktion der Temperatur Θ für Wellenlösungen vom Typ I und vom Typ II; $Pe = 4$, $Da = Ar = 12$, $\Theta_0 = 1$.

Der Temperaturgradient verschwindet für kleine $\Theta > 0$ also auch im Grenzfalle $K'(0) = 0$ nicht. Der Abstand zweier Punkte mit $\Theta_1 > 0$ und $\Theta_2 > 0$ ist endlich. Dagegen verschwindet der Umsatz im Bereich kleiner Θ für $K'(0) \rightarrow 0$, wie auch aus Bild 2.4 ersichtlich. Physikalisch bedeutet dies, daß der Temperaturanstieg am Fußpunkt der Wellenfront durch Wärmerückleitung aus dem Bereich hoher Temperaturen und nicht durch die Reaktionswärme verursacht wird. Das wird auch daran deutlich, daß der durch (2.20) gegebene Temperaturverlauf für $K'(0) = 0$ gerade die Lösung des Wärmeleitproblems ohne Reaktion darstellt. Die Erwärmung von einer niedrigen Temperatur $\Theta > 0$ bis zur Zündtemperatur vollzieht sich in einem endlichen Ortsabschnitt. Damit entspricht der Charakter der Wellenlösung vom Typ II den in endlichen Apparaten gefundenen Wellenlösungen, für die ebenfalls eine durch Wärmeleitung verursachte Vorreaktionszone typisch ist [85].

Zusammenfassend werden bei den beiden Typen von Wellenlösungen zwei unterschiedliche Mechanismen wirksam, die für Temperaturen unterhalb der Zündtemperatur einen Temperaturanstieg verursachen. Bei Wellenlösungen vom Typ II ist es die Wärmeleitung. Sie bewirkt auf einer endlichen Länge einen Temperaturanstieg von $\Theta > 0$ auf die Zündtemperatur. Der Umsatz im Bereich niedriger Temperaturen ist gering, das Edukt wird erst bei höheren Temperaturen und in einem kurzen Ortsbereich umgesetzt. Dagegen macht sich bei Wellenlösungen vom Typ I zunächst allein die freiwerdende Reaktionswärme bemerkbar, die aber aufgrund der niedrigen Temperaturen nur eine sehr langsame Erwärmung bewirken kann. Das Resultat sind sehr langgestreckte Konzentrations- und Temperaturprofile, die sich in einem Apparat endlicher Länge kaum voll ausbilden können. Die Approximation eines Festbettes endlicher Länge durch das unendlich ausgedehnte System ist aber nur dann gerechtfertigt, wenn sich die Reaktionsfront so weit im Innern des Bettes befindet, daß Randeffekte vernachlässigbar sind. Unter den geltenden Voraussetzungen (niedrige Zulauftemperatur und Arrheniusansatz in der Reaktionskinetik) erscheint es daher sinnvoll, nur die Wellenlösung II als Näherungslösung für ein Festbett endlicher Länge zu betrachten und sich bei der numerischen Behandlung des unendlich ausgedehnten Systems auf die Berechnung dieser Lösungsform zu konzentrieren.

Zur gezielten Berechnung einer Wellenlösung vom Typ II sind verschiedene Vorgehensweisen denkbar. Die erste Alternative besteht darin, die Startpunkte für eine Integration möglichst nahe an der Trajektorie der gesuchten Wellenlösung zu wählen. Durch Variation der Startpunkte und Integration längs der Trajektorie durch diese Startpunkte läßt sich die Wellenlösung mit Hilfe von Schießverfahren ausiterieren [19, 72]. Die zweite Alternative ist, das unendlich ausgedehnte System so zu modifizieren, daß Wellenlösungen vom Typ I nicht mehr auftreten können. Wie im folgenden veranschaulicht wird, ergibt sich eine eindeutige Wellenlösung des unendlich ausgedehnten Systems, falls in der Reaktionskinetik der Term $K(\Theta)$ durch einen Term $K^*(\Theta)$ ersetzt wird, der unterhalb einer Temperatur Θ_R verschwindet.

$$K^*(\Theta) = \begin{cases} K(\Theta) & \text{falls } \Theta \geq \Theta_R \\ 0 & \text{falls } \Theta < \Theta_R \end{cases} \quad (2.22)$$

Für Temperaturen unterhalb Θ_R läßt sich das Gleichungssystem (2.10), (2.11) mit dieser modifizierten Kinetik leicht lösen. Im Unterschied zum ursprünglichen System existiert jetzt nur noch eine einzige Trajektorie $p = \text{Pe}(1 - w')\Theta$, die vom Punkt $(0, 0)$ aus in den ersten Quadranten hineinläuft (vgl. Bild 2.5). Um eine Wellenlösung zu erhalten, muß die Wellenwanderungsgeschwindigkeit gerade so gewählt werden, daß die bei $(\Theta_{\max}, 0)$ endende Trajektorie bei $\Theta = \Theta_R$ mit der einzelnen von $(0, 0)$ ausgehenden Trajektorie

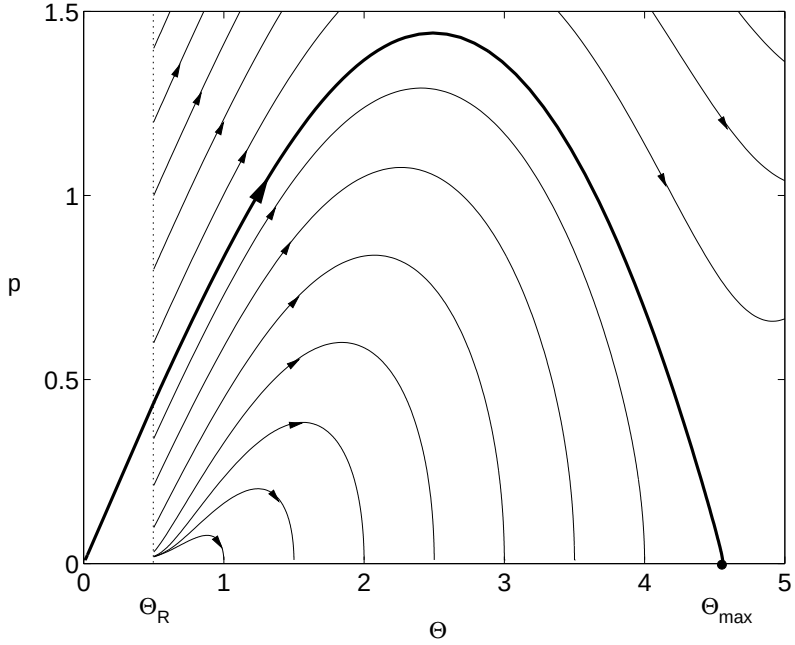


Bild 2.5: Lösungen von (2.10) mit modifiziertem Kinetikterm $K^*(\Theta)$; $w' = 0.7815$, $Pe = 4$, $Da = Ar = 12$, $\Theta_0 = 1$, $\Theta_R = 0.5$.

zusammenstößt. Da die Steigung der einzelnen Trajektorie mindestens so groß ist wie die Anfangssteigung $(dp/d\Theta)_{\max}$ aus (2.13), wird die resultierende Wellengeschwindigkeit stets etwas oberhalb der maximalen Wanderungsgeschwindigkeit $w'_{\max}$ des nicht modifizierten Systems liegen. Nur im Grenzfall $K'(0) \rightarrow 0$, $\Theta_R \rightarrow 0$ fällt sie mit $w'_{\max}$ zusammen. Wählt man für $K^*(\Theta)$ eine Sprungfunktion, kann auch eine analytische Lösung des unendlich ausgedehnten Wellensystems angegeben werden [96], die aufgrund der obigen Überlegungen eindeutig ist.

2.1.3 Berechnung eingeschwungener Wellenlösungen

Die Berechnung quasistationärer Reaktionsfronten ist in einfachen Fällen näherungsweise analytisch möglich, wie zahlreiche Arbeiten zeigen [6, 27, 94, 96]. Zur analytischen Lösung ist es aber in der Regel notwendig, die Reaktionskinetik stark zu vereinfachen. Dadurch fällt es schwer, den Einfluß einzelner kinetischer Parameter gezielt zu untersuchen. Eine numerische Lösung, die im weiteren verfolgt wird, unterliegt diesen Einschränkungen nicht. Die Berechnung einer wandernden Reaktionsfront vom Typ II erfordert die quasistationäre Lösung der Energie- und Materialbilanzen in einem mit der Wellenwanderungsgeschwindigkeit w bewegten Koordinatensystem. Da im weiteren die Einflüsse der einzelnen physikalischen Modellparameter getrennt voneinander untersucht werden sollen, erscheint es zweckmäßig, wieder zu einer dimensionsbehafteten Darstellung der Modellgleichungen zurückzukehren:

$$0 = -((\rho c_P)_G w - (\rho c_P)_S w) \frac{dT}{dz} + \lambda \frac{d^2 T}{dz^2} + (1 - \epsilon) \sum_{j=1}^I (-\Delta h)_{R,j} r_j \quad (2.23)$$

$$0 = -v \frac{dx_i}{dz} - (1 - \epsilon) \sum_{j=1}^I r_j, \quad i = 1, \dots, I \quad (2.24)$$

$$r_i = k_{0,i} \exp\left(-\frac{E_i}{RT}\right) x_i, \quad i = 1, \dots, I \quad (2.25)$$

$$T \rightarrow T_{zu}, \quad x_i \rightarrow x_{i,zu} \quad \text{für } z \rightarrow -\infty \quad (2.26)$$

$$\frac{dT}{dz} \rightarrow 0 \quad \text{für } z \rightarrow +\infty \quad (2.27)$$

Es wird zunächst vorausgesetzt, daß alle Reaktionen in einer mit der Geschwindigkeit w wandernden Reaktionsfront ablaufen und eine gemeinsame Wellenfront bilden. Das Auftrennen in mehrere unterschiedlich schnelle Fronten wird vorerst nicht berücksichtigt. Zur numerischen Lösung der obigen Gleichungen kommen zwei Lösungsansätze in Frage. Die erste Möglichkeit ist die Umwandlung des Randwertproblems in ein Anfangswertproblem im Ort [72, 19] und die Lösung mit Hilfe eines Schießverfahrens. Dies führt zu einem System gewöhnlicher Differentialgleichungen sehr niedriger Ordnung, erfordert aber eine ein- oder mehrmalige Integration über die Ortskoordinate. Der zweite Weg, der hier beschritten werden soll, besteht in der Diskretisierung der Ortskoordinate in der Umgebung der Reaktionsfront und der Approximation der Ortsgradienten durch ein Differenzenschema. Der diskretisierte Ortsbereich, gegeben z.B. durch $-L < z < L$, muß dabei groß genug sein, daß der Einfluß der Ränder auf die Reaktionsfront schwach ist und daß an den Randpunkten $z = L$ und $z = -L$ näherungsweise die Randbedingungen (2.26) und (2.27) gelten. Durch die Beschränkung auf einen endlichen Ortsabschnitt

werden gleichzeitig die langgestreckten Wellenlösungen vom Typ I ausgeschlossen. Allerdings ist die Lösung des Gleichungssystems immer noch nicht eindeutig, da die Position der Reaktionsfront im mitbewegten Koordinatensystem frei gewählt werden kann. Zur Fixierung der Frontposition wird gefordert, daß an der Stelle $z = 0$ der Molanteil einer bestimmten Eduktkomponente k auf den halben Wert der Zulaufzusammensetzung gefallen sein soll.

$$x_k(0) = \frac{1}{2}x_{k,zu} \quad (2.28)$$

Mit der diskretisierten Form der Bilanzgleichungen (2.23), (2.24) und der „Ankergleichung“ (2.28) stehen genügend Gleichungen zur Bestimmung der Unbekannten T , x_i und w zur Verfügung. Das resultierende System algebraischer Gleichungen ist zwar deutlich größer als die bei den Schießverfahren auftretenden Differentialgleichungssysteme, seine Lösung erfordert aber keine Integration und ist mit gängigen numerischen Methoden, z.B. [1, 73], auch auf kleineren Rechnern einfach und schnell durchzuführen. Der wesentliche Vorteil der Diskretisierungsmethode ist, daß die Wellenlösung sich als Lösung stationärer Gleichungen ergibt. Deshalb können effiziente Methoden zur Untersuchung stationärer Lösungen direkt auf die Wellenlösung angewandt werden. Insbesondere ist eine Untersuchung von Parameterabhängigkeiten mit Standardfortsetzungsverfahren, z.B. [52], leicht möglich.

Verhalten einer einzelnen Reaktionsfront

Zunächst wird der Fall betrachtet, daß nur ein Edukt existiert und nur eine Reaktion abläuft ($I = 1$). Beispielreaktion ist die Totaloxidation von Ethen. Bild 2.6 zeigt die Abhängigkeit einer Wellenlösung von den Zulaufbedingungen, die mit Hilfe der Einparameterfortsetzung in DIVA [46] berechnet wurde. Man erkennt, daß Maximaltemperatur und Wellenwanderungsgeschwindigkeit mit zunehmender Zulauftemperatur abnehmen und die Wellenwanderungsgeschwindigkeit schließlich negative Werte annimmt. Eine Verringerung der Ethenzulaufkonzentration bewirkt aufgrund der abnehmenden Reaktionswärme einen Rückgang der Maximaltemperatur bei gleichzeitiger Zunahme der Wellenwanderungsgeschwindigkeit.

In Bild 2.7 sind der Einfluß des Stoßfaktors $k_{0,1}$ und der Aktivierungsenergie E_1 auf die Wellenlösung dargestellt. Die durchgezogenen Linien sind Ergebnisse einer Rechnung, bei der die Aktivierungsenergie zwischen 71 000 und 103 000 J/mol variiert wird. Der Stoßfaktor wird auf dem für die Ethenoxidation gültigen Wert konstant gehalten.

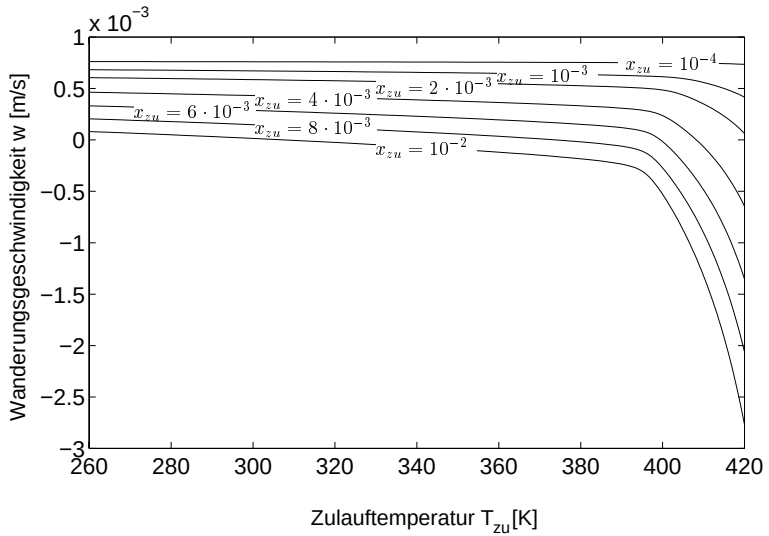
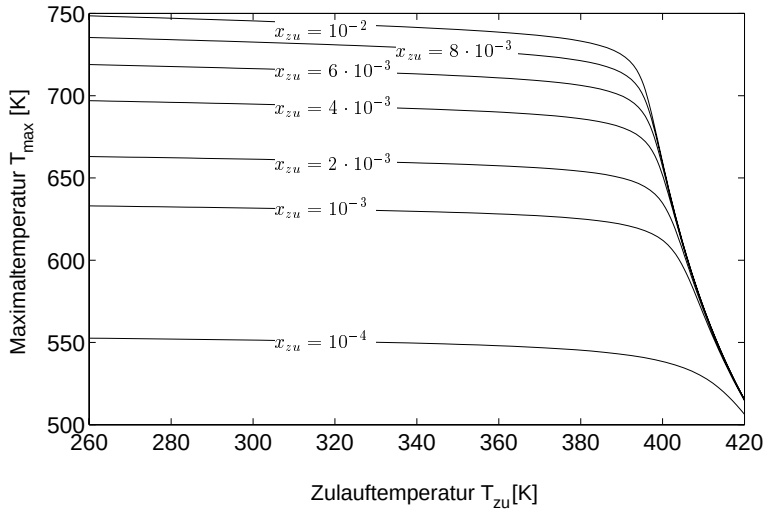


Bild 2.6: Wellenlösungen für die Totaloxidation von Ethen in Abhängigkeit der Zulaufbedingungen ($k_{0,1} = 1.6 \cdot 10^{10} \text{ mol/m}^3 \text{ s}$, $E_1 = 76000 \text{ J/mol}$, $v = 0.35 \text{ m/s}$).

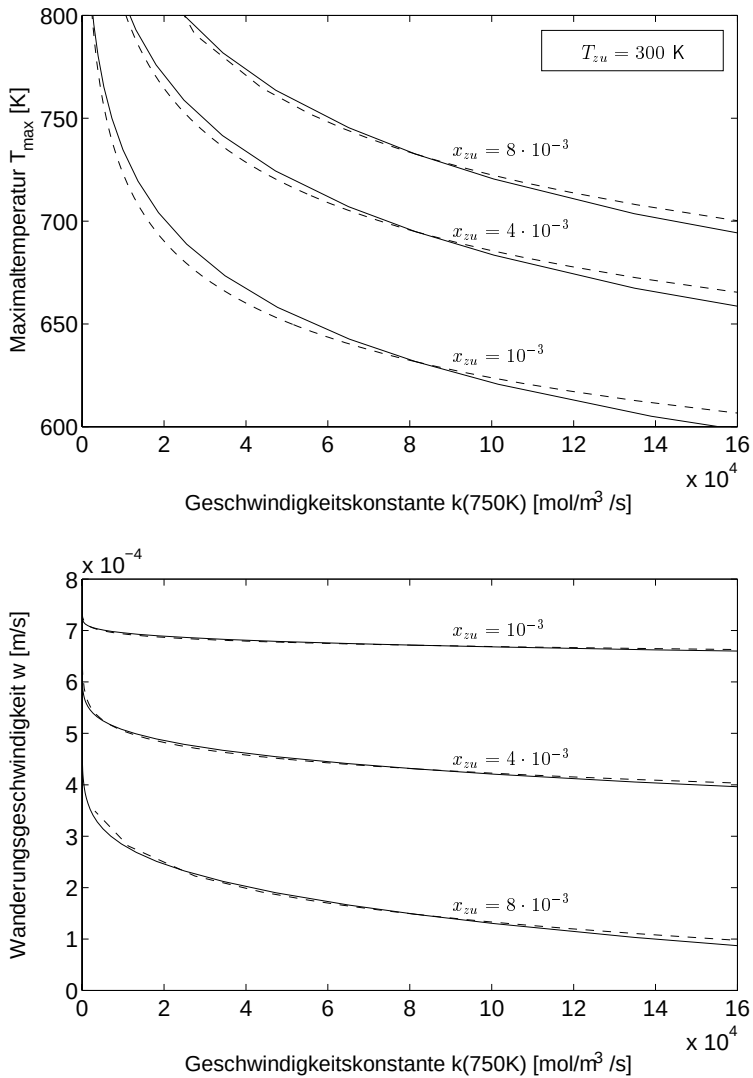


Bild 2.7: Wellenlösungen in Abhängigkeit der Kinetikparameter $k_{0,1}$ und E_1 ($T_{zu} = 300\text{K}$, $v = 0.35\text{m/s}$). Durchgezogene Linien: Variation von E_1 zwischen 71 000 J/mol und 103 000 J/mol bei $k_0 = 1.6 \cdot 10^{10}\text{mol/m}^3/\text{s}$. Gestrichelte Linien: Variation von k_0 zwischen $2 \cdot 10^8\text{mol/m}^3/\text{s}$ und $3.1 \cdot 10^{10}\text{mol/m}^3/\text{s}$ bei $E_1 = 76\,000\text{ J/mol}$

Die gestrichelten Linien zeigen die Ergebnisse einer zweiten Rechnung, bei der der Stoßfaktor variiert und die Aktivierungsenergie konstant gehalten wird. Um die Resultate der beiden Rechnungen vergleichen zu können, sind die Maximaltemperatur und die Wellenwanderungsgeschwindigkeit nicht über dem Stoßfaktor $k_{0,1}$ bzw. der Aktivierungsenergie E_1 aufgetragen, sondern über dem Wert der Geschwindigkeitskonstanten $k(T) = k_{0,1} \exp(-E_1/RT)$ bei einer Referenztemperatur $T = 750$ K. Es zeigt sich, daß die Ergebnisse beider Rechnungen in einem weiten Parameterbereich nahezu deckungsgleich sind. Um die Abhängigkeit der Maximaltemperatur bzw. Wellenwanderungsgeschwindigkeit einer wandernden Reaktionsfront von den Kinetikparametern qualitativ erfassen zu können, reicht es also aus, nur einen der zwei Parameter zu variieren. Dieses Ergebnis soll im folgenden dazu genutzt werden, die Wechselwirkung zweier gekoppelter Reaktionsfronten zu untersuchen.

Verhalten zweier thermisch gekoppelter Reaktionszonen

Es wird angenommen, daß zwei Edukte jeweils in einer Reaktion erster Ordnung verbraucht werden. Die Stoßfaktoren $k_{0,1}$, $k_{0,2}$ beider Reaktionen und die Aktivierungsenergie E_1 der ersten Reaktion werden festgehalten. Die Aktivierungsenergie E_2 der zweiten Reaktion wird variiert. Die bisher getroffene Annahme einer gemeinsamen wandernden Reaktionsfront für beide Reaktionen ist jetzt nicht mehr für alle Parameterwerte gültig. Bei großer Differenz der Aktivierungsenergien bzw. Zündtemperaturen der Reaktionen trennt sich die Reaktionsfront auf, und es bilden sich zwei getrennte, unterschiedlich schnelle Fronten aus, in denen jeweils eine Reaktion abläuft. Das Auseinanderlaufen der beiden Reaktionsfronten ist in Bild 2.8 anhand von Ortsprofilen der Temperatur und der Eduktmolanteile dargestellt. In Strömungsrichtung läuft zunächst die Reaktion mit der kleineren Aktivierungsenergie in einer Front mit der Geschwindigkeit w_1 ab. Die Maximaltemperatur $T_{max,1}$ der ersten Front bildet die Zulauftemperatur $T_{zu,2}$ der zweiten Reaktionsfront mit der höheren Aktivierungsenergie, die sich mit der größeren Wanderungsgeschwindigkeit w_2 bewegt. Der Fall getrennter Reaktionsfronten mit $w_1 > w_2$ und $T_{zu,1} = T_{max,2} > T_{zu,2}$ kann nicht auftreten, da nach Bild 2.7 schon bei gleicher Zulauftemperatur die Front mit der kleineren Aktivierungsenergie langsamer ist und eine Anhebung von $T_{zu,1}$ eine weitere Verlangsamung bewirken würde. Mit dem beschriebenen numerischen Verfahren müssen die aufgetrennten Wellenfronten separat nacheinander berechnet werden. Reduziert man die Aktivierungsenergie E_2 , nimmt die Wanderungsgeschwindigkeit w_2 ab, bis ein Punkt erreicht ist, an dem w_1 und w_2 gerade gleich

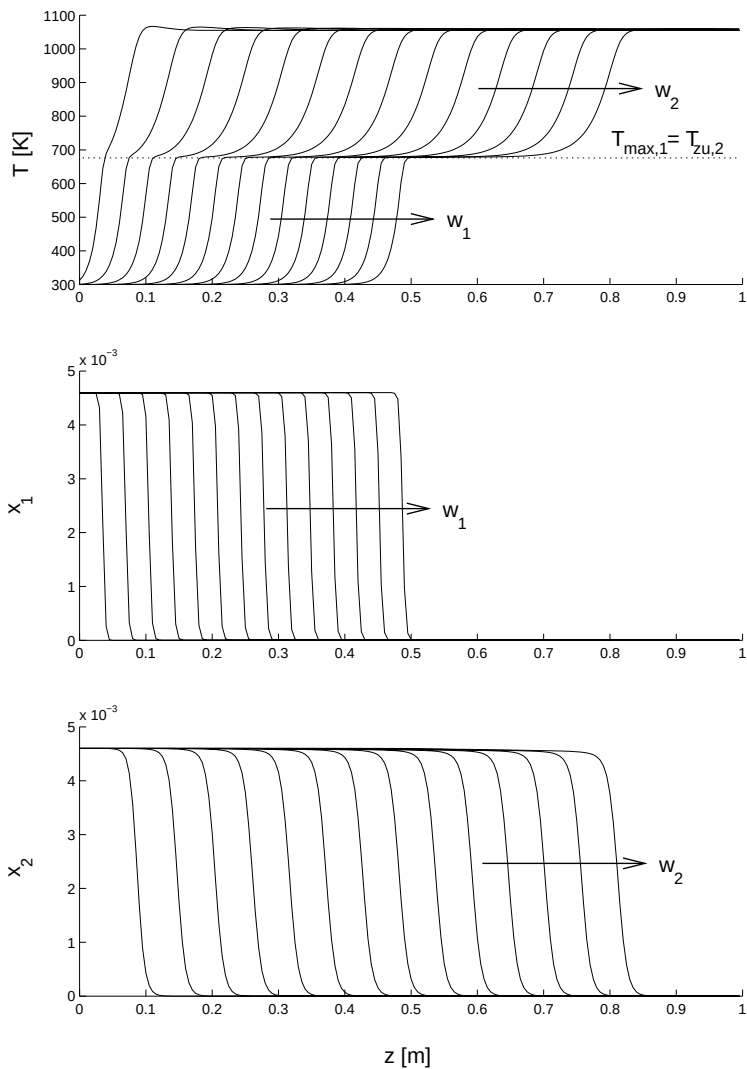


Bild 2.8: Ortsprofile der Temperatur und der Eduktmolanteile zu verschiedenen Zeitpunkten ($k_{0,1} = k_{0,2} = 1.6 \cdot 10^{10} \text{ mol/m}^3/\text{s}$, $E_1 = 76000 \text{ J/mol}$, $E_2 = 130000 \text{ J/mol}$, $(-\Delta h_{R,1}) = 2(-\Delta h_{R,2}) = 1.3 \cdot 10^6 \text{ J/mol}$, $x_{zu,1} = x_{zu,2} = 0.0046$, $T_{zu} = 300 \text{ K}$, $v = 0.35 \text{ m/s}$).

groß sind (Bild 2.9). An diesem Punkt vereinigen sich die beiden Fronten, für Werte von E_2 unterhalb des Punktes tritt nur noch eine Front auf, in der beide Reaktionen ablaufen.

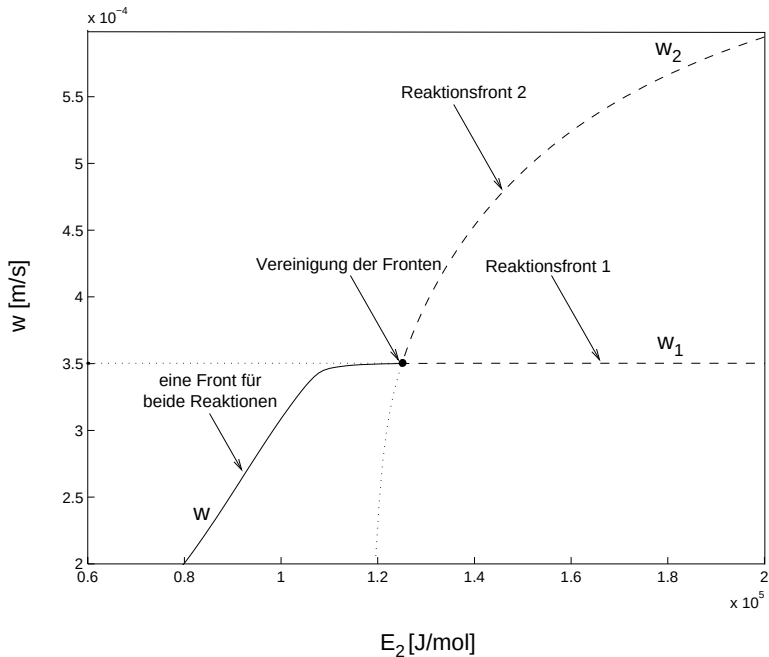


Bild 2.9: Wellenwanderungsgeschwindigkeiten zweier gekoppelter Reaktionsfronten in Abhängigkeit der Aktivierungsenergie E_2 (übrige Parameter wie in Bild 2.8)

2.2 Wellenlösungen in Festbetten endlicher Länge

2.2.1 Berechnung nicht eingeschwungener Wellenlösungen

Für viele technische Anwendungen reicht die alleinige Kenntnis der eingeschwungenen Wellenlösung nicht aus. Insbesondere im Falle des Zirkulationsreaktors wird ein

vollständig ausgebildetes formstables Wellenprofil nie erreicht, da als Zeitintervall für den Einschwingvorgang nur die recht kurze Dauer zwischen zwei Neuzündungen zur Verfügung steht. Der Einschwingvorgang wird zudem durch den Wärmetransport aufgrund der thermischen Rückkopplung gestört. Eine Anwendung von Wellenfrontansätzen auf den Zirkulationsreaktor und andere technische Reaktoren setzt daher einerseits voraus, daß es gelingt, die thermischen und stofflichen Einschwingvorgänge wenigstens näherungsweise in ein Wellenmodell zu integrieren. Andererseits soll das Wellenmodell möglichst einfach gehalten werden, um gegenüber einem dynamischen örtlich verteilten Modell eine deutliche Reduktion der Systemordnung zu erzielen. Für Stofftrennprozesse wurden mit Erfolg Wellenmodelle abgeleitet, die auf analytischen Lösungen vereinfachter Ersatzmodelle basieren [45, 47]. Die vereinfachten analytischen Lösungen dienen als Formansätze für die Wellenlösungen. Aus den Gleichungen des vollständigen Modells werden dann Beziehungen für die Parameter des Formansatzes abgeleitet, die das reduzierte Modell vervollständigen. Für Reaktionssysteme sind einfache analytische Näherungslösungen, die sich als Formansätze eignen, nicht bekannt. Als Alternative werden stattdessen heuristische Formansätze verwendet, die sich an den Ansätzen für Stofftrennprozesse orientieren [24]. Wie von verschiedenen Autoren gezeigt wird, ist es auch möglich, mit Hilfe stochastischer Methoden aus Simulationsergebnissen rein numerische Basisfunktionen für Formansätze abzuleiten [30, 75, 108]. Bei diesen auf numerischem Wege gewonnenen reduzierten Modellen handelt es sich allerdings eher um Black-Box-Modelle, die weniger zu einem vertieften Prozeßverständnis beitragen können.

Bei dem hier verfolgten Ansatz wird versucht, auf einem Großteil der Festbettlänge eine weitgehend analytische Lösung zu verwenden und Approximationen auf den Abschnitt der eigentlichen Reaktionszone zu beschränken. Dazu wird die pseudohomogene Phase, in der die wandernde Reaktionsfront auftritt, in die drei Abschnitte Vorreaktionsbereich, Reaktionszone und Nachreaktionsbereich modularisiert (Bild 2.10). In der Terminologie der Netzwerktheorie verfahrenstechnischer Prozesse [28] handelt es bei den drei Abschnitten im allgemeinsten Fall um örtlich verteilte Komponenten auf der Phasenebene. Die Reaktionszone umfaßt mindestens den Bereich des Festbettes, in dem die eigentliche Stoffumwandlung erfolgt. Zur Reaktionszone soll hier aber auch der Bereich unmittelbar vor der eigentlichen Stoffumwandlung gerechnet werden, in dem noch kein nennenswerter Umsatz erfolgt, der aber schon steile Temperaturgradienten aufgrund von Wärmerückleitung aus dem Stoffumwandlungsbereich aufweist. Zum Vor- und zum Nachreaktionsbereich gehören entsprechend die Abschnitte vor bzw. hinter der Reaktionszone, in denen nur thermische Ausgleichsvorgänge ablaufen. Die drei Phasen sind durch Verknüpfungs-

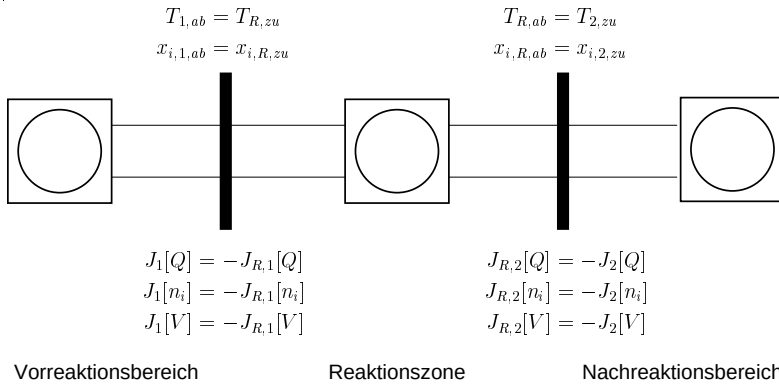


Bild 2.10: Modularisierung eines Festbettes mit wandernder Reaktionszone in die Teilmodelle Vorreaktionsbereich (Index 1), Reaktionszone (Index R) und Nachreaktionsbereich (Index 2)

elemente verknüpft, die die Innenrandbedingungen zwischen den Phasen beschreiben. Diese Verknüpfungen stellen starre Verkopplungen im Sinne der Netzwerktheorie dar, da sowohl die Zustände als auch die Ströme an den Rändern der verknüpften Phase gleichgesetzt werden. Da sich die Reaktionszone bewegt, ändern sich die Längen und damit die Volumina von Vor- und Nachreaktionsbereich mit der Zeit. Neben Stoff- und Wärmeströmen sind also auch Volumenströme zwischen den drei Phasen zu berücksichtigen, wobei die Volumenströme aus der Reaktionszone in den Vorreaktionsbereich und in den Nachreaktionsbereich im Falle einer formstabilen Reaktionsfront betragsmäßig gleich sind. Die beschriebene physikalisch motivierte Modularisierung erscheint aus folgenden Gründen günstig:

- Es wird eine Auftrennung in einen nichtlinearen und zwei rein lineare Systemteile erreicht.
- Hinsichtlich der dynamischen Eigenschaften erfolgt eine Aufteilung in ein schnelles Teilsystem (Reaktionszone) und langsame Teilsysteme (Wärmeleitung vor und hinter der Reaktionszone), so daß Quasistationaritätseigenschaften gezielt ausgenutzt werden können.

- Für den Fall steiler Reaktionsfronten ergibt sich eine Modularisierung in die näherungsweise adiabate Reaktionszone sowie in Zonen, in denen ggf. Wandwärmeverluste zu berücksichtigen sind.
- Wie am Ende dieses Abschnitts exemplarisch gezeigt wird, ist die Verkopplung mehrerer Reaktionsfronten sehr einfach möglich. Es müssen lediglich weitere Module für Reaktionszonen und Nachreaktionsbereiche an die in Bild 2.10 gezeigte Struktur angehängt werden.

Auf Basis obiger Modularisierung sollen nun zwei Wellenmodelle für nicht eingeschwungene Reaktionsfronten abgeleitet werden, die sich in der Modellierung der Reaktionsfront unterscheiden. Im ersten Modell wird die Reaktionszone als rein quasistationär betrachtet. Im zweiten Modell wird auch der Anstieg des Temperaturmaximums bei der Bildung der Reaktionsfront berücksichtigt. Für beide Modelle sollen folgende zusätzliche Annahmen gelten:

- Eine Rückwirkung der Reaktionsfront auf den Vorreaktionsbereich durch Wärmeleitung wird vernachlässigt. Dies erscheint gerechtfertigt, wenn der zur Reaktionszone gehörende Abschnitt so gewählt wird, daß er auch den gesamten Bereich erhöhter Temperatur vor der Reaktionsfront einschließt.
- Die Wärmeleitung zwischen Reaktionszone und Nachreaktionsbereich soll verschwinden. Dazu muß die Grenze zwischen Reaktionszone und Nachreaktionsbereich gerade durch das Temperaturmaximum hinter der Reaktionszone gehen, so daß der Temperaturgradient an dieser Stelle gleich Null ist. Für die Temperaturdifferentialgleichung im Nachreaktionsbereich kann dann am linken Rand eine dirichletsche Randbedingung verwendet werden.
- Eine Rückwirkung des rechten Systemrandes auf das Systeminnere wird vernachlässigt.

2.2.2 Wellenmodell mit quasistationärer Reaktionszone

Berechnung der Reaktionszone

Unter der Annahme einer quasistationären Reaktionszone vereinfacht sich das Strukturbild 2.10 zu einer Verschaltung aus zwei Phasen für Vor- und Nachreaktionsbereich, wobei die eigentliche Reaktionszone nur noch ein Verknüpfungselement zwischen diesen

Phasen bildet. Im Verknüpfungselement muß zum einen die Volumenänderung der beiden Phasen durch die Wanderungsbewegung und damit die Wellenwanderungsgeschwindigkeit w berechnet werden. Zum anderen dient das Verknüpfungselement der Berechnung der Maximaltemperatur T_{max} in der Front bzw. des Wärmestroms in den Nachreaktionsbereich. Sowohl die Wellenwanderungsgeschwindigkeit als auch die Maximaltemperatur sind Funktionen der Eintrittstemperatur und der Eintrittskonzentrationen in die Reaktionszone. Sie können entweder durch numerische Lösung der Gleichungen der eingeschwungenen Wellenlösung (2.23) - (2.28) bestimmt werden oder über näherungsweise analytische Ansätze. Im Fall der numerischen Bestimmung bietet es sich an, die Berechnung für unterschiedliche Eintrittsbedingungen vorab durchzuführen und die Ergebnisse in einem Kennfeld abzulegen, wie es in Bild 2.6 schon gezeigt wurde.

Berechnung des Vor- und Nachreaktionsbereiches

Da eine Rückwirkung der Reaktionszone auf den Vorreaktionsbereich und eine Rückwirkung des rechten Randes auf den Nachreaktionsbereich nach Voraussetzung vernachlässigt werden, können beide Abschnitte als halbumendlich ausgedehnte Systeme betrachtet werden. Diese Annahme vereinfacht die analytische Lösung, auch wenn Punkte des Vorreaktionsbereichs hinter der Reaktionsfrontposition z_w und Punkte des Nachreaktionsbereichs hinter dem Festbettende ohne physikalische Bedeutung sind. Die Temperaturen der Vorreaktionszone T_1 und die Temperaturen der Nachreaktionszone T_2 erfüllen die Wärmetransportgleichung in einem mit der Geschwindigkeit w bewegten Koordinatensystem:

$$(\rho c_P)_S \frac{\partial T_{1/2}}{\partial t} = -((\rho c_P)_G v - (\rho c_P)_S w_{1/2}) \frac{\partial T_{1/2}}{\partial z_{1/2}} + \lambda \frac{\partial^2 T_{1/2}}{\partial z_{1/2}^2} \quad (2.29)$$

$$\text{RB:} \quad T_{1/2}(0, t) = T_{R,1/2}(t) \quad \lim_{z_{1/2} \rightarrow \infty} \frac{\partial T_{1/2}}{\partial z_{1/2}} = 0 \quad (2.30)$$

$$\text{AB:} \quad T_{1/2}(z_{1/2}, 0) = T_{0,1/2}(z_{1/2}) \quad (2.31)$$

Für den Vorreaktionsbereich gilt $w_1 = 0$. Der Punkt $z_1 = 0$ bezeichnet den Festbettzulauf, und die Randtemperatur $T_{R,1}$ ist gleich der Zulauftemperatur. Für den Nachreaktionsbereich wird w_2 gleich der Wanderungsgeschwindigkeit der Reaktionsfront gesetzt, so daß der Punkt $z_2 = 0$ stets unmittelbar hinter der Reaktionsfront liegt und $T_{R,2} = T_{max}$ gilt. Zur Vereinfachung der Schreibweise wird der Index 1/2 im folgenden weggelassen. Eine analytische Lösung der obigen Gleichungen ist z.B. über eine Laplacetransformation

möglich [26, 27]. Nimmt man für das Starttemperaturprofil $T_0(z)$ einen exponentiell abklingenden Verlauf der Form

$$T_0(z) = T_0 \exp\left(-D \frac{z}{l}\right) \quad (2.32)$$

an, ergibt sich im Bildbereich der Laplace-Transformation:

$$\begin{aligned} T(z, s) &= G_R(z, s) T_R(s) \\ &+ \left(G_R(z, s) - \exp\left(-D \frac{z}{l}\right) \right) \frac{T_0}{\frac{D}{\tau^*} (2\text{Pe}^{**} + D) - s} \end{aligned} \quad (2.33)$$

Dabei ist

$$G_R(z, s) = \exp\left((\text{Pe}^* - \text{Pe}^{**}(s)) \frac{z}{l}\right) \quad (2.34)$$

$$\text{Pe}^{**}(s) = \sqrt{\text{Pe}^* + \tau^* s} \quad (2.35)$$

$$\text{Pe}^* = \frac{((\rho c_P)_G v - (\rho c_P)_S w) l}{2\lambda} \quad (2.36)$$

$$\tau^* = \frac{(\rho c_P)_S l^2}{\lambda} \quad (2.37)$$

Eine Rücktransformation von (2.33) in den Zeitbereich, z.B. mit Hilfe der in [25] angegebenen Korrelationen, führt auf die gesuchte Beziehung für den Temperaturverlauf.

$$\begin{aligned} T(z, t) &= \int_0^t \left(T_R(\tau) - T_0 \exp\left(\frac{D}{\tau^*} (2\text{Pe}^{**} + D) \tau\right) \right) g_R(z, t - \tau) d\tau \\ &+ T_0 \exp\left(\frac{D}{\tau^*} (2\text{Pe}^{**} + D) t - D \frac{z}{l}\right) \end{aligned} \quad (2.38)$$

$$g_R(z, t) = \frac{\frac{z}{l}}{2t \sqrt{\pi \frac{t}{\tau^*}}} \exp\left(\text{Pe}^* \frac{z}{l} - \text{Pe}^{*2} \frac{t}{\tau^*} - \frac{z^2}{l^2} \frac{\tau^*}{4t}\right) \quad (2.39)$$

Die Auswertung des in (2.38) enthaltenen Integrals muß letztendlich numerisch erfolgen. Wesentlich ist aber, daß mit Hilfe der Beziehung (2.38) die Temperaturen an verschiedenen Punkten völlig unabhängig voneinander berechnet werden können. Anders als bei einer Ortsdiskretisierung kann das Gitter der Punkte, an denen Temperaturen berechnet werden sollen, hier ohne Genauigkeitsverlust beliebig grob gewählt werden. So wird es in vielen Fällen ausreichen, nur die Temperatur am Ende des Vorreaktionsbereichs und am Reaktorausgang zu berechnen.

Einen Vergleich zwischen dem Wellenmodell und dem vollständigen örtlich verteilten Modell zeigt Bild 2.11 für das Beispiel der Totaloxidation von Ethen. Als Anfangstemperaturprofil wird eine örtlich konstante Temperatur von 500 K gewählt. Ab dem Zeitpunkt Null strömt 300 K kaltes Reaktionsgemisch in den Reaktor ein. Dies führt zur Ausbildung einer wandernden Reaktionszone und zur allmählichen Erwärmung des Bereichs hinter dieser Zone. Wie aus Bild 2.11 zu erkennen ist, überschätzt das Wellenmodell zu Beginn die Maximaltemperatur, da es von Anfang an von einer voll ausgebildeten Reaktionsfront ausgeht. Nach einer Anfangsphase stimmen Wellenmodell und vollständiges Modell aber recht gut überein, und zwar sowohl hinsichtlich der Profilform als auch hinsichtlich der Frontposition.

Durch Hintereinanderschalten zweier Wellenmodelle können gekoppelte Reaktionsfronten mit unterschiedlichen Wanderungsgeschwindigkeiten simuliert werden. In dem in Bild 2.12 gezeigten Beispiel wird als Anfangsbedingung wieder ein heißes Bett mit örtlich konstanter Temperatur gewählt. Ab dem Zeitpunkt Null strömt in dieses Bett ein kaltes Reaktionsgemisch aus zwei Komponenten, die mit stark unterschiedlichen Aktivierungsenergien reagieren. Der Vergleich zwischen Wellen- und vollständigem Modell zeigt nach einer Anfangsphase wieder eine befriedigende Übereinstimmung in den Positionen und Maximaltemperaturen der beiden Fronten.

2.2.3 Wellenmodell mit dynamischer Berechnung der Maximaltemperatur

Die Genauigkeit des Wellenmodells während der Ausbildung einer Reaktionsfront kann verbessert werden, wenn man die Speicherfähigkeit der Reaktionszone für Energie und die zeitliche Änderung der Maximaltemperatur während der Einschwingphase berücksichtigt. Diese Zeitabhängigkeit kann auf einfache Weise approximiert werden, wenn man von folgenden Annahmen ausgeht:

- Die Wellenwanderungsgeschwindigkeit soll sich ohne Verzögerung auf den stationären Endwert einstellen, der als Funktion der Zulaufbedingungen bekannt ist.
- Es soll von Anfang an vollständiger Umsatz erzielt werden.
- Die Reaktionszone soll eine als Modellparameter vorgegebene Breite Δz besitzen. Das örtliche Temperaturprofil innerhalb der Reaktionszone soll linear vom Eingangswert $T_1(z_w, t)$ auf den Maximalwert T_{max} ansteigen.

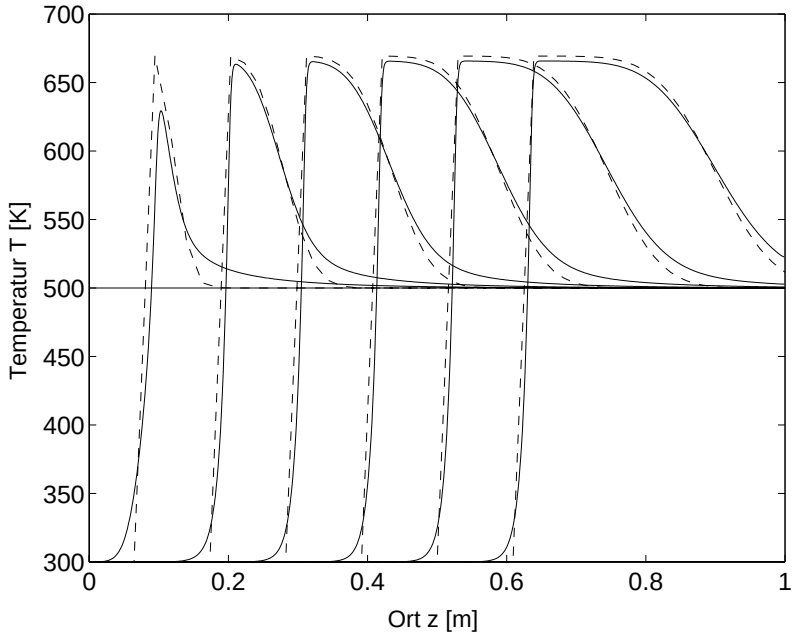


Bild 2.11: Vergleich der Temperaturprofile des vollständigen Modells (durchgezogene Linien; 1600 Differentialgleichungen nach Ortsdiskretisierung) und des Wellenmodells (gestrichelte Linien; 1 Differentialgleichung) zu den Zeitpunkten $t = 100$ s, $t = 300$ s, $\dots$, $t = 1100$ s ($k_{0,1} = 1.6 \cdot 10^{10} \text{ mol/m}^3\text{s}$, $E_1 = 76000 \text{ J/mol}$, $x_{zu} = 0.0025$, $T_{zu} = 300 \text{ K}$, $v = 0.35 \text{ m/s}$).

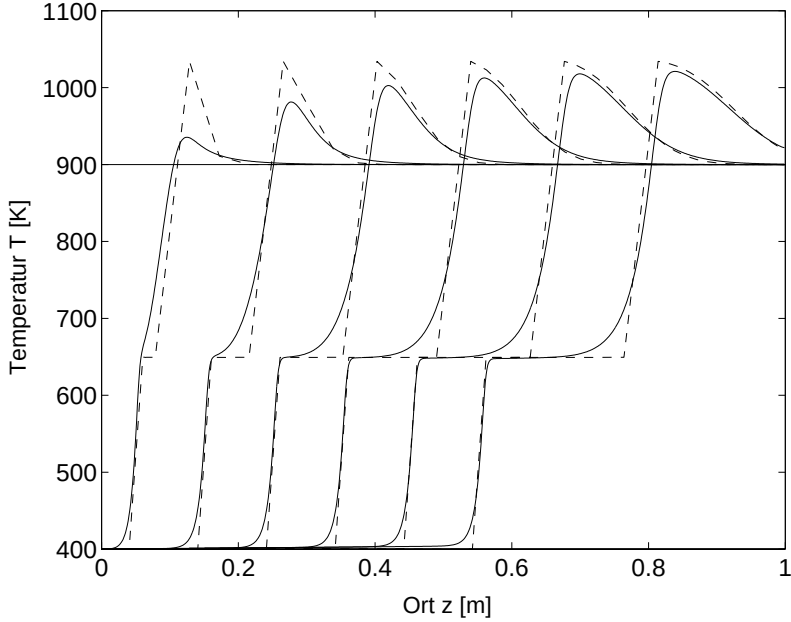


Bild 2.12: Vergleich der Temperaturprofile des vollständigen Modells (—) und des Wellenmodells (- -) für den Fall gekoppelter Reaktionsfronten; Zeitpunkte $t = 100$ s, $t = 300$ s, $\dots$, $t = 1100$ s (Parameter wie in Bild 2.8).

- Die zeitliche Änderung der Eingangstemperatur $T_1(z_w, t)$ soll gegenüber der zeitlichen Änderung der Maximaltemperatur vernachlässigbar klein sein.

Die Integration der Energiebilanz über den Ortsbereich der Reaktionszone im bewegten Koordinatensystem liefert dann die folgende globale Bilanz.

$$(\rho c_P)_S \frac{\Delta z}{2} \frac{dT_{max}}{dt} = -((\rho c_P)_G v - (\rho c_P)_S w)(T_{max} - T_1(z_w, t)) + (1 - \epsilon)(-\Delta h)_{RCG} x_{zu} \quad (2.40)$$

Es kann jetzt noch berücksichtigt werden, daß die rechte Seite der obigen Gleichung für den stationären Endwert $T_{max,s}$ der Maximaltemperatur verschwindet. Wird dieser Endwert, der ebenfalls aus dem Modell für die eingeschwungene Front bekannt ist, in die

Gleichung eingesetzt, ergibt sich eine einfache lineare Beziehung für die Maximaltemperatur.

$$(\rho c_P)_S \frac{\Delta z}{2} \frac{dT_{max}}{dt} = ((\rho c_P)_G v - (\rho c_P)_S w) (T_{max,s} - T_{max}) \quad (2.41)$$

An der Berechnung des Vor- und des Nachreaktionsbereiches ändert sich aufgrund des modularen Ansatzes gegenüber dem in 2.2.2 diskutierten Modell nichts. Bild 2.13 zeigt die Wiederholung der in Bild 2.11 dargestellten Simulation mit dem modifizierten Wellenmodell. Das zweite Modell kann die Maximaltemperatur während des Entstehens der Reaktionszone nach einer kurzen Übergangszeit wesentlich besser wiedergeben. Trotz der sehr niedrigen Systemordnung des Wellenmodells treten größere Abweichungen zum vollständigen Modell nur noch in der allerersten Phase der Simulation auf.

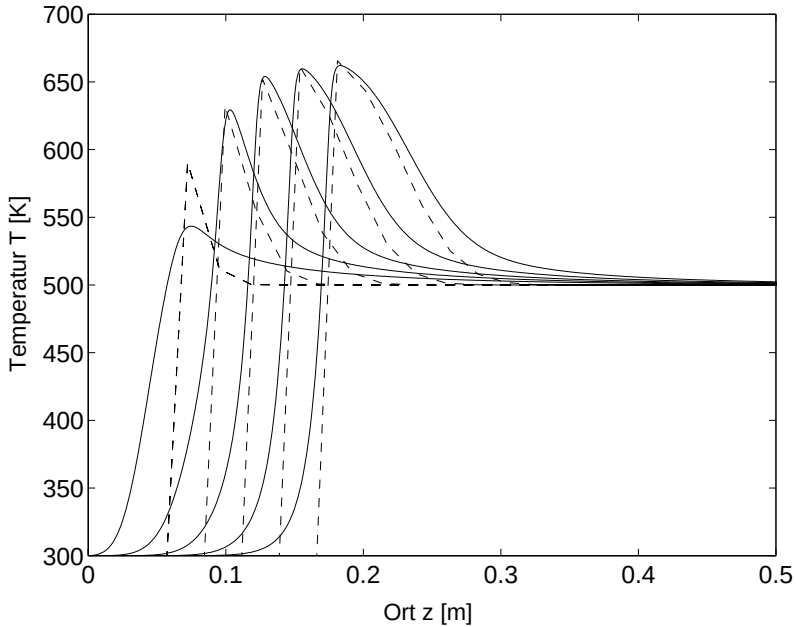


Bild 2.13: Wiederholung der Simulation aus Bild 2.11 mit dem modifizierten Wellenmodell. Temperaturprofile des vollständigen Modells (—) und des Wellenmodells (- -) zu den Zeitpunkten $t = 50 \text{ s}, 100 \text{ s}, \dots, 300 \text{ s}$ (Parameter wie in Bild 2.11).

2.3 Zusammenfassung

Wandernde Reaktionszonen stellen einen der beiden für das Verhalten des Zirkulationsreaktors wesentlichen Mechanismus dar. Aus der Literatur ist bekannt, daß sich in unendlich ausgedehnten katalytischen Festbetten zwei Typen formstabiler wandernder Reaktionszonen ausbilden können. Unter den hier getroffenen Voraussetzungen für Reaktionskinetik und Zulaufbedingungen besitzt aber nur einer der beiden Typen auch für technische Apparate endlicher Länge Relevanz. Mit Hilfe eines numerischen Ansatzes läßt sich dieser Typ berechnen und hinsichtlich seiner Parameterabhängigkeiten analysieren. Durch eine modulare Erweiterung des Ansatzes zur Berechnung formstabiler Reaktionsfronten um die Beschreibung der Wärmetransportvorgänge vor und hinter der Front entsteht ein reduziertes Modell sehr niedriger Ordnung für nicht voll eingeschwungene Wellenlösungen. Wichtiger als die mit dem Modell erreichte Ordnungsreduktion erscheint aber die Tatsache, daß im reduzierten Modell eine klare Trennung zwischen den Vorgängen innerhalb der Reaktionszone und den thermischen Ausgleichsvorgängen vor und hinter der Zone erreicht wird. Gerade im Fall des Zirkulationsreaktors erleichtert dies die Beurteilung des gefundenen Lösungs- und Stabilitätsverhaltens, wie im nächsten Kapitel deutlich wird.

Kapitel 3

Nichtlineare Analyse einer modularen Modellfamilie für den Zirkulationsreaktor

Nachdem im vorigen Kapitel mit den wandernden Reaktionszonen ein Teilaspekt des Verhaltens des Zirkulationsreaktors beleuchtet wurde, soll nun sein gesamtes Verhalten einschließlich der thermischen Rückführung betrachtet werden. Es werden unterschiedlich detaillierte Modellvarianten für den Zirkulationsreaktor hergeleitet und miteinander verglichen. Die Untersuchungen sollen die Auswirkungen erfassen, die einzelne Modellvereinfachungen, z.B. Quasistationaritätsannahmen, auf das nichtlineare Reaktorverhalten haben. Das Hauptziel besteht dabei in der Bestimmung derjenigen Mechanismen, die für das nichtlineare Verhalten des Reaktors, etwa das Auftreten und Verschwinden periodischer Lösungen, ausschlaggebend sind. Ausgangspunkt der Untersuchungen ist ein in [55] vorgeschlagenes örtlich eindimensionales pseudohomogenes Modell für den Zirkulationsreaktor. Detailliertere Modelle, etwa heterogene oder örtlich zweidimensionale Modelle, sollen hier aus verschiedenen Gründen nicht näher betrachtet werden. Zum einen zeigen die Untersuchungen in [55], daß das pseudohomogene Modell die experimentellen Ergebnisse mit vernünftiger Genauigkeit wiedergeben kann. Zum anderen deuten Literaturuntersuchungen eines heterogenen Modells für einen Reaktor mit Strömungsumkehr [43] sowie eigene Untersuchungen eines örtlich zweidimensionalen pseudohomogenen Zirkulationsreaktor-Modells [62] darauf hin, daß eine detailliertere Modellierung in weiten Parameterbereichen keine qualitativ neuen Ergebnisse bringt. Das pseudohomogene Modell wird in mehreren Schritten vereinfacht. Zunächst werden die dynamischen Ma-

terialbilanzen durch quasistationäre Materialbilanzen ersetzt. Im nächsten Schritt werden die Energiebilanzen der Reaktorwand und der pseudohomogenen Phase zu einer Energiebilanz zusammengefaßt. Schließlich wird der örtlich verteilte Wärmestrom zwischen Innenrohr und Außenrohr des Wärmetauschers vereinfachend durch einen örtlich konzentrierten Wärmestrom modelliert, so daß diese Modellvariante aus einer eindimensionalen pseudohomogenen Phase und einer algebraischen Beziehung zur Beschreibung des Wärmeübergangs besteht. Das Modell der pseudohomogenen Phase kann schließlich durch die im vorigen Kapitel beschriebenen Wellenansätze noch weiter reduziert werden.

Zum Vergleich der Modellvarianten werden in erster Linie die Methoden der numerischen Bifurkationsanalyse genutzt. Diese Methoden erlauben eine gezielte Berechnung der Parameterwerte, an denen sich das qualitative Verhalten eines Systems ändert und neue Lösungsformen auftreten. Damit können auf effiziente Weise Aussagen über das Modellverhalten in ganzen Parameterbereichen abgeleitet werden, während etwa stationäre oder dynamische Simulationen nur punktuelle Untersuchungen im Parameterraum zulassen. Wie im weiteren gezeigt wird, eignet sich die numerische Bifurkationsanalyse zudem zur Identifikation freier Parameter der reduzierten Modelle. Die verwendeten numerischen Verfahren sind in Anhang A beschrieben. Dort sind außerdem einige elementare Aussagen und Begriffe der Nichtlinearen Dynamik zusammengefaßt, auf die im folgenden zurückgegriffen wird.

3.1 Modell mit Wandenergiebilanz und dynamischer Materialbilanz (MODELL I)

In [55] wird ein Modell zur Beschreibung der Totaloxidation von Ethen im Zirkulationsreaktor ein Modell hergeleitet, das aus dynamischen Energiebilanzen für die Reaktorschüttung und die Reaktorwände sowie dynamischen Materialbilanzen besteht. Bild 3.1 und 3.2 zeigen die Struktur des Modells in der Darstellung der Netzwerktheorie verfahrenstechnischer Prozesse [28]. Die genaue Definition der verwendeten Modellbausteine findet sich in Anhang B. Auf der Phasenebene (Bild 3.1) gliedert sich das Modell in vier örtlich eindimensionale Phasen. Zwei pseudohomogene Phasen beschreiben den Zustand der Schüttung im Wärmetauscherinnenrohr und der Reaktorschlaufe sowie der Schüttung im Wärmetauscheraußenrohr. Zwei feste Phasen modellieren Wände des Innenrohres und des Außenrohres. Die vier Phasen sind miteinander über Verknüpfungselemente verkoppelt, die den Energie- und Stofftransport zwischen den Phasen beschreiben.

Auf der Phasenebene treten in diesem Modell drei Arten von Verknüpfungselementen auf. Die erste Art berechnet die Wärmeströme zwischen den Phasen in radialer Richtung aufgrund des Gleichstromwärmetauschs. Entsprechende Verknüpfungselemente befinden sich zwischen den Phasen der Schüttungen und den Phasen der sie umgebenden Wände. Die Eingänge dieser Verknüpfungselemente sind die örtlichen Temperaturprofile der verknüpften Phasen. Ausgänge sind die Ortsprofile der Wärmeaustauschströme aus dem Verknüpfungselement in die beiden Phasen. Da das Verknüpfungselement keine Speicherfähigkeit besitzt, sind die beiden Ströme betragsmäßig gleich groß, haben aber umgekehrtes Vorzeichen. Die thermische Rückkopplung im Zirkulationsreaktor kommt durch das Verknüpfungselement zustande, das zwischen die pseudohomogene Phase im Außenrohr und die Außenwand des Innenrohres geschaltet ist. Die zweite Art von Verknüpfungselementen beschreibt die axiale Verkopplung der Phasen und damit die Innenrandbedingungen. Die entsprechenden Verknüpfungselemente sind jeweils zwischen die beiden pseudohomogenen Phasen und zwischen die beiden festen Phasen der Wände geschaltet. Im Sinne der Netzwerktheorie stellen sie starre Verkopplungen dar, da sowohl die Zustände als auch die Ströme an den Rändern der verknüpften Phase gleichgesetzt werden. Zur Vervollständigung des Modells auf der Phasenebene sind schließlich noch Austauschströme mit der Umgebung zu berücksichtigen. Unter der Voraussetzung eines adiabaten Reaktors findet der Austausch mit der Umgebung nur über den Reaktorzu- und -ablauf statt. Die entsprechenden Stoff- und Energieströme, die in zwei weiteren Verknüpfungselementen berechnet werden, gehen in der üblichen Gleichungsformulierung als inhomogener Anteil in die Randbedingungen ein. Es ist aber auch möglich, diese Ströme mit diracschen Deltafunktionen zu gewichten und den Quelltermen der partiellen Differentialgleichungen zuzuschlagen [26]. Diese Variante ist in Bild 3.1 gewählt, da sie eine einheitliche Darstellung der Austauschströme über die Systemränder und längs der örtlich verteilten Phasen erlaubt.

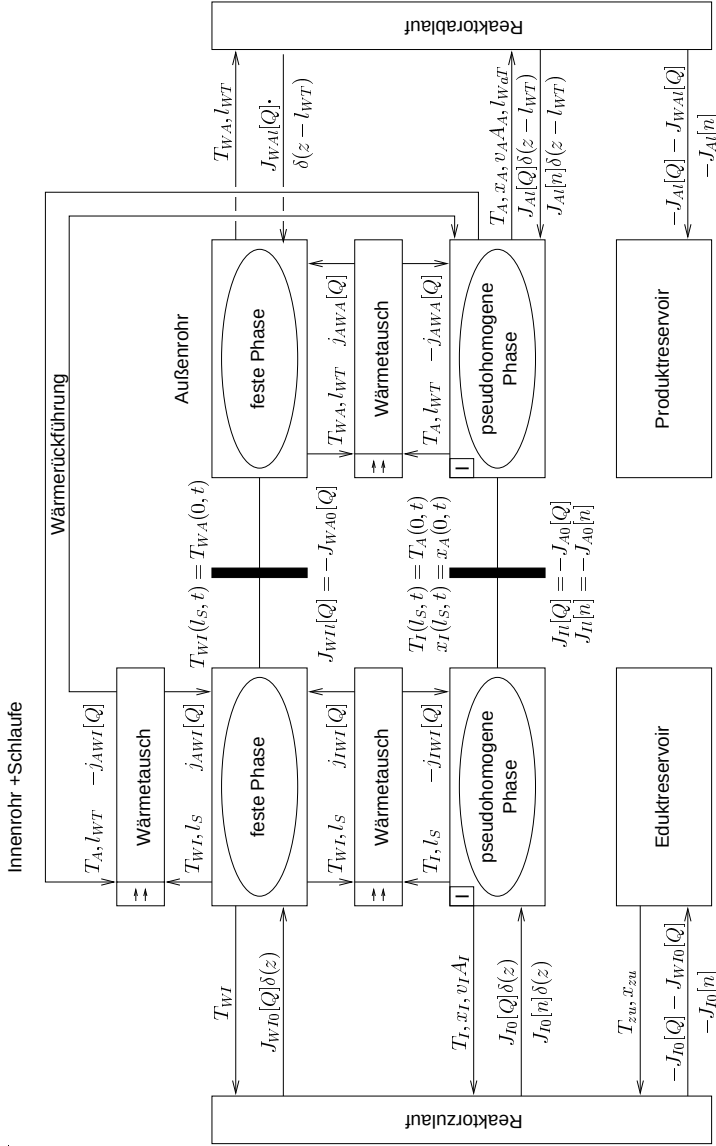


Bild 3.1: Struktur der Modellvariante I auf der Phasenebene. Für die Struktur der Modellvariante II sind die pseudohomogenen Phasen vom Typ I durch Phasen vom Typ II zu ersetzen.

Die innere Struktur der Phasen und damit die Modellformulierung auf der Speicherebene ist in Bild 3.2 exemplarisch für die pseudohomogene Phase in Innenrohr und Schlaufe dargestellt. Allgemein verfügt eine örtlich verteilte Phase über einen Speicher für die Gesamtmasse, dessen Zustand über die Dichte charakterisiert werden kann, über einen Speicher für den Impuls, charakterisiert durch die Strömungsgeschwindigkeit, über Speicher für die potentielle und die innere Energie, über Stoffspeicher für die beteiligten Komponenten sowie über ein zeitlich veränderliches Volumen, das den extensiven Charakter der Phase wiedergibt. Im vorliegenden Fall werden hydrodynamische Vorgänge nicht betrachtet. Die Gesamtdichte ρ_G des Reaktionsgemischs, die Strömungsgeschwindigkeit v_I und das Phasenvolumen, gegeben durch die Querschnittsfläche A_I und die Länge l_S , werden als fest vorgegeben betrachtet. Die potentielle Energie gilt als konstant. Im Modell der Phase verbleiben als zeitlich und örtlich veränderliche Speicher nur noch ein Energiespeicher und ein Speicher für die Stoffmenge des Edukts. Der Zustand des Energiespeichers und der Zustand des Stoffspeichers können sich durch Ströme über die Phasengrenze sowie durch Energie- und Stofftransport im Innern der Phase ändern. Die Ströme über die Phasengrenze sind ein Bestandteil der Modellierung auf der Phasenebene und wurden bereits diskutiert. Sie sind in Bild 3.2 zu den Termen

$$J[Q](z_I) = J_{I0}[Q]\delta(z_I) - j_{IW_I}[Q](z_I) + J_{II}[Q]\delta(z_I - l_S)$$

und

$$J[n](z_I) = J_{I0}[n]\delta(z_I) + J_{II}[n]\delta(z_I - l_S)$$

zusammengefaßt. Energie- und Stofftransport innerhalb der Phase entsteht durch Konvektion aufgrund der Strömung des Gases, durch Wärmeleitung und Dispersion sowie durch die Reaktion. Jedem der drei Transportmechanismen kann ein Verknüpfungselement zugeordnet werden. Der konvektive Energietransport $\sigma_K[T]$ hängt im vorliegenden Modell nur vom Zustand des Energiespeichers ab, der konvektive Stofftransport $\sigma_K[x]$ nur von dem des Stoffspeichers. Die Verknüpfungselemente $\sigma_K[T]$ und $\sigma_K[x]$ sind daher voneinander völlig entkoppelt. Entsprechendes gilt für die dispersiven Verknüpfungselemente $\sigma_D[T]$ und $\sigma_D[x]$. Eine Verkopplung der beiden Speicher der pseudohomogenen Phase ergibt sich erst über das Verknüpfungselement σ_R^I für die Reaktion, da in die Reaktionskinetik einerseits sowohl die Temperatur als auch die Eduktkonzentration eingehen. Andererseits entstehen durch die Reaktion sowohl ein Stoffstrom (durch Verbrauch des Edukts) als auch ein Wärmestrom, der in die Energiebilanz eingeht, falls sie als Differentialgleichung für die Temperatur formuliert ist. In alle in Bild 3.2 gezeigten Verknüpfungs-

elemente gehen zusätzlich die konstanten Zustände ρ_G , v_I , und A_I ein. Auf die graphische Darstellung dieser Größen wird aus Gründen der Übersichtlichkeit verzichtet.

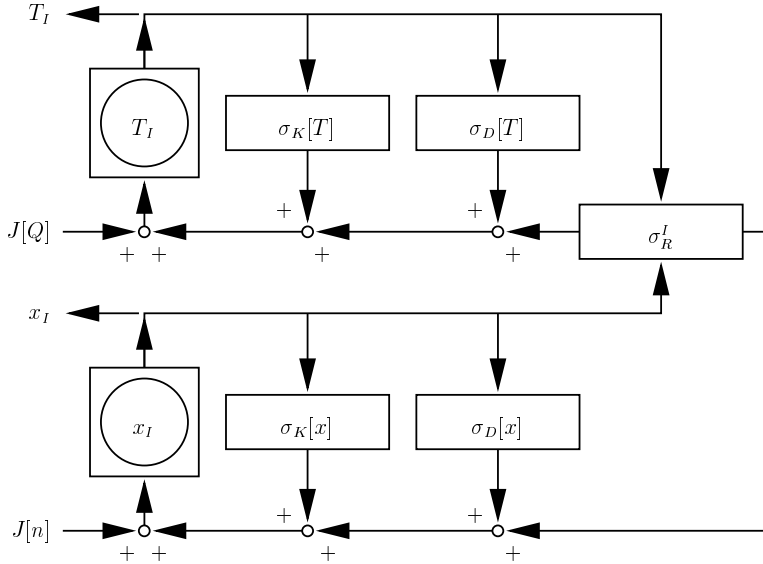


Bild 3.2: Innere Struktur der pseudohomogenen Phase in Innenrohr und Schleife auf der Speicherebene (MODELL I)

Im weiteren wird das nichtlineare Verhalten des Modells in Abhängigkeit der Zulaufbedingungen betrachtet. In Bild 3.3 zeigen die beiden linken Bifurkationsdiagramme stationäre und periodische Lösungen in Abhängigkeit der Zulauf-temperatur für einen konstanten Eduktmolanteil im Zulauf. Die beiden rechten Diagramme zeigen stationäre und periodische Lösungen in Abhängigkeit des Zulauf-Eduktmolanteils für eine konstante Zulauf-temperatur von 300 K, die dem gewünschten autothermen Betrieb des Reaktors entspricht. Auf der Ordinate der beiden Diagramme in der oberen Zeile von Bild 3.3 ist jeweils die Temperatur am Ende der Reaktorschleife aufgetragen, da an diesem Punkt im Reaktor in den meisten Betriebszuständen die höchsten Temperaturen auftreten. Die Diagramme in der unteren Zeile enthalten auf der Ordinate den Eduktmolanteil am Re-

aktorende, der bei technisch wunschgemäßem Betrieb, also vollständigem Umsatz, verschwinden soll. Zusammengefasst eignen sich die Temperatur am Schlaufenende und der Eduktmolanteil am Reaktorende somit gut, um den Reaktorzustand in einfacher Weise zu charakterisieren.

Bei Variation der Zulauftemperatur bilden die stationären Lösungen des Zirkulationsreaktors eine für exotherme Reaktoren typische S-förmige Hysteresekurve mit einem Bereich dreifacher stationärer Zustände. Ein Lösungszweig stabil verlöschter stationärer Lösungen mit niedrigen Temperaturen und geringen Umsätzen ist mit einem stabil gezündeten stationären Lösungszweig durch einen Ast instabiler stationärer Lösungen verbunden. Auch bei Variation des Zulaufeduktmolanteils und festgehaltener Zulauftemperatur treten Bereiche dreifacher stationärer Lösungen auf. Allerdings ist bei der gewählten Zulauftemperatur von 300 K ein Übergang von einem verlöschten stationären Zustand in einen gezündeten Zustand allein durch Erhöhung des Zulaufeduktmolanteils nicht möglich. Im Bereich physikalisch sinnvoller Werte für den Zulaufeduktmolanteil tritt daher kein Umkehrpunkt auf, der den verlöscht stationären Lösungsast mit dem gezündet stationären Ast verbindet.

Die Besonderheit des Zirkulationsreaktors besteht in der Existenz autonom periodischer Lösungen, die von den stationär gezündeten Lösungsästen bei Verringerung der Zulauftemperatur oder des Eduktzulaufmolanteils abzweigen. In Bild 3.3 sind die periodischen Lösungen durch den Maximalwert der Temperatur am Schlaufenende bzw. des Eduktmolanteils am Reaktorende symbolisiert, der während der periodischen Oszillation erreicht wird. Im Rahmen dieser Arbeit wurden Schießverfahren, die sich zur direkten Berechnung stabiler und instabiler periodischer Lösungen von Differential-Algebra-Systemen hoher Ordnung eignen, in die Simulationsumgebung DIVA implementiert (siehe Anhang A). Gegenüber den Ergebnissen in [55, 46] erlauben diese Verfahren eine Ergänzung der gezeigten periodischen Lösungsäste um die instabilen Lösungsabschnitte. (Periodische Lösungszweige, die auf ihrer gesamten Länge instabil sind, können zwar ebenfalls auftreten [46, 61], sie sind aufgrund ihrer untergeordneten technischen Bedeutung in den Diagrammen aber nicht dargestellt). Man erkennt an den periodischen Lösungsästen zum einen, daß der Hopfbifurkationspunkt auf dem gezündeten stationären Ast bei den hier gewählten Parametern subkritisch ist. Der Zweig periodischer Lösungen, der an diesem Hopfbifurkationspunkt beginnt, ist zunächst (in einem kleinen Parameterbereich) instabil und verläuft in Richtung höherer Zulauftemperaturen bzw. Zulaufmolanteile. Ausgehend von einem stabil gezündeten stationären Zustand führt daher ein Überschreiten der Hopfbifurkation zu einem harten Schwingungseinsatz, der auch im Experiment beobachtet wurde [56]. Die instabilen periodischen Lösungszweige zeigen zum anderen, daß die

periodischen Lösungen zu niedrigen Zulauftemperaturen und -konzentrationen hin ihre Stabilität in einer zyklischen Faltenbifurkation verlieren. Am Bifurkationspunkt trifft der stabile periodische Lösungsast mit einem instabilen periodischen Lösungsast zusammen, der seinerseits in einem Hopfbifurkationspunkt auf dem stationären Zweig endet. Unter bestimmten Zulaufbedingungen können also ein stabiler und ein instabiler periodischer Orbit koexistieren. Ein Beispiel dafür sind die in Bild 3.4 gezeigten periodischen Lösungen. Im Falle der stabilen periodischen Lösung bildet sich nach einer Neuzündung bereits im Wärmetauscherinnenrohr eine weitgehend formstabile Reaktionszone mit vollständigem Umsatz. Dementsprechend steigen die Temperaturen in der Reaktorschleife und im Wärmetauscheraußenrohr rasch an, so daß die nächste Neuzündung bereits erfolgen kann, bevor die Reaktionszone die Reaktorschleife verlassen hat. Deutlich anders gestaltet sich der Zyklus der instabilen periodischen Lösungen bei gleichen Betriebsbedingungen. Die neue Reaktionszone bildet sich hier im Innenrohr nur unvollständig aus. Sie wandert als halbgezündete, gegen Störungen empfindliche Reaktionsfront durch die Reaktorschleife. Vollständiger Umsatz wird erst erreicht, wenn sich die Reaktionsfront bereits im Außenrohr des Wärmetauschers befindet. Das Temperaturniveau im Reaktor insgesamt ist daher deutlich niedriger als beim stabil periodischen Zyklus, was wiederum die langsame Ausbildung einer Reaktionszone im Innenrohr erklärt. Kleine Störungen können auf dem instabilen Orbit entweder zur Folge haben, daß sich im Innenrohr überhaupt keine Reaktionszone mehr ausbildet, oder daß eine Neuzündung im Innenrohr etwas weiter vorne erfolgt. Im ersten Fall verlöscht der Reaktor ganz. Im zweiten Fall geht er in einen stabilen gezündeten oder periodischen Betriebszustand über.

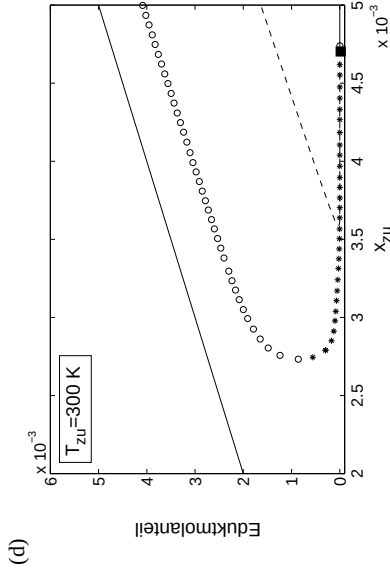
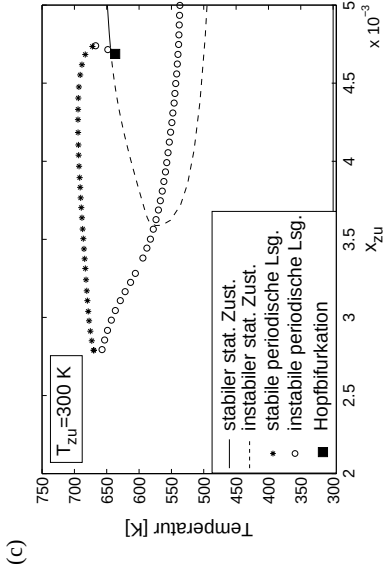
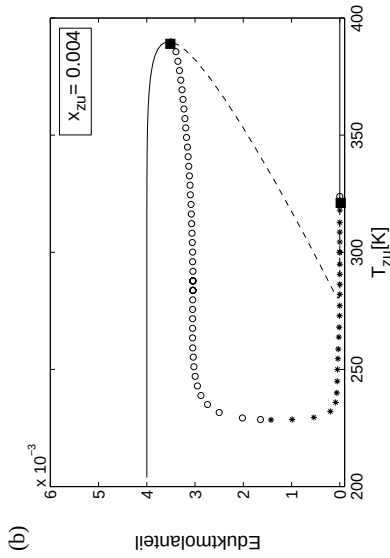
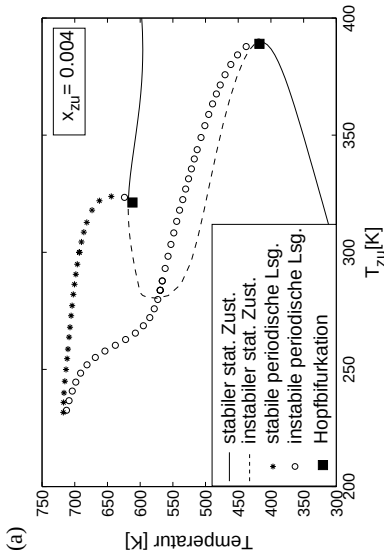


Bild 3.3: Stationäre und periodische Lösungen des Zirkulationsreaktor-Modells I (a)/(b) in Abhängigkeit der Zulauftemperatur bei konstantem Zulaufeduktmolanteil x_{zu} , (c)/(d) in Abhängigkeit des Zulaufeduktmolanteils bei konstanter Zulauftemperatur T_{zu} .

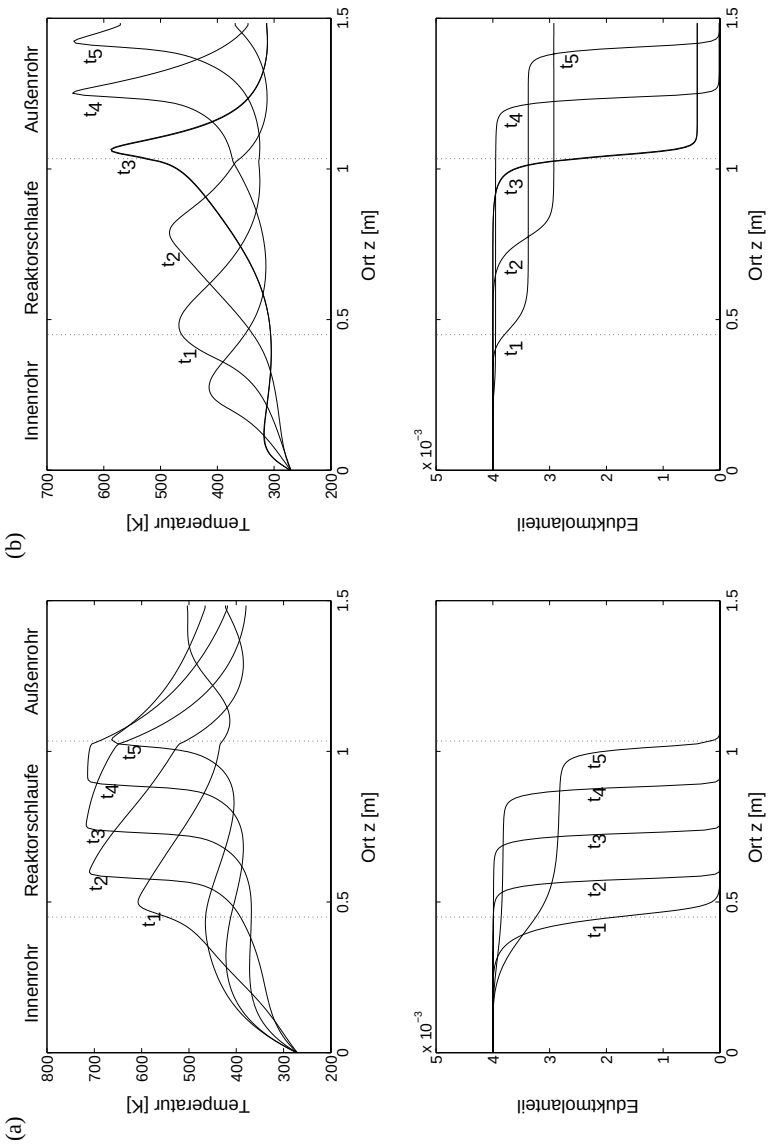


Bild 3.4: Periodische Lösungen des Zirkulationsreaktors bei $T_{zu} = 270\text{K}$ und $x_{zu} = 0.004$; Ortsprofile der Temperatur und des Eduktmolenteils zu verschiedenen Zeitpunkten (a) stabile periodische Lösung; (b) instabile periodische Lösung.

3.2 Modell mit Wandenergiebilanz und quasistationärer Materialbilanz (MODELL II)

Ein erster Schritt zur Vereinfachung des Zirkulationsreaktor-Modells besteht in der Modifikation der Materialbilanz. Zum einen soll die bei der Festbettreaktormodellierung gängige Annahme einer quasistationären Materialbilanz getroffen werden, die damit begründet wird, daß die Materialbilanz der Gasphase um Größenordnungen kleinere Zeitkonstanten aufweist als die Energiebilanz für die Schüttung. Zum anderen soll der Dispersionsterm in der Gasphase vernachlässigt werden. Beide Annahmen betreffen nur die Modellierung auf der Speicherbene. Für die Verschaltung auf der Phasenebene gilt deshalb weiterhin das in Bild 3.1 gezeigte Schema. Im Unterschied zu Modell I verfügen die pseudohomogenen Phasen jetzt aber nur noch über einen unabhängigen örtlich verteilten Speicher für die Energie (Bild 3.5). Dem Energiespeicher fließen aus dem Inneren der Phase wie bisher Wärmeströme zu, die durch Konvektion, durch Wärmeleitung und durch die Reaktion hervorgerufen werden. Die konvektiven und dispersiven Ströme können direkt als Funktion der Temperaturgradienten angegeben werden. Zur Bestimmung der über dem Ort freiwerdenden Reaktionswärme muß aber wegen der Konzentrationsabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit zunächst die quasistationäre Materialbilanz durch Integration über den Ort gelöst werden. Die Materialbilanz kann daher als ein Bestandteil des Verknüpfungselements für die Reaktion angesehen werden. Der der Phase zufließende Eduktmolenstrom, der zur Lösung der quasistationären Materialbilanz benötigt wird, geht als Steuergröße in das reaktive Verknüpfungselement ein. Umgekehrt kann auch der im Verknüpfungselement bestimmte Eduktmolanteil als Steuergröße aufgefaßt werden, die für Berechnungen außerhalb der pseudohomogenen Phase zur Verfügung steht. Im Unterschied zu den konvektiven und dispersiven Verknüpfungselementen und zum reaktiven Verknüpfungselement in Modell I hängt der reaktive Wärmestrom an einer Stelle z nun nicht nur vom lokalen Temperaturverlauf an dieser Stelle ab, sondern von den Temperaturen an allen stromaufwärts liegenden Punkten. Die Reduktion der Zahl der Speichergrößen im Modell wird somit durch eine Zunahme der Komplexität des Verknüpfungselementes erkauft.

Die nichtlineare Analyse in Abhängigkeit der Zulaufbedingungen (Bild 3.6) zeigt, daß das stationäre Verhalten des vereinfachten Modells II mit dem von Modell I nahezu identisch ist. Sowohl die stationären Konzentrations- und Temperaturprofile als auch die Lage der Bifurkationspunkte in beiden Modellen unterscheiden sich nur ganz geringfügig. Die Vernachlässigung des Dispersionsterms in der Materialbilanz erscheint daher gerechtfertigt.

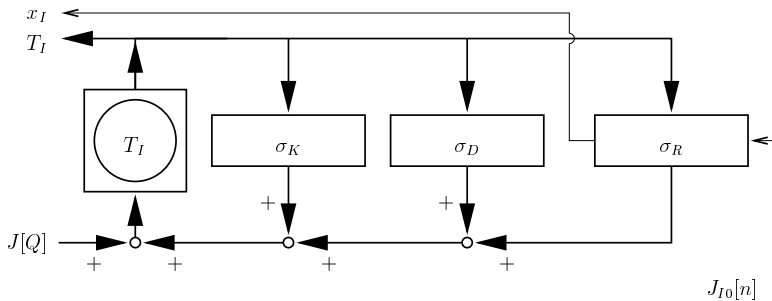


Bild 3.5: Innere Struktur der pseudohomogenen Phase mit quasistationärer Materialbilanz auf der Speicherebene

tigt. Die Quasistationaritätsannahme wirkt sich in der stationären Betrachtung natürlich nicht aus. Im autonom periodischen Verhalten der beiden Modelle ergeben sich ebenfalls nur geringe Unterschiede. Die größten Differenzen treten im Bereich der auf dem gezündeten stationären Ast liegenden Hopfbifurkation auf. Zum einen ist diese Hopfbifurkation für das Modell II nicht mehr subkritisch, sondern superkritisch. Da die Amplituden der periodischen Lösungen längs des Lösungsastes aber immer noch sehr rasch ansteigen, macht sich dieser Unterschied nur in unmittelbarer Nähe der Hopfbifurkation bemerkbar. Zum anderen setzen im Modell II die Oszillationen erst bei etwas kleineren Zulaufkonzentrationen ein, wenn bei konstanter Zulauftemperatur der Eduktmolanteil variiert wird. Die Lage des Hopfbifurkationspunktes auf dem gezündet stationären Ast erweist sich gegenüber Modellvereinfachungen als recht empfindlich. Wie auch in Abschnitt 3.6 bei der Diskussion eines Wellenmodells für den Zirkulationsreaktor deutlich werden wird, kann dies damit begründet werden, daß sowohl die dynamischen Vorgänge in der Reaktionszone als auch die thermische Rückkopplung im Wärmetauscher den Stabilitätsverlust der gezündet stationären Lösungen beeinflussen. Diese Sensitivität gegenüber einer Vielzahl von Modellparametern macht den Hopfbifurkationspunkt auf dem gezündet stationären Ast für Modellvalidierungen und Modellvergleiche besonders interessant. Im Bereich kleinerer Zulauftemperaturen und -konzentrationen nehmen die Unterschiede zwischen den Modellen I und II wieder ab. Die für den technischen Einsatz des Reaktors wichtige untere Grenze des periodischen Betriebsbereichs ist den Modellen I und II fast identisch.

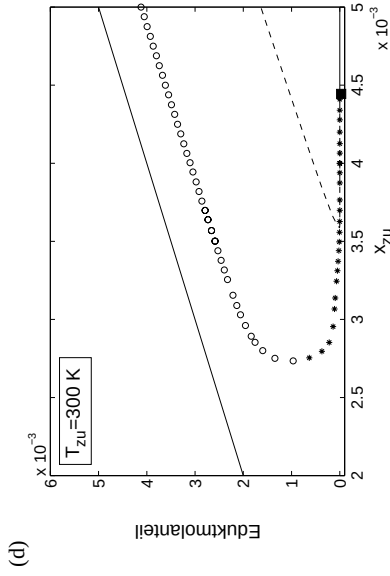
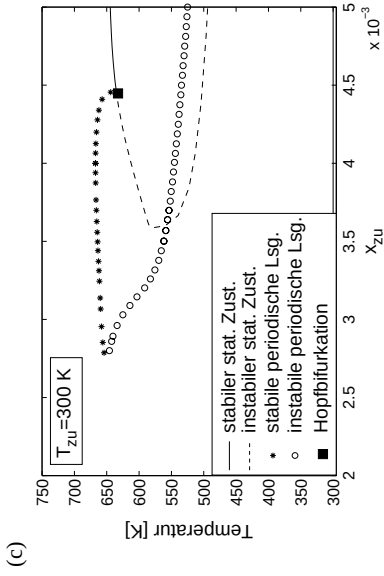
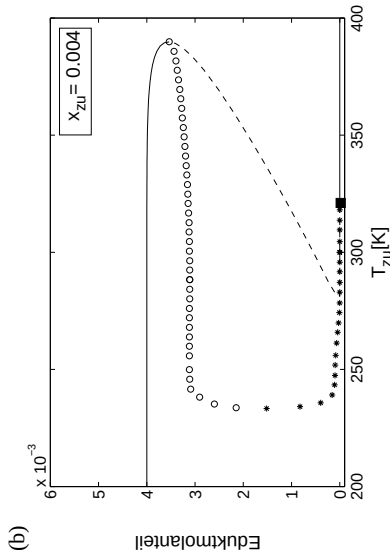
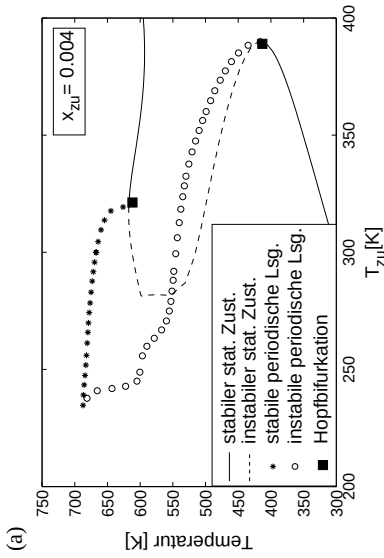


Bild 3.6: Stationäre und periodische Lösungen des Zirkulationsreaktor-Modells II (a)/(b) in Abhängigkeit der Zulauftemperatur bei konstantem Zulaufeduktmolanteil x_{zu} , (c)/(d) in Abhängigkeit des Zulaufeduktmolanteils bei konstanter Zulauftemperatur T_{zu} .

3.3 Modell mit gemeinsamer Energiebilanz für Schüttung und Wand (MODELL III)

In den bislang betrachteten Modellen werden die Reaktorwände und die katalytischen Schüttungen separat bilanziert. Daraus ergeben sich unter anderem lineare Differentialgleichungen für die Wandtemperaturen. Es stellt sich nun die Frage, inwieweit diese linearen Gleichungen das nichtlineare Verhalten des Reaktors beeinflussen bzw. ob es möglich ist, die nichtlinearen Gleichungen für die Temperatur der Schüttung und die linearen Gleichungen für die Wandtemperatur zu einer Gleichung zusammenzufassen, ohne das qualitative nichtlineare Verhalten des Gesamtsystems zu beeinflussen. Das resultierende vereinfachte Modell muß drei Einflüsse der Reaktorwand erfassen:

- den Wärmeübergangswiderstand für den Wärmestrom zwischen Innenrohr und Außenrohr des Wärmetauschers;
- den axialen Wärmetransport in der Wand durch Wärmeleitung;
- die thermische Speicherefähigkeit der Wand, da die Oszillationen auch zu einem periodischen Aufheizen und Abkühlen der Reaktorwände führen.

Der erste Punkt betrifft die Modellierung auf der Phasenebene. Da die Reaktorwände nicht mehr als separate Phase in Erscheinung treten, vereinfacht sich die Modellstruktur zu dem in Bild 3.7 gezeigten Schema. Der Wärmestrom im Wärmetauscher ist jetzt als Funktion der Temperaturdifferenz zwischen der Schüttung im Innenrohr und der Schüttung im Außenrohr zu formulieren. Die Wärmeübergangskoeffizienten können bei Annahme eines quasistationären Wärmestroms durch die Wand zu einem Wärmedurchgangskoeffizienten zusammengefaßt werden.

Die Wärmeleitfähigkeit und die thermische Speicherefähigkeit der Wand gehen im vereinfachten Modell in die Modellierung auf der Speicherebene ein. Behält man die im vorigen Abschnitt getroffene Annahme einer quasistationären Materialbilanz bei, besitzt die pseudohomogene Phase für Schüttung und Wand weiterhin die in Bild 3.5 gezeigte Struktur. Lediglich die Modellparameter zur Beschreibung der einzelnen Terme ändern sich. Unter der Voraussetzung einer einheitlichen Temperatur von Schüttung und Wand kann man die thermischen Speicherefähigkeiten zu einem mittleren Wert ($\overline{\rho c_P}$) zusammenfassen. Da der thermische Speicher der pseudohomogenen Phase die einzige verbleibende Speichergroße im System darstellt, bewirkt eine Veränderung des Parameters ($\overline{\rho c_P}$) lediglich eine

Zeitskalierung und hat sonst keinerlei Einfluß auf das Systemverhalten. Im dispersiven Verknüpfungselement tritt an die Stelle der effektiven Wärmeleitfähigkeit der Schüttung eine mittlere Wärmeleitfähigkeit $\bar{\lambda}$. Der Parameter $\bar{\lambda}$ muß im vereinfachten Modell die Wärmeleitung in der Schüttung, die Wärmeleitung in der Wand sowie die dispersiven Effekte aufgrund des Wärmeübergangs zwischen Wand und Schüttung erfassen [22, 102].

Die nichtlineare Analyse (Bild 3.8) ergibt nur geringe Unterschiede zwischen Modell II mit separater Wandenergiebilanz und Modell III mit gemeinsamer Energiebilanz von Wand und Schüttung. Zwar sind die Existenzbereiche periodischer Lösungen der beiden Modelle etwas gegeneinander verschoben. Das nichtlineare Verhalten von Modell II wird aber auch von Modell III qualitativ richtig wiedergegeben.

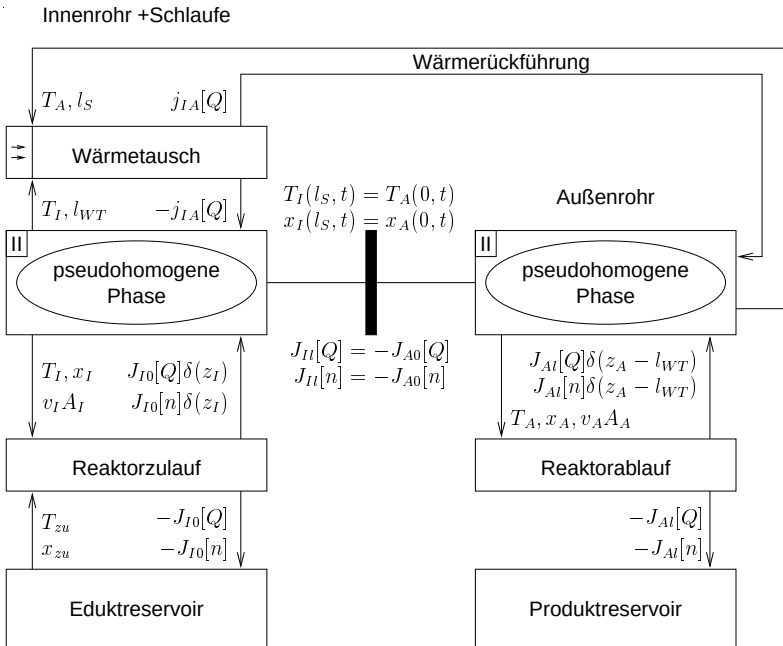


Bild 3.7: Struktur der Modellvariante III auf der Phasenebene

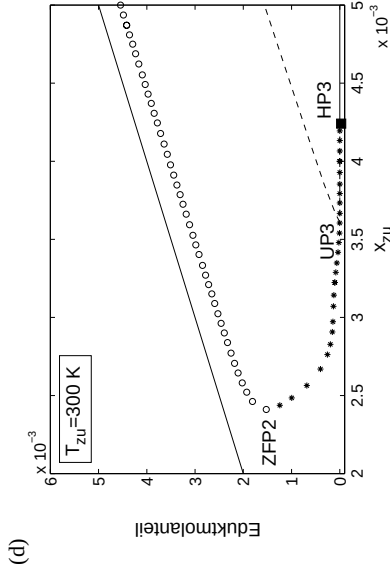
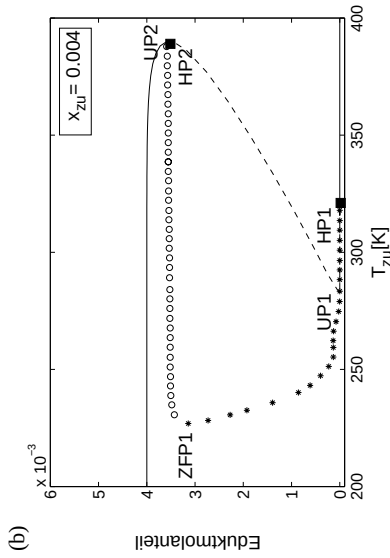
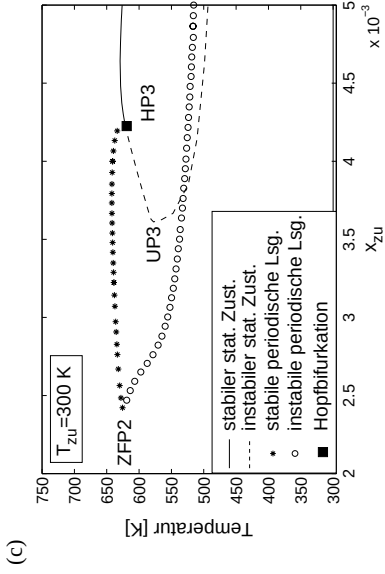
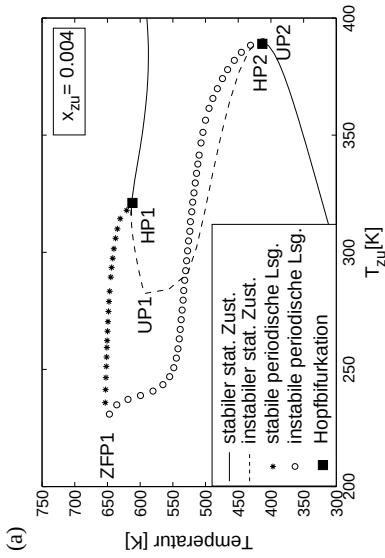


Bild 3.8: Stationäre und periodische Lösungen des Zirkulationsreaktor-Modells III (a)/(b) in Abhängigkeit der Zulauftemperatur bei konstantem Zulaufeduktanteile x_{zu} , (c)/(d) in Abhängigkeit des Zulaufeduktanteils bei konstanter Zulauftemperatur T_{zu} . HP = Hopfbifurkationspunkt; UP = Umkehrpunkt; ZFP = zyklischer Faltenbifurkationspunkt.

3.4 Quasistationäre Modellierung des Wärmeübergangs im Wärmetauscher (MODELL IV)

Der Wärmetauscherabschnitt im Zirkulationsreaktor kann als integrierte Prozeßstufe betrachtet werden, die zwei Aufgaben erfüllt: Zum einen dient der Wärmetauscher der Rückführung der im Festbett freiwerdenden Reaktionswärme. Zum anderen wird das Wärmetauscherinnenrohr zur Ausbildung neuer Reaktionsfronten genutzt. Um das Reaktormodell weiter zu vereinfachen, sollen diese beiden Funktionen nun entkoppelt modelliert werden. Dazu wird der Wärmeübergang zwischen Außenrohr und Innenrohr als quasistationärer Vorgang betrachtet, der sich komplett vor dem Innenrohr abspielt und nur die Eintrittstemperatur des Fluids in das Innenrohr beeinflusst. Das Innenrohr und die Reaktorschleife werden zusammen als ein adiabates Reaktionsrohr modelliert. Auf eine separate Modellierung des Außenrohres wird verzichtet, da es für die Beschreibung des Wärmetransports zwischen Innen- und Außenrohr nicht mehr benötigt wird und die Reaktionsumsätze im Außenrohr in den meisten Betriebszuständen gering sind. Die vereinfachte Betrachtung des Wärmetauschers führt zu einem Modell, das auf der Phasenebene aus einer pseudohomogenen Phase für Innenrohr und Schleife und aus einem Verknüpfungselement besteht, das den Austausch dieser Phase mit dem Edukt- und dem Produktreservoir beschreibt (Bild 3.9). Dem Wärmetauscher fließt aus dem Eduktreservoir

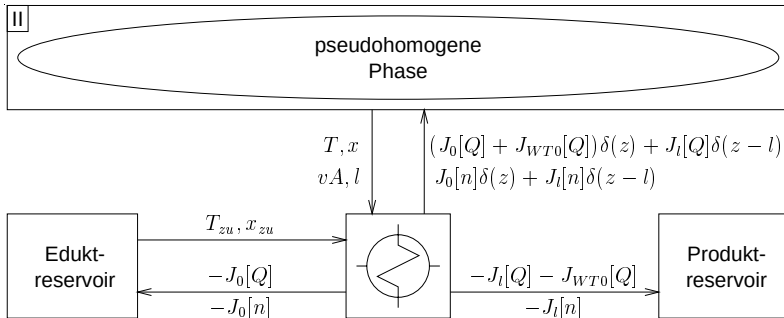


Bild 3.9: Struktur der Modellvariante IV auf der Phasenebene

ein Stoffstrom $J_0[n]$ mit der Temperatur T_{zu} zu. Der damit verbundene Enthalpiestrom wird mit $J_0[Q]$ bezeichnet. Im Wärmetauscher erhöht sich die Temperatur des Edukt-

stromes auf $T_{R,zu}$. Dies führt zu einer Vergrößerung des Enthalpiestromes um den mit $J_{WTO}[Q]$ bezeichneten Betrag. Der Wärmestrom $J_{WTO}[Q]$ wird dem Reaktionsgemisch entzogen, das das Reaktionsrohr verläßt. Er verringert damit den Enthalpiestrom, der dem Produktreservoir zufließt.

Aufgrund der Quasistationaritätsannahmen kann die Temperaturerhöhung durch den Wärmetausch in der Form

$$T_{R,zu} - T_{zu} = K (T_{R,ab} - T_{zu}) \quad (3.1)$$

angegeben werden (Anhang B.5). Dabei ist $T_{R,ab}$ die Temperatur am Ablauf des Reaktionsrohres. Die Größe K bezeichnet die dimensionslose Temperaturänderung durch den Wärmetausch, die von den Eigenschaften und der Bauart des Wärmetauschers sowie den Masseströmen und Wärmekapazitäten der im Austausch stehenden Fluide abhängt. Der Wert von K kann sich zwischen 0 für gegeneinander isolierte Rohre und $1/2$ für idealen Gleichstromwärmetausch bzw. 1 für idealen Gegenstromwärmetausch bewegen. Für die pseudohomogene Phase wird die Struktur aus Modell III beibehalten, so daß sich auf der Speicherebene keine Änderungen ergeben.

Das beschriebene Modell IV führt einerseits zu einer vereinfachten Betrachtungsweise des Zirkulationsreaktors. Andererseits stellt es aber auch eine Verallgemeinerung der bisherigen Untersuchungen dar: Da keine Einschränkungen bezüglich Art und Aufbau des Wärmetauschers gemacht werden, kann die Modellvariante IV dazu genutzt werden, die Verkopplung zwischen einem Reaktionsrohr und einem beliebigen Wärmetauscher in einfacher Weise zu beschreiben. Entsprechend kann die Untersuchung des Modells in zwei Richtungen gehen. Zum einen stellt sich die Frage, wie die dimensionslose Temperaturänderung K gewählt werden muß, damit sich eine möglichst gute Übereinstimmung zwischen Modell III und Modell IV ergibt und Modell IV als reduziertes Ersatzmodell der Modellvariante III betrachtet werden kann. Zum anderen ist von Interesse, in welchem Bereich K überhaupt liegen darf, damit das qualitative Verhalten auftritt, das der Zirkulationsreaktor zeigt. Zur Behandlung beider Fragestellungen soll die Lage der singulären Punkte des Modells in Abhängigkeit des Parameters K sowie der Zulaufbedingungen betrachtet werden, die in den Diagrammen 3.10 (a) und (b) dargestellt ist. Die Kurven der singulären Punkte begrenzen in dieser Darstellung die Bereiche qualitativ unterschiedlichen Lösungsverhaltens des Modells. So markieren die Kurve der Hopfbifurkationspunkte und die Kurve der zyklischen Faltenbifurkationen die Grenzen des Bereichs, in dem stabile periodische Lösungen auftreten. Entsprechend stellen die Kurven der Umkehrpunkte die Grenzen des Gebietes dar, in dem mehrfache stationäre Lösungen

auftreten. Es zeigt sich, daß das Modell IV in einem weiten Intervall für K die gleichen Singularitäten und das qualitativ gleiche Verhalten wie Modell III aufweist. Die periodischen Lösungen verschwinden erst für sehr kleine und für große Werte von K . Werte von K nahe Null bedeuten, daß der Wärmeübergang im Wärmetauscher sehr schlecht ist und keine periodische Neuzündung mehr zustande kommt. Für Werte von K nahe 1 nähert sich das Verhalten des Wärmetauschers dem eines idealen Gegenstromwärmetauschers an. In diesem Fall wird die Reaktionswärme im System akkumuliert, so daß ebenfalls keine periodischen Oszillationen mehr möglich sind. In Bild 3.10 sind zusätzlich als vertikale gepunktete Linien die singulären Punkte des Modells III eingezeichnet. Um eine möglichst gute Übereinstimmung zwischen Modell IV und Modell III zu erzielen, muß K so gewählt werden, daß die Singularitäten des Modells III gerade auf diesen vertikalen Linien liegen. Eine vollständige Übereinstimmung der beiden Modelle ließe sich nur erzielen, wenn die singulären Kurven der Modellvariante III die entsprechenden Singularitäten des Modells IV auf einer horizontalen Geraden $K = \text{const}$ schneiden würden. Bild 3.10 zeigt, daß diese Bedingung nur näherungsweise erfüllt ist und daß sich die beste Übereinstimmung der beiden Modelle für $K \approx 0.45$ ergibt. Einen Wert in derselben Größenordnung ($K = 0.43$) erhält man, wenn man die dimensionslose Temperaturänderung des in Modell III verwendeten Wärmetauschers mit Hilfe der durch (B.78) gegebenen Beziehung berechnet. Die vereinfachenden Annahmen, die von Modell III zu Modell IV führten, werden dadurch nachträglich gerechtfertigt.

Um einen besseren Vergleich des Modells IV mit den übrigen Modellen zu ermöglichen, soll jetzt wieder zu der in den vorigen Abschnitten verwendeten Darstellung mit einparametrischen Bifurkationsdiagrammen zurückgekehrt werden. Die Diagramme in Bild 3.11 zeigen Lösungen für $K = 0.45$; sie stellen gewissermaßen horizontale Schnitte durch die Diagramme in Bild 3.10 dar. Es wird deutlich, daß das Modell IV zwar qualitativ das Verhalten der komplizierteren Modelle wiedergeben kann und daher für einfache qualitative Betrachtungen ausreicht. Quantitativ ergeben sich aber Unterschiede zu Modell III. Daß insbesondere der Verlauf des instabilen periodischen Astes von den anderen Modellen stark abzuweichen scheint, ist dabei auch auf die Darstellungsart zurückzuführen. Im Modell IV werden am abgebildeten Endpunkt der Reaktorschleife die höchsten Temperaturen im Reaktor erreicht. Auf den instabilen periodischen Ästen der übrigen Modelle steigt dagegen die Reaktortemperatur auch im Außenrohr noch weiter an (vgl. Bild 3.4 (b)). Die Maximaltemperaturen, die während der instabilen periodischen Oszillationen erreicht werden, liegen für alle Modellvarianten wieder in der gleichen Größenordnung, sie stellen sich in Modell I-III und in Modell IV lediglich an unterschiedlichen Punkten ein.

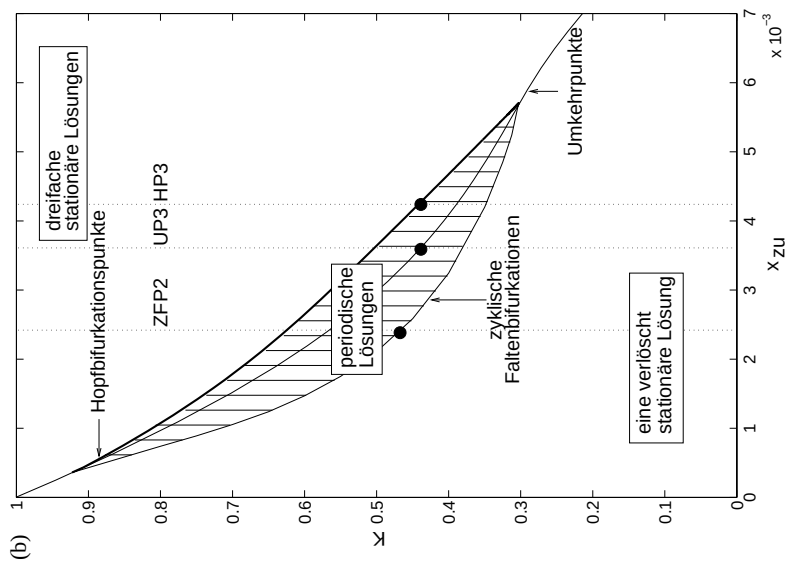
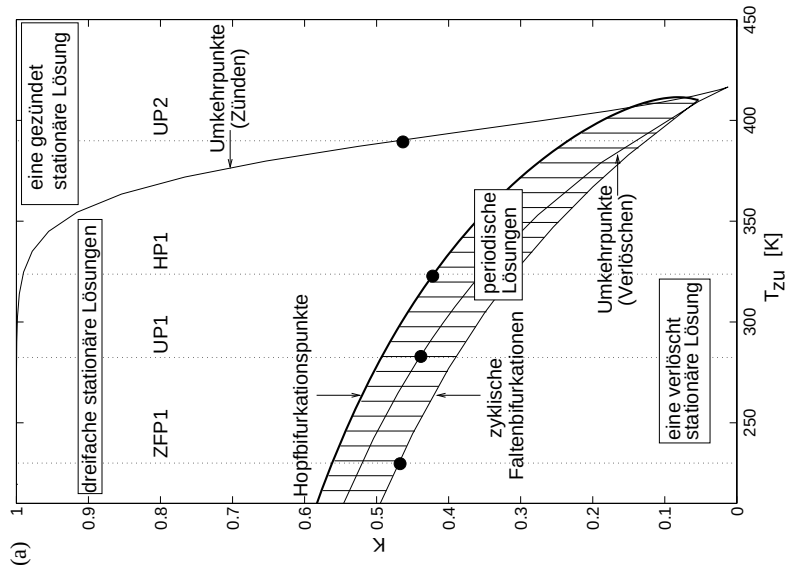


Bild 3.10: Lage der Singularitäten des Modells IV in Abhängigkeit der dimensionslosen Temperaturänderung K und (a) der Zulauftemperatur für $x_{zu} = 0.004$, (b) des Edukmolanteils für $T_{zu} = 300K$. Vertikale gepunktete Linien: Lage der Singularitäten des Modells III (vgl. Bild 3.8); $\bullet$ = Schnittpunkte der Kurven gleichartiger Bifurkationspunkte der Modelle III und IV

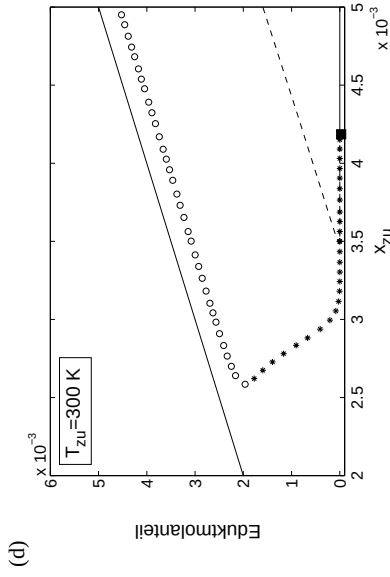
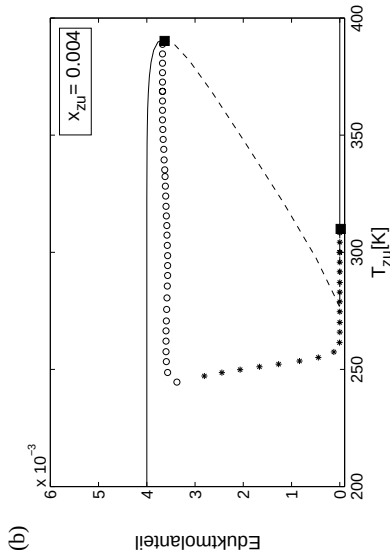
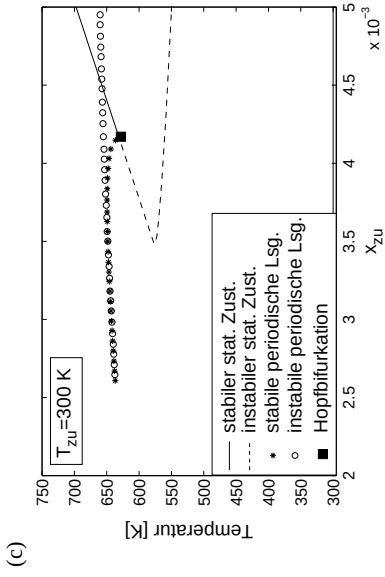
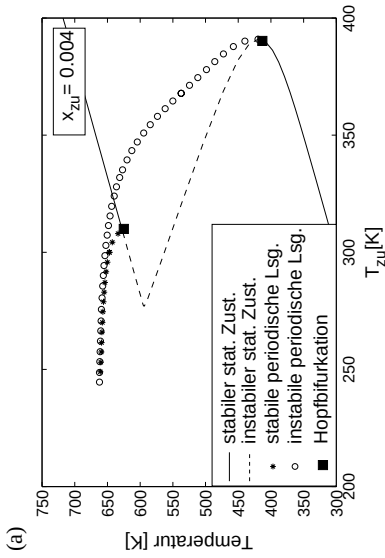


Bild 3.1.1: Stationäre und periodische Lösungen des Zirkulationsreaktor-Modells IV (a)/(b) in Abhängigkeit der Zulauftemperatur bei konstantem Zulaufeduktmolanteil x_{zu} , (c)/(d) in Abhängigkeit des Zulaufeduktmolanteils bei konstanter Zulauftemperatur T_{zu} .

3.5 Modell mit Vernachlässigung der Wärmeleitung (MODELL V)

Die Modellvariante IV läßt sich auf der Speicherebene noch weiter vereinfachen, wenn man die Wärmeleitung im Festbett vernachlässigt, also das dispersive Verknüpfungselement entfernt. Im resultierenden Rohrreaktormodell können dann nur noch Temperaturfronten entstehen, die sich mit der thermischen Ausbreitungsgeschwindigkeit

$$v_T = v \frac{(\rho c_P)_G}{\rho c_P} \quad (3.2)$$

durch das Bett bewegen, z.B. [68]. Dies bedeutet zum einen, daß die Wanderungsgeschwindigkeit einer Front nicht mehr über Zulauftemperatur oder -konzentration beeinflußt werden kann. Zum anderen kann aus einer wandernden Reaktionszone keine Reaktionswärme mehr abgeführt werden, so daß sich keine Front mit konstantem Temperaturhub mehr bilden kann. Aufgrund dieser Modelleigenschaften stellt sich die Frage, inwieweit überhaupt noch Gemeinsamkeiten zwischen dem rein konvektiven Modell und den übrigen Modellen bezüglich des nichtlinearen Verhaltens bestehen. Aus der Literatur ist bekannt, daß stoffliche Rückführungen in Rohrreaktoren ohne Dispersion zu periodischen und aperiodischen Lösungen führen können [9, 10, 11, 41, 58]. Es soll nun auf analytischem Wege unter stark vereinfachenden Annahmen gezeigt werden, daß auch die thermische Rückführstruktur des Zirkulationsreaktors ausreicht, um periodische Oszillationen zu erzeugen, daß diese Oszillationen aber qualitativ anderer Natur sind als die im Zirkulationsreaktor beobachteten.

Im weiteren wird für die Geschwindigkeitskonstante $k(T)$ der Reaktion ein sprungförmiger Verlauf angenommen:

$$k(T) = \begin{cases} 0 & \text{für } T \leq T_{zu}, \\ k^* & \text{für } T > T_{zu}. \end{cases} \quad (3.3)$$

Gesucht wird ein Starttemperaturprofil

$$T(z, 0) = \begin{cases} T_S(z) > T_{zu} & \text{für } z \leq z_1, \\ T_{zu} & \text{für } l_S \geq z > z_1, \end{cases} \quad (3.4)$$

das sich nach einmaligem Durchwandern des Reaktionsrohres wieder in derselben Form einstellt, so daß eine periodische Oszillation zustande kommt. Dabei ist z_1 ein frei wählbarer Parameter, der Werte zwischen 0 und der Bettlänge l_S annehmen darf, $T_S(z)$ ist ein

noch unbekanntes Temperaturprofil, das der Periodizitätsbedingung genügen soll. Da die Wanderungsgeschwindigkeit des Temperaturprofils gleich v_T und damit bekannt ist, kann die Periodendauer T_P direkt mit

$$T_P = \frac{l_S}{v_T} \quad (3.5)$$

angegeben werden. Aufgrund der stark vereinfachenden Annahmen ist eine analytische Berechnung der gesuchten periodischen Lösung durch abschnittsweise Integration längs der Charakteristiken $z - v_T t = \text{const}$ möglich. Die Vorgehensweise soll mit Hilfe einer Darstellung in der z - t -Ebene in Bild 3.12 veranschaulicht werden. Zunächst kann gezeigt

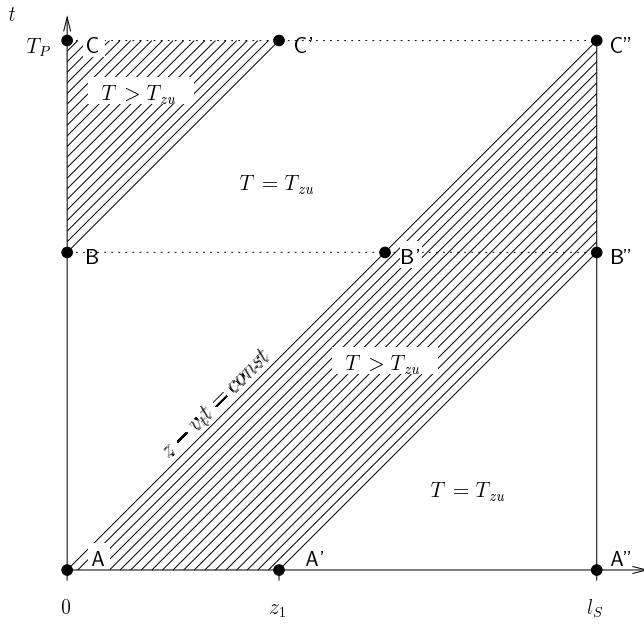


Bild 3.12: Temperaturbereiche des Modells V in der $z - t$ -Ebene

werden, daß die Temperatur innerhalb der schraffierten Flächen stets oberhalb T_{zu} liegt, so daß nur in den schraffierten Flächen eine Reaktion ablaufen kann. Für das Anfangstemperturprofil $T_S(z)$ und damit für die Linie AA' gilt dies nach Voraussetzung. Da die

Temperatur längs einer Charakteristik nur ansteigen oder gleichbleiben kann, muß die Temperatur aber auch auf allen Charakteristiken, die die Linie AA' schneiden, oberhalb T_{zu} liegen, also im Parallelogramm $AB'B''A'$ und im Dreieck $B'C''B''$. Die Randtemperaturen am rechten Rand des Reaktionsrohres $z = l_S$ und am linken Rand $z = 0$ sind miteinander über die Wärmetauschergleichung (3.1) verkoppelt. Wenn deshalb die Temperatur längs $B''C''$ über T_{zu} liegt, muß auch die Temperatur längs BC über T_{zu} liegen und demzufolge die Temperatur im gesamten Dreieck $BC'C'$.

Zur Berechnung des vollständigen Temperaturverlaufes muß der Eduktmolanteil $x(z, t)$ bekannt sein, der über die Kinetik in die Temperaturgleichung eingeht. Aus der Materialbilanz (B.35) ergibt sich

$$x(z, t) = x_{zu} \exp \left(\int_0^z -\frac{k(T)}{v c_G} d\zeta \right). \quad (3.6)$$

Aufgrund des gewählten Ansatzes für $k(T)$ kann die rechte Seite von (3.6) ohne genaue Kenntnis der Temperatur gelöst werden. Es muß lediglich bekannt sein, wo $k(T)$ den Wert k^* annimmt (nämlich in den schraffierten Bereichen) und wo $k(T)$ verschwindet (in der übrigen z - t -Ebene). Der Eduktmolanteil kann deshalb vor der Lösung der Temperaturgleichung berechnet und anschließend zur Bestimmung der Temperaturen in die Temperaturgleichung eingesetzt werden. Zur Berechnung des Startprofils $T_S(z)$ muß schließlich noch die Periodizitätsbedingung ausgewertet werden, die fordert, daß die Temperaturen längs AA'' und CC'' identisch sind. Letztendlich ergibt sich für $T_S(z)$:

$$T_S(z) = T_{zu} + \frac{1}{1-K} \Delta T_{ad} \left\{ 1 - (1-K) \exp \left(-\text{Da} \frac{z}{l_S} \right) - K \exp \left(-\text{Da} \frac{z_1}{l_S} \right) \right\} \\ + \frac{K}{1-K} \Delta T_{ad} \text{Da} \frac{l_S - z_1}{l_S} \exp \left(-\text{Da} \frac{z}{l_S} \right) \quad (3.7)$$

$$\Delta T_{ad} = \frac{(-\Delta h_R) x_{zu}}{M_G c_{PG}} \quad (3.8)$$

$$\text{Da} = \frac{k^* l_S}{v c_G} \quad (3.9)$$

T_S ist stets größer als T_{zu} und erfüllt damit die anfangs getroffene Voraussetzung. Periodische Lösungen sind für alle $K < 1$ und für beliebige Werte von z_1 , $0 < z_1 < l_S$ möglich. Für $z_1 = l_S$ ergibt sich aus (3.7) eine stationäre Lösung, die der Periodizitätsbedingung selbstverständlich ebenfalls genügt. Bild 3.13 zeigt einige Ortsprofile der errechneten periodischen Lösung. Das periodische Verhalten wird durch einen Bereich niedrigen Temperaturniveaus erzeugt, der sich zyklisch durch das Festbett schiebt. Verbreiterungen oder

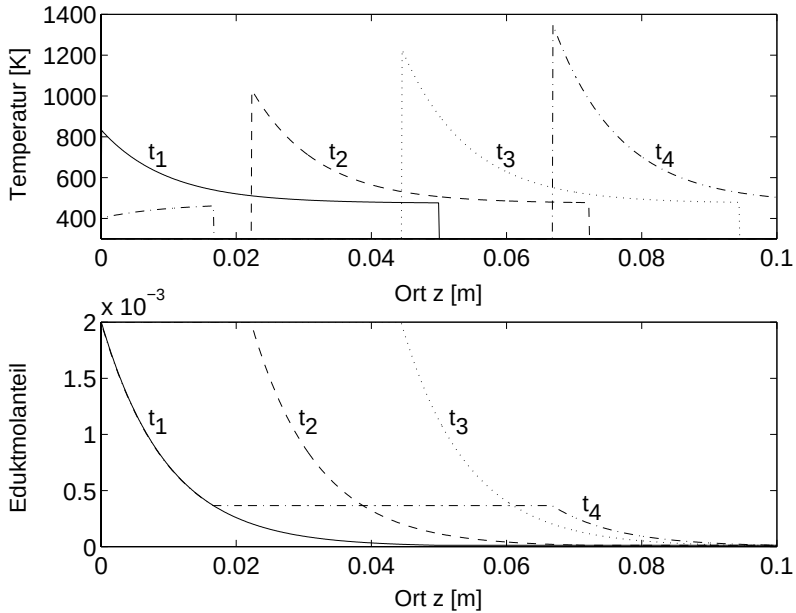


Bild 3.13: Ortsprofile der periodischen Lösung des Modells V; $T_{zu} = 300$ K, $x_{zu} = 0.002$, $l_S = 0.1$, $z_1 = 0.05$

Verkürzungen dieses Bereichs durch Störungen bleiben erhalten, der periodische Zyklus ist also nicht asymptotisch stabil. Unmittelbar hinter dem Bereich niedriger Temperaturen befindet sich eine Reaktionsfront, die die höchsten Temperaturen im Reaktionsrohr aufweist, da in ihr die Reaktion bei hohen Eduktkonzentrationen abläuft. Die Vernachlässigung der Wärmeleitung hat zur Folge, daß aus dieser Reaktionsfront keine Wärme abgeführt werden kann, so daß sich unrealistisch hohe Temperaturen ergeben. Weiter hinten im Bett nimmt die Temperatur wieder ab, da ein Teil des Edukts schon verbraucht ist und die Reaktion dementsprechend langsamer abläuft. Das abklingende Temperaturprofil hat also ganz andere Ursachen als im Zirkulationsreaktor, wo der Temperaturgradient hinter der Reaktionsfront durch Wärmetransport aus der Front verursacht wird. Zusammenfassend unterscheidet sich die gefundene periodische Lösung grundlegend von den Grenzyklen im Zirkulationsreaktor, sowohl bezüglich der auftretenden Maximaltemperaturen und der Form der Temperaturprofile als auch bezüglich der Periodendauer und der

Stabilitätseigenschaften. Es sei darauf hingewiesen, daß sich diese grundlegenden qualitativen Unterschiede nicht aufgrund des einfachen Ansatzes für $k(T)$ ergeben, sondern bei Verwendung eines konventionellen Arrheniusansatzes fortbestehen. Damit eignet sich das Modell V auch nicht für eine nur qualitative Beschreibung des Zirkulationsreaktors. Auf eine detailliertere nichtlineare Analyse wird daher verzichtet.

3.6 Modellierung des Zirkulationsreaktors unter Verwendung von Wellenfrontansätzen (MODELL VI)

Für die letzte betrachtete Modellvariante soll wieder zur Annahme einer endlichen Wärmeleitfähigkeit des Bettes zurückgekehrt werden. Die Formstabilitätseigenschaften der wandernden Reaktionsfronten werden nun dazu verwendet, um ausgehend von Modell IV zu einem reduzierten Modell niedriger Ordnung für den Zirkulationsreaktor zu gelangen. Dazu wird die örtlich verteilte pseudohomogene Phase durch das in Abschnitt 2.2.3 vorgestellte Wellenmodell angenähert. Das Wellenmodell muß dazu allerdings in drei Punkten erweitert werden:

1. Das Wellenmodell muß auch den Fall einer am Reaktoreingang stehenden Reaktionsfront erfassen, der im Zirkulationsreaktor bei hohen Zulauftemperaturen und -konzentrationen auftritt.
2. Im Modell muß ein Übergang von einer stehenden zu einer wandernden Reaktionsfront und umgekehrt bei einer Änderung der Zulauftemperatur oder der Zulaufkonzentrationen möglich sein.
3. Die Vorgänge während der Neuzündung einer Reaktionszone im periodischen Betrieb müssen in die Modellierung einbezogen werden.

Im folgenden werden für alle drei benötigten Modellerweiterungen Lösungsansätze vorgestellt. Die Ansätze sind möglichst einfach gehalten, um gegenüber einem örtlich verteilten Modell noch eine signifikante Modellreduktion zu erzielen. Dabei wird in Kauf genommen, daß das resultierende Modell die Vorgänge im Zirkulationsreaktor nur qualitativ beschreibt. Das Ziel dieser Modellierung liegt in erster Linie in einem vertieften Verständnis des dynamischen Verhaltens des Zirkulationsreaktors und weniger in seiner exakten quantitativen Beschreibung.

Modell der stehenden Reaktionszone

Das Modell der stehenden Front unterscheidet sich von dem in Abschnitt 2.2.3 vorgestellten Wellenmodell lediglich in zwei Punkten. Zum einen wird die stationäre Maximaltemperatur $T_{max,s}$ jetzt durch die adiabate Temperaturerhöhung festgelegt. Dabei wird auch im Fall der stehenden Front stets vollständiger Umsatz vorausgesetzt, was verlöschte oder instabile halbgezündete stationäre Lösungen ausschließt. Zum anderen wird als Position der Reaktionszone der Schlaufeneingang festgelegt. Ersetzt man das Modell der pseudo-homogenen Phase durch dieses reduzierte Modell, ergibt sich ein rein lineares Modell für das Verhalten des Zirkulationsreaktors mit stehender Reaktionsfront. Das Übertragungsverhalten zwischen Reaktorzulaufbedingungen und Reaktoraustrittstemperatur läßt sich unter Verwendung von (2.33) und (2.41) einfach ableiten.

$$\begin{aligned} \Delta T_{R,aus}(s) &= \frac{\Delta z \Delta T_{ad,max} G_R(l - \Delta z, s) G_T(s)}{2 - G_R(l - \Delta z, s) G_T(s)} \Delta x_{zu}(s) \\ &+ \frac{1}{2 - G_R(l - \Delta z, s) G_T(s)} \Delta T_{R,zu}(s) \end{aligned} \quad (3.10)$$

Dabei ist

$$\Delta T_{ad,max} = \frac{(-\Delta h_R)}{M_G c_{P,G}} \quad (3.11)$$

$$G_T(s) = \frac{1}{1 + \frac{(\rho c_P)_S \Delta z}{2((\rho c_P)_{Gv} - (\rho c_P)_{Sw})s}} \quad (3.12)$$

Die Übertragungsfunktionen hängen nicht von den Zulaufbedingungen ab. Ein Stabilitätsverlust der stationären Lösungen, wie er im vollständigen Modell am Hopfbifurkationspunkt auf dem gezündet stationären Ast gefunden wird, kann daher im reduzierten Modell nicht auftreten.

Übergang vom Modell mit stehender zum Modell mit wandernder Reaktionszone

Die Übergänge vom reduzierten Modell mit stehender Front zum Wellenmodell der wandernden Reaktionszone sollen jeweils durch eine einfache Umschaltbedingung erfaßt werden. Dazu wird auch im Modell der stehenden Reaktionsfront die Wanderungsgeschwindigkeit berechnet, die sich bei gleichen Bedingungen im quasistationären Wellenmodell für eine wandernde Reaktionsfront ergäbe. Eine Umschaltung vom Modell der stehenden Reaktionsfront zum Modell der wandernden Front erfolgt, wenn die Wanderungsgeschwindigkeit positive Werte annimmt, so daß sich die Reaktionszone vom Schlaufeneingang ablöst. Umgekehrt soll zum Modell der stehenden Front zurückgeschaltet werden, wenn

die Wellenwanderungsgeschwindigkeit negativ ist und die wandernde Reaktionszone den Schlaufeneingang erreicht, da dann die Voraussetzungen für die Gültigkeit des Wellenmodells nicht mehr erfüllt sind.

Modellierung der Neuzündung

Die Modellierung der Neuzündung mit dem reduzierten Modell stößt auf die Schwierigkeit, daß das quasistationäre Wellenmodell von voll ausgebildeten Reaktionsfronten mit vollständigem Umsatz ausgeht, während die neu gezündeten Reaktionsfronten diese Voraussetzung noch nicht erfüllen. Diese Schwierigkeit soll durch eine einfache Approximation überwunden werden, die in Bild 3.14 veranschaulicht wird. Zunächst wird angenommen, daß die Neuzündung einer Reaktionsfront ausgelöst wird, wenn die Eintrittstemperatur in das Reaktionsrohr einen vorgegebenen Minimalwert $T_{zünd}$ überschreitet. Der eigentliche Vorgang der Neuzündung wird im reduzierten Modell nicht im einzelnen modelliert. Vielmehr setzt die Simulation erst zu einem Zeitpunkt wieder ein, zu dem in der neuen Reaktionszone wieder vollständiger Umsatz herrscht. Die Eigenschaften des Temperaturprofils zu diesem Zeitpunkt, insbesondere die Position der Reaktionsfront, die Temperatur direkt vor der Front, die Maximaltemperatur und der Temperaturverlauf hinter der Front müssen abgeschätzt werden. Diese Vorgehensweise setzt implizit voraus, daß die Einflüsse des Startprofils bis zur nächsten Neuzündung so weit abgeklungen sind, daß sich Ungenauigkeiten in den Anfangsbedingungen nicht von Neuzündung zu Neuzündung aufschaukeln. Für die Temperatur am Schlaufenende nach der Neuzündung wird die Temperatur $T_{W,zu}$ angesetzt, die vor der Neuzündung unmittelbar vor der Reaktionsfront herrschte. Damit ist über die Wärmetauschergleichung auch die Temperatur am Schlaufeneintritt festgelegt. Als Position der Front nach der Neuzündung wird ein Punkt kurz hinter dem Schlaufeneintritt gewählt. Der Bereich vor der Reaktionsfront ist damit sehr kurz, und das anfängliche Temperaturprofil in diesem Bereich kann ohne großen Fehler durch eine örtlich konstante Temperatur angenähert werden. Die Maximaltemperatur der Reaktionsfront T_{max} , die kurz nach der Neuzündung noch nicht ihren stationären Endwert erreicht hat, wird durch den Mittelwert zwischen der adiabaten stationären Maximaltemperatur T_{ad} und der Maximaltemperatur der eingeschwungenen wandernden Front $T_{max,s}$ approximiert. Das abklingende Temperaturprofil zwischen Reaktionsfront und Rohrende wird durch ein exponentielles Profil nach (2.32) beschrieben, dessen Form näherungsweise dem Temperaturverlauf des vollständigen Modells entspricht und das eine einfache analytische Lösung des Wärmeleitproblems erlaubt (vgl. Abschnitt 2.2.2). Wie Bild 3.15 (a) zeigt, gelingt es trotz der Einfachheit des Modells und trotz der sehr groben Modellierung des Neuzündungsvorganges, den Temperaturverlauf zwischen

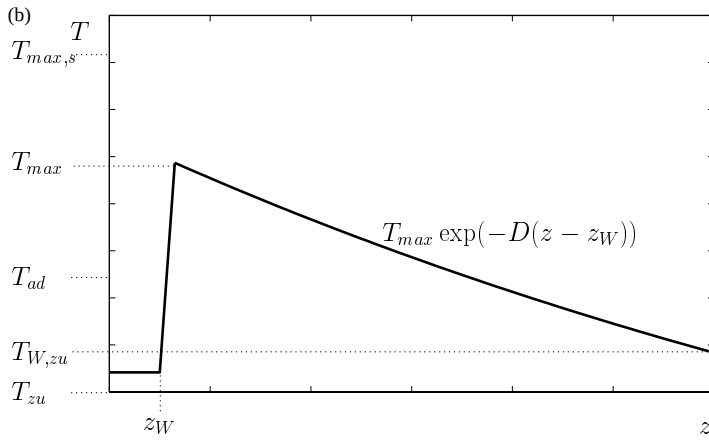
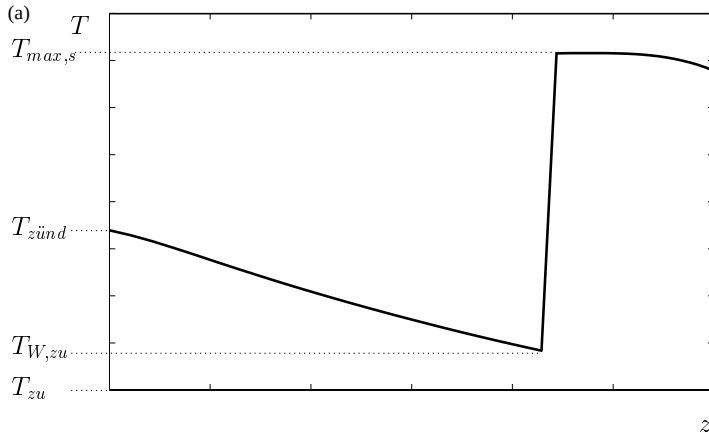


Bild 3.14: (a) Temperaturortsprofil des Wellenmodells unmittelbar vor der Neuzündung;
 (b) Temperaturortsprofil des Wellenmodells unmittelbar nach der Neuzündung.

zwei Neuzündungen näherungsweise zu beschreiben. Dies gilt vor allem für den technisch wichtigen Fall niedriger Zulauftemperaturen und -konzentrationen. Größere Unterschiede zwischen vollständigem und Wellenmodell ergeben sich dagegen für höhere Zulauftemperaturen, wie in Bild 3.15 (b) dargestellt. Der Existenzbereich der periodischen Lösungen sowie die Maximaltemperaturen der periodischen und stationären Lösungen stimmen im vollständigen Modell und im Wellenmodell noch näherungsweise überein. Der Stabilitätsverlust der gezündeten stationären Lösung bei Reduktion der Zulauftemperatur kann im Wellenmodell aber nicht richtig wiedergegeben werden, wie bereits diskutiert wurde. Das Entstehen periodischer Lösungen im Zirkulationsreaktor bei hohen Zulauftemperaturen wird demnach nicht allein durch die thermische Rückkopplung verursacht. Vielmehr scheinen die Formänderungen der Reaktionszone eine wesentliche Rolle zu spielen, die in diesem Parameterbereich auftreten und in [55] als pendelnde Reaktionszonen bezeichnet werden. Diese Formänderungen können mit dem Wellenmodell nicht erfaßt werden. Die stehende Reaktionsfront bleibt im Wellenmodell solange stabil, bis auf die Modellvariante der wandernden Front umgeschaltet wird (Umschaltpunkt 1). Der Umschaltpunkt liegt dabei dicht am oberen stationären Umkehrpunkt des vollständigen Modells. Die stationären Lösungen des vollständigen Modells unterhalb dieses Umkehrpunktes können im Wellenmodell nicht auftreten, da sie die Voraussetzung vollständigen Umsatzes nicht erfüllen.

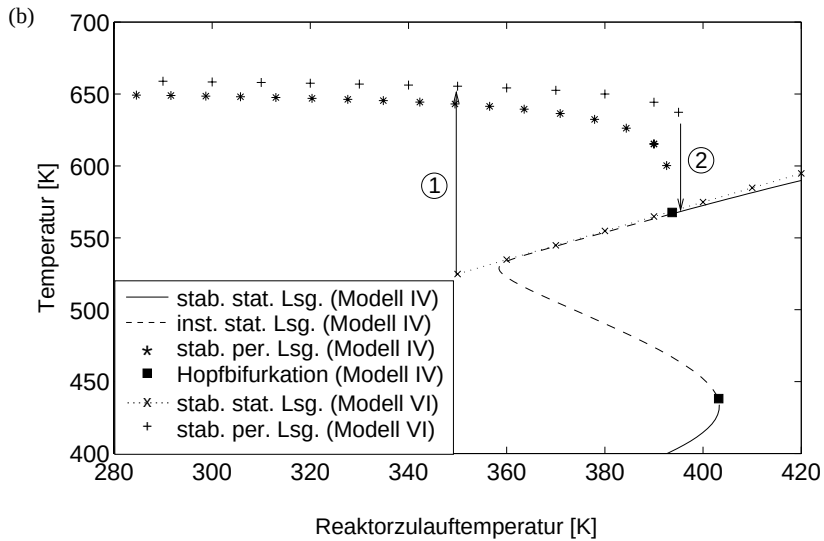
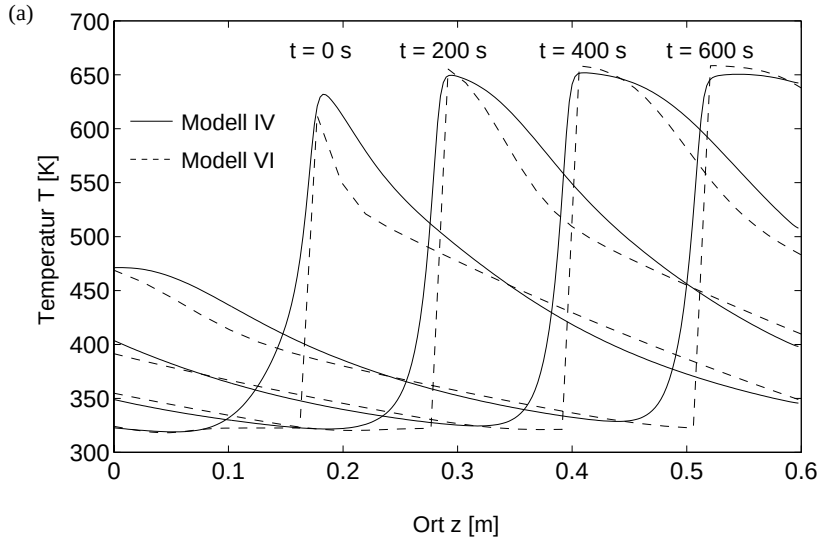


Bild 3.15: Vergleich von Modell IV mit dem Wellenmodell VI ($x_{zu} = 0.002$, $l_S = 0.6$ m); ;
(a) Temperaturortsprofile im periodischen Betrieb für $T_{zu} = 300$ K; (b) stationäre und periodische Lösungen in Abhängigkeit der Zulauftemperatur; Punkte (1) und (2): Umschalten von stehender auf wandernde Reaktionszone und umgekehrt im Wellenmodell.

3.7 Zusammenfassung

Durch schrittweise Vereinfachung eines pseudohomogenen Modells auf der Phasen- und auf der Speichebene entsteht eine Familie unterschiedlich detaillierter Modelle für den Zirkulationsreaktor. Die nichtlineare Analyse zeigt, daß im Verhalten der Modellvarianten I, II und III nur geringe Unterschiede bestehen. Die weiter vereinfachte Modellvariante IV weicht quantitativ stärker von den ersten drei Modellen ab, erlaubt aber immer noch Untersuchungen qualitativer Natur. Die Modellstruktur des Modells IV ist unabhängig von der Bauart des Wärmetauschers und kann daher auch zur Beschreibung konstruktiver Varianten des Zirkulationsreaktors verwendet werden. Die Modellvariante V, die keine axiale Wärmeleitung berücksichtigt, zeigt zwar immer noch periodische Lösungen. Diese sind aber anderer Natur als die im Zirkulationsreaktor beobachteten und eignen sich nicht zur Beschreibung der zirkulierenden Reaktionszonen. Deutlich bessere Ergebnisse ergeben sich mit dem Modell VI auf Basis von Wellenfrontansätzen, das trotz seiner sehr niedrigen Ordnung in weiten Parameterbereichen gut mit Modell IV übereinstimmt.

Kapitel 4

Gekoppelte Reaktionszonen im Zirkulationsreaktor

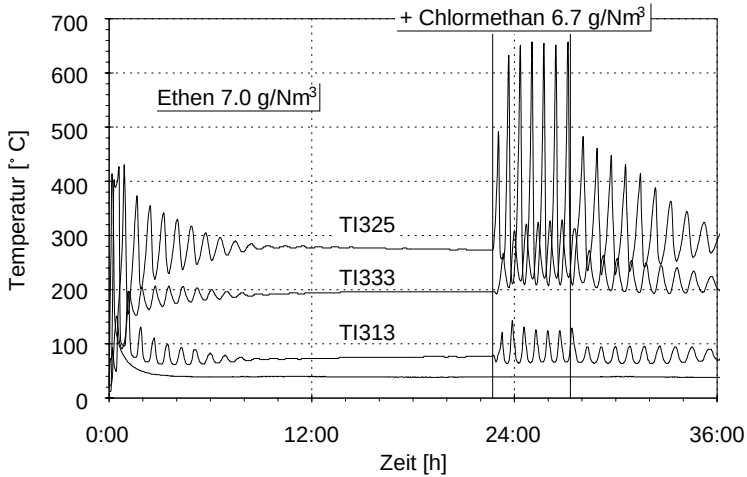
Die bisherigen Untersuchungen beziehen sich auf den recht einfachen Fall der autonom periodischen Durchführung einer einzelnen exothermen Reaktion im Zirkulationsreaktor. Je nach Einsatzgebiet des Zirkulationsreaktors können sich aber Verhältnisse ergeben, die höhere Anforderungen an die Prozeßführung stellen. Ein Beispiel dafür ist der Betrieb des Zirkulationsreaktors mit extrem niedrigen Eingangskonzentrationen, für die keine autonomen periodischen Lösungen mehr existieren. In diesem Fall läßt sich ein vollständiger Umsatz durch Übergang zu einer angeregt periodischen Betriebsweise, etwa über eine Regelung der Reaktorzulaufbeheizung, aufrechterhalten. Daraus ergeben sich in [39, 38, 100] diskutierte Fragestellungen der Regelung des Zirkulationsreaktors, die aber den Rahmen dieser Arbeit sprengen würden und hier nicht weiter behandelt werden sollen. Ein zweites Beispiel, mit dem sich dieses Kapitel detaillierter beschäftigt, ist der Fall, daß mehrere Reaktionen parallel im Zirkulationsreaktor ablaufen, z.B. bei der Oxidation von Stoffgemischen. Ausgangspunkt der Untersuchungen sind experimentelle Ergebnisse für die Oxidation von Ethen/Chlormethan-Gemischen. Die Experimente zeigen ein komplexes dynamisches Reaktorverhalten, dessen Aufklärung Voraussetzung für einen sicheren Betrieb des Zirkulationsreaktors ist. Ein Ziel dieses Kapitels besteht darin, dieses Verhalten zu analysieren und daraus Hinweise für die Prozeßführung abzuleiten. Die Untersuchungen sollen aber nicht auf den Fall der Oxidation von Ethen/Chlormethan-Gemischen beschränkt bleiben. Vielmehr wird versucht, allgemeingültigere Aussagen über die Wechselwirkung zweier exothermer Reaktionen im Zirkulationsreaktor zu erhalten. Dabei wird auch die Fragestellung berührt, inwieweit sich nichtlineare Effekte zur

Aufklärung struktureller Modelleigenschaften nutzen lassen. Um die auftretenden dynamischen Phänomene möglichst eindeutig physikalisch-chemischen Ursachen zuordnen zu können, sind die reaktionskinetischen Ansätze einfach gehalten. In einem ersten Schritt wird nur die thermische Kopplung zwischen den beiden Reaktionen untersucht. Stoffliche Wechselwirkungen zwischen den Edukten werden außer acht gelassen. Da dieses Modell die experimentellen Befunde nicht vollständig erklären kann, werden in einem zweiten Schritt auch Adsorptionsvorgänge in die Überlegungen einbezogen.

4.1 Ergebnisse experimenteller Untersuchungen zur Totaloxidation von Ethen/Chlormethan-Gemischen

In [84] wird der Einsatz des Zirkulationsreaktors zur katalytischen Nachverbrennung chlorkohlenwasserstoffhaltiger Abgase experimentell untersucht. Als Modellsysteme dienen Chlormethan/Luft- und Ethen/Chlormethan/Luft-Gemische. Da Chlormethan schwer oxidierbar ist, erweist sich ein Betrieb des Zirkulationsreaktors mit einem reinen Chlormethan/Luft-Gemisch als ungünstig. Ein autothermer Betrieb ist allenfalls mit großen Chlormethaneingangskonzentrationen möglich. Die entstehenden Oszillationen besitzen dann aber sehr hohe Temperaturspitzen, die das Katalysatormaterial gefährden. Günstiger ist die Zufuhr von Ethen/Chlormethan-Gemischen. Ethen ist leichter oxidierbar und dient als Stützgas. Seine Verbrennung soll bei autothermem Betrieb im Reaktor ein Temperaturniveau erzeugen, das zur Totaloxidation des Chlormethans ausreicht. In den Experimenten zeigt sich aber, daß sich die Zugabe von Chlormethan auf die Ethenoxidation desaktivierend auswirkt. Bild 4.1 (a) illustriert dies anhand der Temperaturverläufe am Ende des Wärmetauscherinnenrohres, am Ende der Reaktorschleife und am Reaktoraustritt. In der ersten Hälfte des Experiments wird mit einem Ethen/Luft-Gemisch ein gezündeter stationärer Zustand angefahren. Nach etwa 23 h wird dem Reaktionsgemisch Chlormethan zugemischt. Aus den Erfahrungen des Zirkulationsreaktor-Betriebs mit einer Komponente könnte man erwarten, daß die Erhöhung der Konzentration brennbarer Stoffe im Reaktorzulauf den gezündeten Zustand weiter stabilisiert. Tatsächlich entstehen durch die Zugabe von Chlormethan aber autonome periodische Oszillationen, ein Effekt, der im Einkomponentenfall nur beim Absenken und nicht beim Anheben der Eingangskonzentration auftritt. Beim Betrieb mit kleineren Ethenkonzentrationen kann die Zugabe von Chlormethan sogar zu einem vollständigen Erlöschen des Reaktors führen, wie in Bild 4.1 (b) gezeigt. Einen Überblick über die experimentellen Ergebnisse für

(a)



(b)

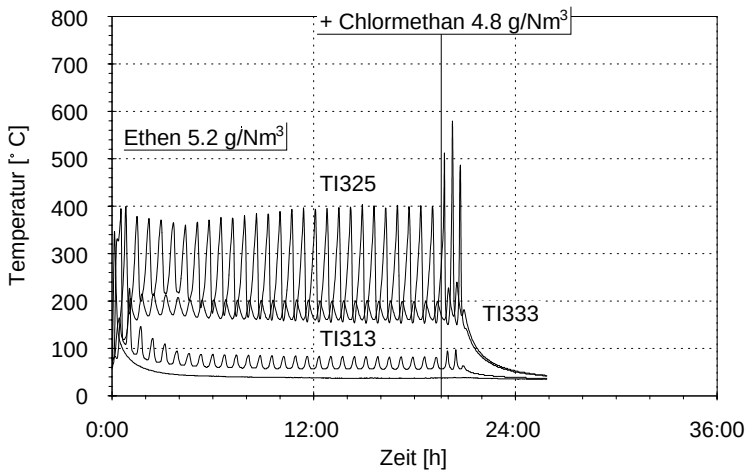


Bild 4.1: Experimentell bestimmte Temperaturverläufe am Ende des Innenrohres (Meßpunkt TI313), am Ende der Reaktorschleife (Meßpunkt TI325) und am Reaktoraustritt (Meßpunkt TI333) [84]; (a) Betrieb mit Ethen/Luft-Gemisch (0 h – 22.5 h und 27.5 h – 36 h) und mit Ethen/Chlormethan/Luft-Gemisch (22.5 h – 27.5 h); (b) Betrieb mit Ethen/Luft-Gemisch (0 h – 20 h) und mit Ethen/Chlormethan/Luft-Gemisch (ab 20 h)

verschiedene Zulaufkonzentrationen gibt das Bifurkationsdiagramm in Bild 4.2. In die-

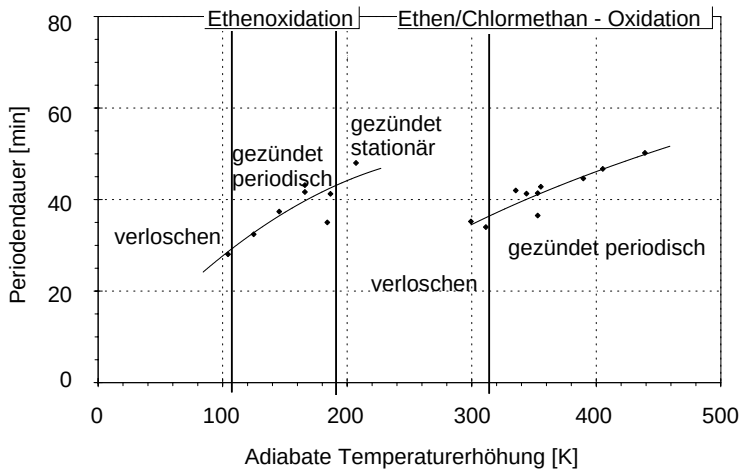


Bild 4.2: Experimentell bestimmte Bereiche verlöschten, stationär gezündeten und periodisch gezündeten Verhaltens im Zirkulationsreaktor in Abhängigkeit der adiabaten Temperaturerhöhung [84].

sem Diagramm ist die Periodendauer der gefundenen Oszillationen über der adiabaten Temperaturerhöhung aufgetragen. Für die Punkte außerhalb der Existenzbereiche periodischer Lösungen ist die „Periodendauer“ der abklingenden Oszillationen während des Einschwingens auf eine stationäre Lösung dargestellt, also die Zeitspanne, die zwischen dem Auftreten zweier Temperaturmaxima vergeht. Die adiabate Temperaturerhöhung

$$\Delta T_{ad} = \frac{(-\Delta h_{R, C_2H_4})x_{C_2H_4} + (-\Delta h_{R, CH_3Cl})x_{CH_3Cl}}{M_{GC}}$$

dient im Diagramm als Maß für die Gesamtmenge der dem Reaktor zugeführten Edukte und wird dazu verwendet, die Konzentrationen beider Edukte auf einer gemeinsamen Achse darzustellen. Aus Bild 4.2 wird deutlich, daß die Zugabe von Chlormethan den Existenzbereich gezündeter periodischer Lösungen zu größeren adiabaten Tempera-

turerhöhungen hin verschiebt. In den folgenden Abschnitten soll versucht werden, dieses Verhalten qualitativ zu erklären und Bedingungen abzuleiten, die einen zuverlässigen Betrieb des Zirkulationsreaktors auch bei veränderlichen Zulaufzusammensetzungen gewährleisten. Dies ist insbesondere für den technischen Einsatz in den Bereichen der Abgasreinigung wichtig, in denen die Zusammensetzung des Abgases unvorhersehbaren Schwankungen unterliegen kann.

4.2 Analyse thermisch gekoppelter Reaktionen

In einem ersten Schritt soll das Verhalten zweier Reaktionen erster Ordnung untersucht werden.

$$r_1(x_1, T) = k_{0,1} \exp\left(-\frac{E_1}{RT}\right) x_1 \quad (4.1)$$

$$r_2(x_2, T) = k_{0,2} \exp\left(-\frac{E_2}{RT}\right) x_2 \quad (4.2)$$

Die beiden Reaktionen stehen nur über die Energiebilanz miteinander in Wechselwirkung. Ein direkter Einfluß der einen Eduktkonzentration auf die Geschwindigkeit der Reaktion, mit der die andere Komponente reagiert, besteht nicht. Zur Analyse wird die auf zwei Eduktkomponenten erweiterte Modellvariante III des Zirkulationsreaktors verwendet, die sich in Kapitel 3 als ausreichend genau zur Erfassung der wesentlichen dynamischen Effekte erwies. Die Untersuchung gekoppelter Reaktionszonen in einem unendlich ausgedehnten Festbett mit demselben Reaktionschema in Abschnitt 2.1.3 zeigte bereits, daß sich bei großen Differenzen in den Zündtemperaturen der beiden Reaktionen zwei getrennte Reaktionszonen ausbilden, die unterschiedliche Wanderungsgeschwindigkeiten besitzen. Ein ähnliches Verhalten ist daher für den Zirkulationsreaktor zu erwarten, allerdings ergeben sich durch die Rückkopplung im Wärmetauscher zusätzliche Effekte. Wie bei der Untersuchung des unendlich ausgedehnten Systems sollen die kinetischen Parameter der ersten Reaktion sowie der Stoßfaktor der zweiten Reaktion auf den für die Ethenoxidation gültigen Werten festgehalten werden. Die Aktivierungsenergie der zweiten Reaktion wird variiert, um den Einfluß unterschiedlicher Zündtemperaturen zu erfassen.

Das Bifurkationsdiagramm 4.3 zeigt das asymptotische Verhalten des Zirkulationsreaktors in Abhängigkeit der Zulauftemperatur für den Fall starker Differenzen in den Aktivierungsenergien der beiden Reaktionen. Man erkennt zwei Zünd-Lösch-Hysteresen sta-

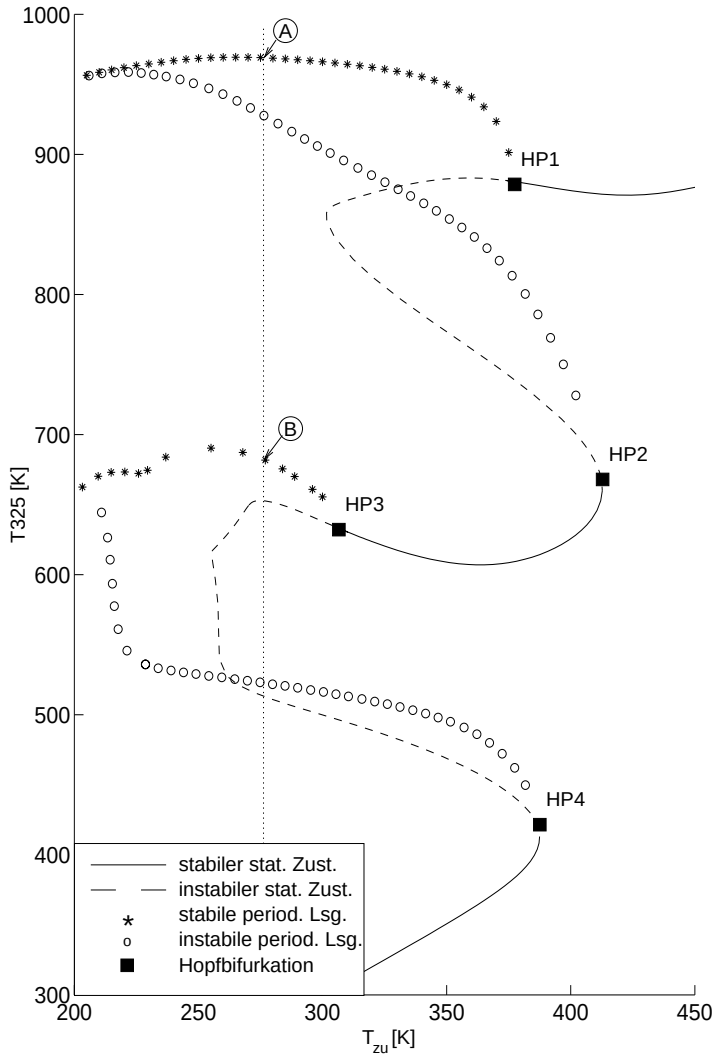


Bild 4.3: Bifurkationsdiagramm des Zirkulationsreaktors in Abhängigkeit der Zulauf-temperatur T_{zu} . Betrieb des Zirkulationsreaktors mit zwei thermisch gekoppelten Reaktionen erster Ordnung; $x_{1,zu} = 0.0046$, $x_{2,zu} = 0.0092$, $k_{0,1} = k_{0,2} = 1.6 \cdot 10^{10} \text{ mol}/(\text{m}^3 \text{ s})$, $E_1 = 76\,000 \text{ J/mol}$, $E_2 = 118\,000 \text{ J/mol}$, $\bar{\lambda} = 4.8 \text{ W}/(\text{m K})$

tionärer Zustände, in denen jeweils eine der beiden Reaktionen zündet. So wird auf dem mittleren Ast stabiler stationärer Lösungen zwischen HP2 und HP3 noch kein vollständiger Umsatz erzielt, da die zweite Reaktion hier noch weitgehend verloschen ist. Von jeder der beiden Zünd-Lösch-Hysteresen zweigt ein Ast stabiler periodischer Lösungen ab, so daß bei derselben Zulufttemperatur zwei verschiedene Typen stabiler Oszillationen auftreten können. Auch hier herrscht nur auf dem oberen Lösungszweig vollständiger Umsatz, wie Bild 4.4 und 4.5 zeigen. Im Falle der periodischen Lösung in Bild 4.4 befindet sich die Reaktionsfront 1 (mit kleinerer Aktivierungsenergie) stets im vorderen Bereich des Reaktors und bewegt sich nur wenig. Sie erzeugt ein hohes Temperaturniveau im hinteren Bereich des Reaktors, das ausreicht, um eine einmal gezündete Reaktionsfront 2 (mit größerer Aktivierungsenergie) bei vollständigem Umsatz zirkulieren zu lassen. Umgekehrt erwärmt die zweite Reaktionsfront über den Wärmetauscher auch den vorderen Reaktorbereich, in dem die erste Reaktion abläuft, so daß sich die beiden Reaktionen gegenseitig stützen. Dagegen ist bei der periodischen Lösung in Bild 4.5 die zweite Reaktionsfront bei ansonsten gleichen Bedingungen erloschen. Dies hat auch Rückwirkungen auf die erste Front. Das Edukt 1 wird zwar auch hier noch vollständig umgesetzt, die Erwärmung im Innenrohr vollzieht sich aber deutlich langsamer.

Wie aus den Ergebnissen für das unendlich ausgedehnte System zu erwarten ist, findet man für kleine Differenzen in den Aktivierungsenergien auch im Zirkulationsreaktor nur noch eine wandernde Reaktionsfront, in der beide Reaktionen ablaufen. Das Bifurkationsdiagramm in Abhängigkeit der Zulufttemperatur ist dann qualitativ mit dem Einkomponentenfall identisch. Eine Verkleinerung der Aktivierungsenergie E_2 führt demnach dazu, daß die beiden in Bild 4.3 gezeigten Zünd-Lösch-Hysteresen zu einer einfachen Hysterese mit drei stationären Zuständen verschmelzen, und daß sich die Zahl der stabilen periodischen Äste von zwei auf einen reduziert. Der Übergang von zwei periodischen Lösungsästen auf einen führt zur Entstehung komplizierterer Lösungsformen und soll daher etwas ausführlicher diskutiert werden. In Bild 4.3 können die Hopfbifurkationspunkte HP1 und HP2 sowie HP3 und HP4 jeweils zu einem Paar von Bifurkationspunkten zusammengefaßt werden, das durch einen periodischen Ast verbunden ist. Eine Zweiparameterfortsetzung der Hopfbifurkationspunkte in den Modellparametern Zulufttemperatur T_{zu} und Aktivierungsenergie E_2 (Bild 4.6) zeigt nun, daß bei Verkleinerung von E_2 die Punkte HP2 und HP3 immer näher zusammenrücken und schließlich ganz verschwinden. Diese Bifurkationspunkte gehören aber verschiedenen Paaren an, die in Bild 4.3 verschiedenen periodischen Ästen zuzuordnen sind. Der verbleibende periodische Ast, der für kleinere Werte von E_2 die Hopfbifurkationspunkte HP1 und HP4 verbindet, muß sich deshalb

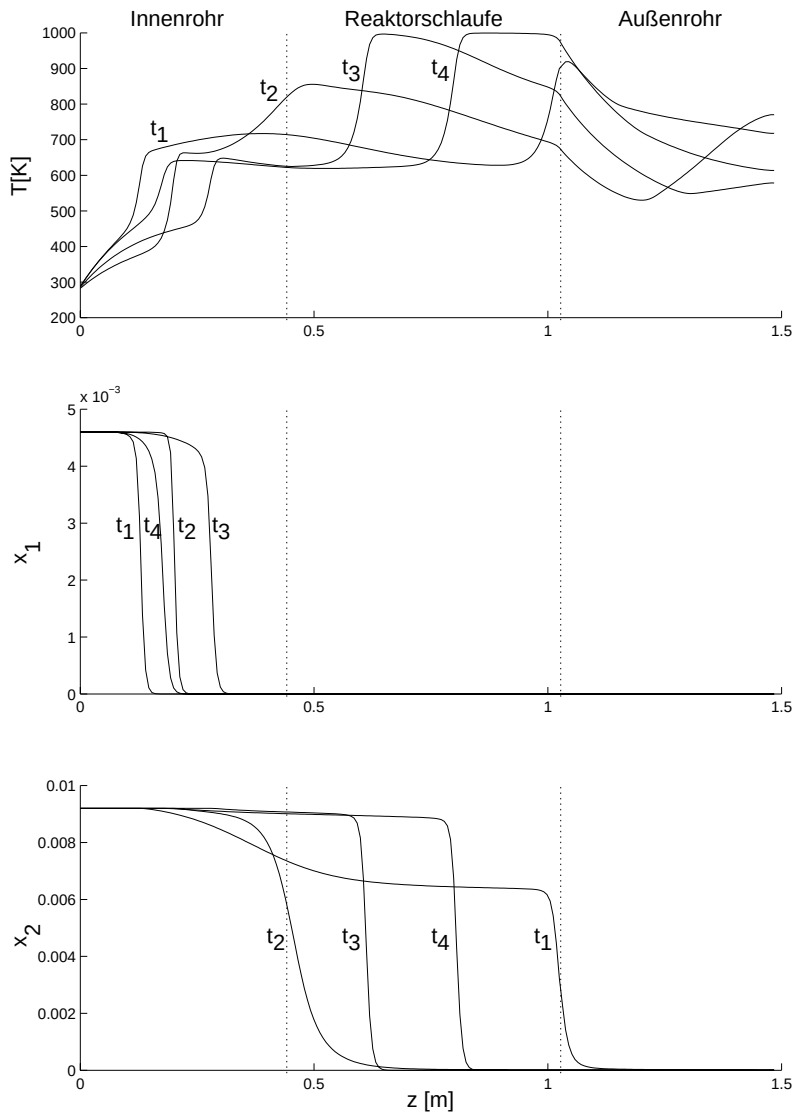


Bild 4.4: Periodische Lösung an Punkt A in Bifurkationsdiagramm 4.3. Ortsprofile der Temperatur und der Molanteile x_1, x_2

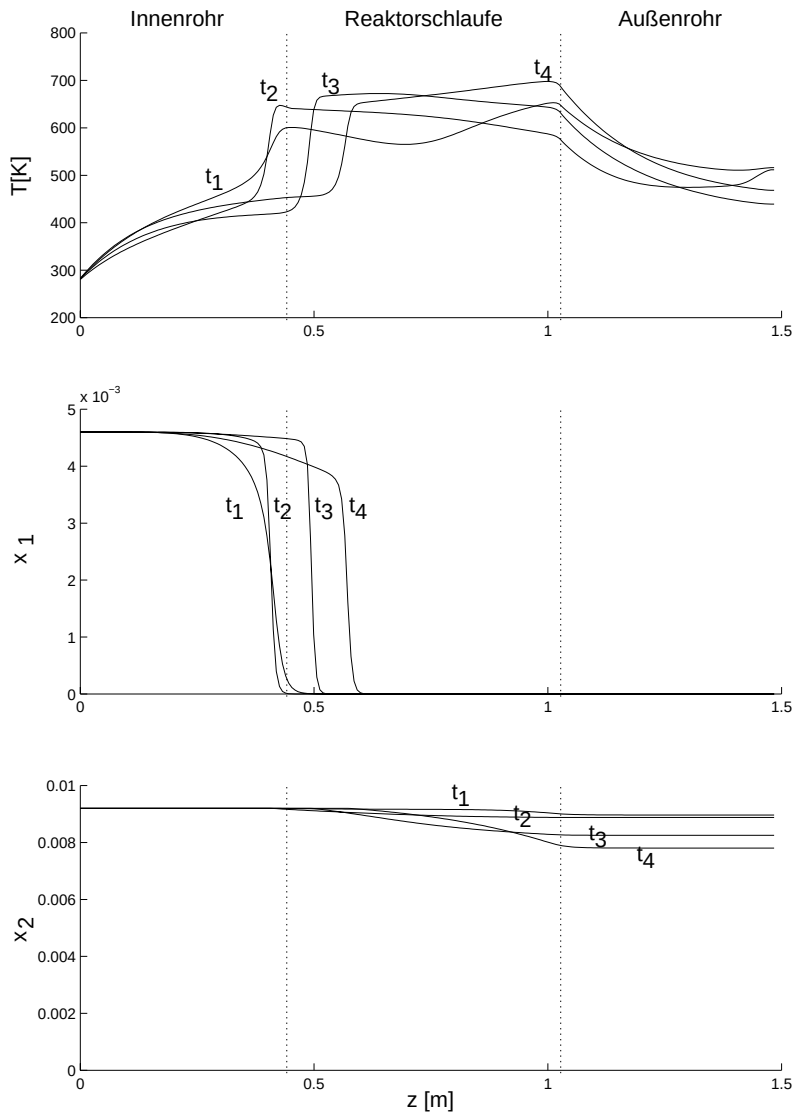


Bild 4.5: Periodische Lösung an Punkt B in Bifurkationsdiagramm 4.3. Ortsprofile der Temperatur und der Molanteile x_1, x_2

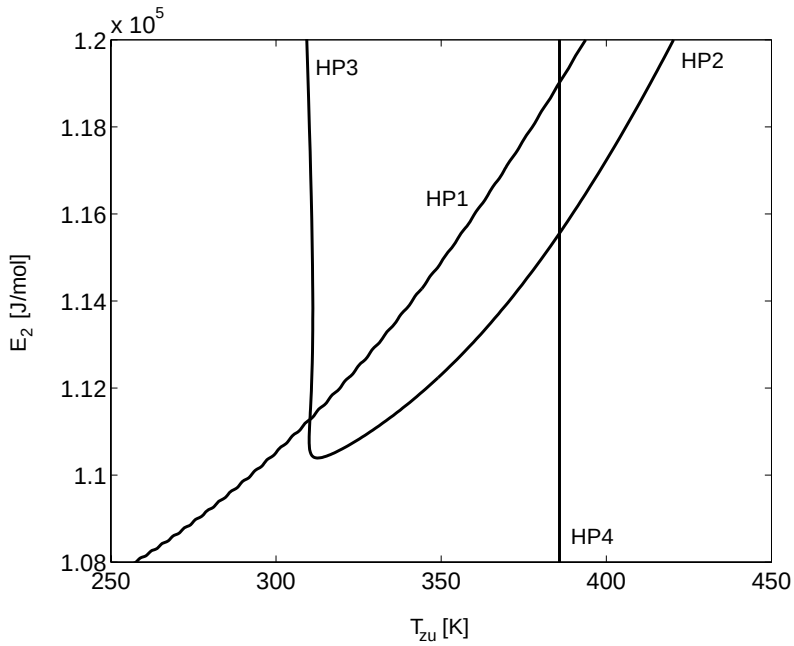


Bild 4.6: Zweiparameterfortsetzung der Hopfbifurkationspunkte aus Bild 4.3 in den Parametern Zulauftemperatur T_{zu} und Aktivierungsenergie E_2 .

aus Anteilen beider in Bild 4.3 gezeigten periodischen Lösungsäste zusammensetzen und durch Bifurkationen auf diesen Ästen entstehen. Das Bifurkationsdiagramm 4.7 bestätigt dies: Bei dem dort gewählten Wert der Aktivierungsenergie E_2 haben sich bereits neue periodische Lösungsäste gebildet, die nun von HP1 nach HP4 bzw. von HP2 nach HP3 laufen. Auf einem der beiden Äste findet man eine Torusbifurkation, in deren Umgebung kompliziertere aperiodische Lösungsformen auftreten, und einen Bereich instabiler periodischer Lösungen, die die Nahtstelle der beiden ursprünglichen, für größere Werte von E_2 existierenden periodischen Zweige markieren.

Trotz des sehr einfachen kinetischen Ansatzes zeigen die gekoppelten Reaktionszonen im Zirkulationsreaktor also ein recht komplexes Verhalten, bei dessen Aufklärung die Methoden der Nichtlinearen Dynamik sich als sehr hilfreich erweisen. Der An-

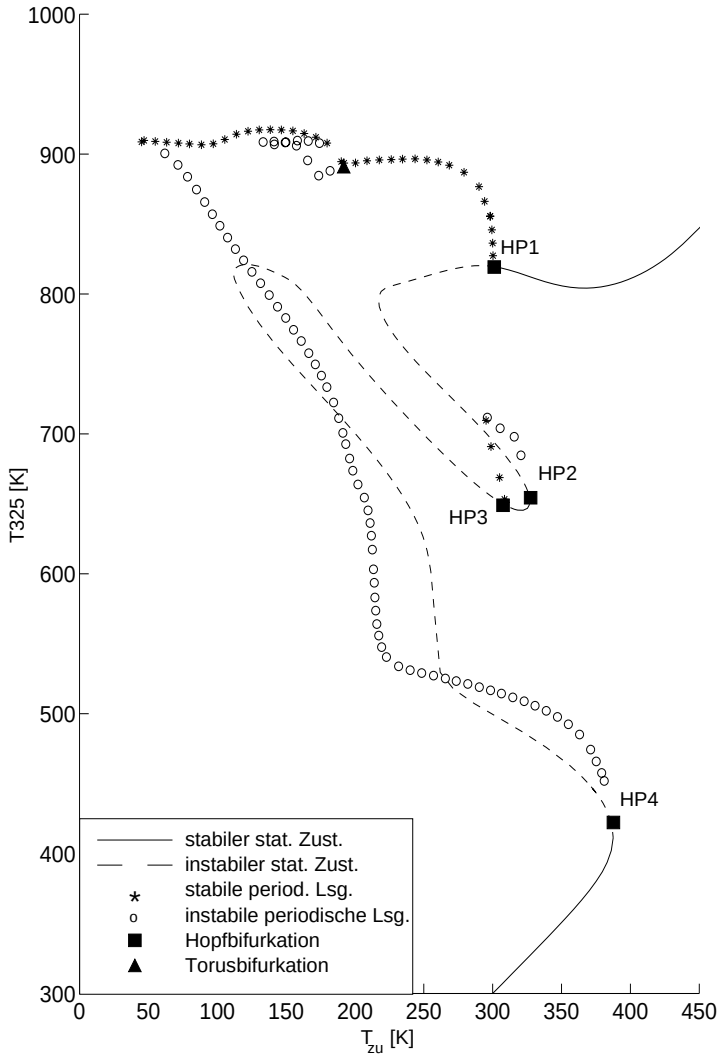


Bild 4.7: Bifurkationsdiagramm des Zirkulationsreaktors in Abhängigkeit der Zulauf-temperatur T_{zu} . Betrieb des Zirkulationsreaktors mit zwei thermisch gekoppelten Reaktionen erster Ordnung; $x_{1,zu} = 0.0046$, $x_{2,zu} = 0.0092$, $k_{0,1} = k_{0,2} = 1.6 \cdot 10^{10} \text{ mol}/(\text{m}^3 \text{s})$, $E_1 = 76\,000 \text{ J/mol}$, $E_2 = 110\,500 \text{ J/mol}$, $\bar{\lambda} = 4.8 \text{ W}/(\text{m K})$

satz zweier nur thermisch gekoppelter Reaktionen kann aber die bei der Oxidation von Ethen/Chlormethan-Gemischen gemachten experimentellen Beobachtungen noch nicht vollständig erklären. In den Experimenten zeigte sich ja, daß der Übergang vom reinen Ethenbetrieb zum Betrieb mit Ethen und Chlormethan eine Verschiebung des periodischen Betriebsbereichs zu höheren Eingangskonzentrationen hin bewirkt, so daß die Zugabe von Chlormethan die Entstehung periodischer Lösungen oder auch das Verlöschen des Reaktors zur Folge haben kann. Dieses Transientenverhalten wird im Modell aber nur teilweise wiedergegeben. Wie Bild 4.8 illustriert, kann die Zugabe einer zweiten Komponente, die mit höherer Aktivierungsenergie reagiert, die folgenden Auswirkungen haben:

- den Übergang von einer periodischen Lösung zu einem neuen periodischen Zustand mit hohen Temperaturspitzen, bei dem beide Reaktionen gezündet sind (Transiente 1a);
- das Verharren in der bisherigen periodischen Lösung bei geringem Umsatz der Komponente 2 (Transiente 1b), wenn die Temperaturspitzen der Oszillation nicht hoch genug sind, um die zweite Reaktion zu zünden; dieser Fall tritt auf, wenn sich die Aktivierungsenergien der beiden Reaktionen stark unterscheiden;
- den Übergang von einer gezündeten stationären Lösung zu einer periodischen Lösung mit zwei gezündeten Reaktionen (Transiente 2a) oder einer gezündeten und einer verloschenen Reaktion (Transiente 2b);
- die Beibehaltung der bisherigen gezündeten stationären Lösung ohne Zündung der zweiten Reaktion (Transiente 3a/b);
- den Übergang von einer gezündeten stationären Lösung zu einer neuen gezündeten stationären Lösung, bei der beide Edukte umgesetzt werden (Transiente 4a/b).

Die Zugabe der zweiten Komponente bewirkt also immer dann den Übergang zu einer neuen stationären oder periodischen Lösung, wenn die Zündung der zweiten Reaktion gelingt. Wie in den Ethen-/Chlormethan-Experimenten kann die Zugabe der zweiten, schwerer reagierenden Komponente zu Oszillationen mit hohen Temperaturspitzen führen. Andererseits beeinflußt die Anwesenheit der zweiten Komponente den Reaktorzustand nur marginal, wenn es nicht zu einer Zündung der zweiten Reaktion kommt. Ein desaktivierender Einfluß auf die erste Reaktion, wie ihn Chlormethan auf die Ethenoxidation hat, ist nicht zu beobachten. Um die experimentellen Ergebnisse besser erklären zu können, soll im nächsten Schritt versucht werden, einen solchen Einfluß durch die Berücksichtigung von Adsorptionseffekten in das Modell einzubeziehen.

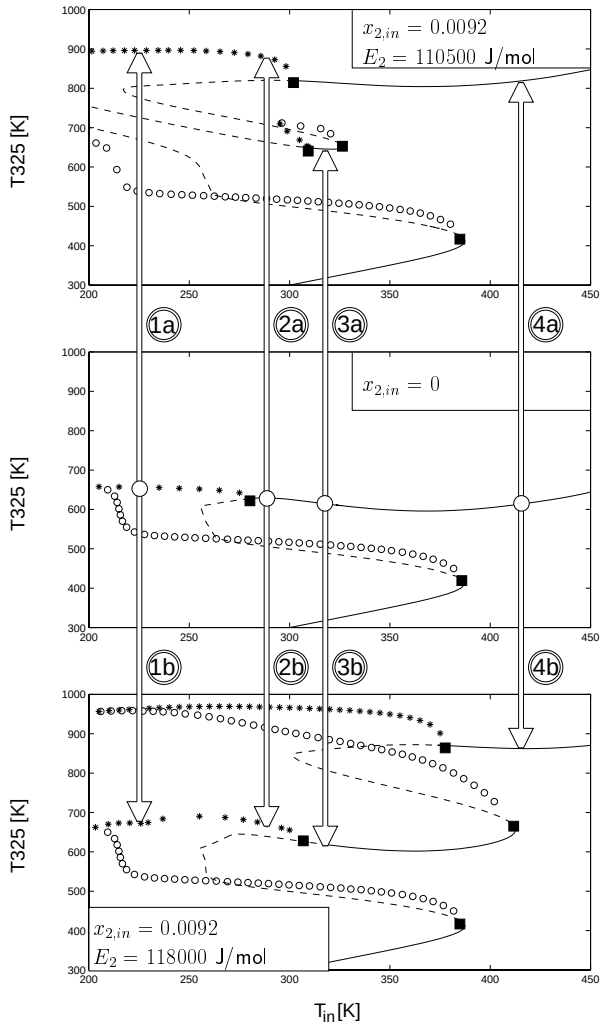


Bild 4.8: Transientverhalten des Zirkulationsreaktors beim Übergang vom Betrieb mit einer Komponente zum Betrieb mit zwei Komponenten

4.3 Analyse thermisch und stofflich gekoppelter Reaktionen

Um die Zahl der zu untersuchenden Parameter möglichst gering zu halten, soll die Konkurrenzadsorption der beiden Edukte durch einen sehr einfachen Langmuir-Hinshelwood-Ansatz der folgenden Form in das Modell integriert werden:

$$r_1(x_1, x_2, T) = k'_{0,1} \exp\left(-\frac{E_1}{RT}\right) \frac{k_{ads,1} x_1}{1 + k_{ads,1} x_1 + k_{ads,2} x_2} \quad (4.3)$$

$$r_2(x_1, x_2, T) = k'_{0,2} \exp\left(-\frac{E_2}{RT}\right) \frac{(k_{ads,2} x_2)^2}{1 + k_{ads,1} x_1 + k_{ads,2} x_2} \quad (4.4)$$

Temperaturabhängigkeiten der Konstanten $k_{ads,1/2}$ werden vernachlässigt. Es wird im weiteren angenommen, daß die erste Komponente wesentlich schwächer adsorbiert als die zweite, und daß gilt:

$$k_{ads,1} \ll 1, \quad k_{ads,2} x_2 \gg 1. \quad (4.5)$$

Die Anwesenheit der zweiten Komponente hat dann einen desaktivierenden Einfluß auf die erste Reaktion, wohingegen sich Konzentrationsänderungen der ersten Komponente kaum auf die zweite Reaktion auswirken. Unter diesen Voraussetzungen läßt sich die obige Kinetik zu

$$r_1(x_1, x_2, T) = k_{0,1} \exp\left(-\frac{E_1}{RT}\right) \frac{x_1}{1 + k_{ads,2} x_2} \quad (4.6)$$

$$r_2(x_2, T) = k_{0,2} \exp\left(-\frac{E_2}{RT}\right) x_2 \quad (4.7)$$

weiter vereinfachen, wobei $k_{0,1/2} = k'_{0,1/2} k_{ads,1/2}$ gesetzt wird.

Zunächst soll nur der erste Reaktionsschritt der modifizierten Kinetik betrachtet werden. Der Stoßfaktor der zweiten Reaktion $k_{0,2}$ wird auf Null gesetzt, so daß die zweite Komponente nicht mehr reagiert und der Molanteil x_2 an allen Punkten im Reaktor gleich dem Zulaufmolanteil $x_{2,zu}$ ist. Eine Zugabe der Komponente 2 ist dann mit einer Verkleinerung des Stoßfaktors $k_{0,1}$ äquivalent und führt zu einer Verlangsamung der ersten Reaktion. Wie in Bild 4.9 (a) gezeigt, ergibt sich mit zunehmendem Zulaufmolanteil $x_{2,zu}$ eine Verschiebung des Existenzbereichs periodischer Lösungen zu höheren Molanteilen $x_{1,zu}$ hin. Läßt man zusätzlich auch das Ablaufen der zweiten Reaktion zu, also $k_{0,2} > 0$, hat die Zugabe der Komponente 2 zwei gegenläufige Effekte. Einerseits verringert nicht

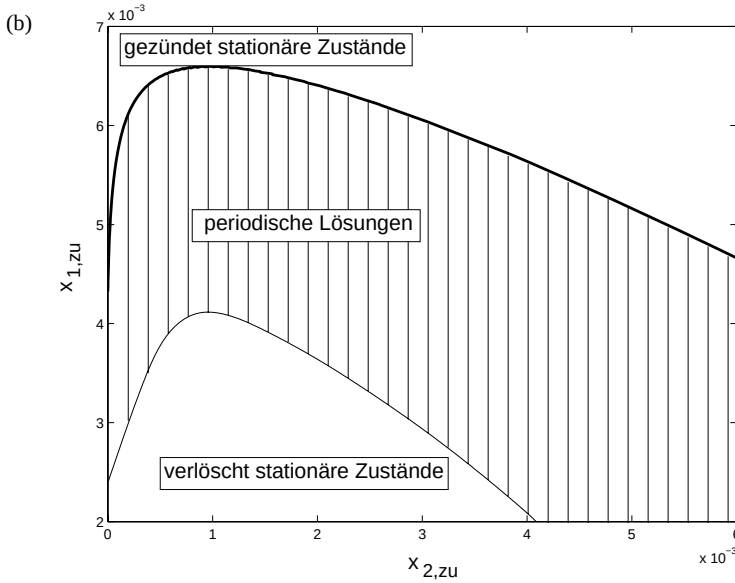
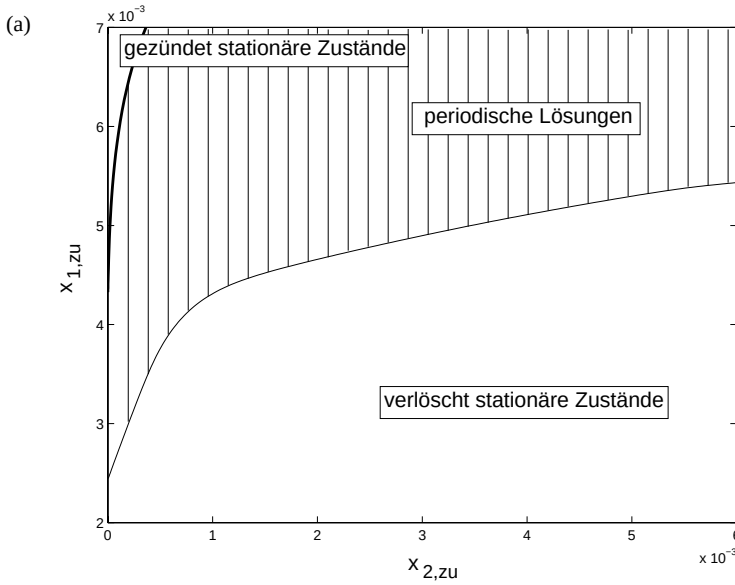


Bild 4.9: Existenzbereiche stationär gezündeter, periodisch gezündeter und stationär verlöschter Lösungen in Abhängigkeit der Zulaufzusammensetzung bei konstanter Zulauf­temperatur. $T_{zu} = 300 \text{ K}$, $k_{0,1} = 1.6 \cdot 10^{10} \text{ mol}/(\text{m}^3 \text{ s})$, $E_1 = 76\,000 \text{ J/mol}$, $k_{ads,2} = 10^5$; (a) $k_{0,2} = 0$; (b) $k_{0,2} = 1.6 \cdot 10^{10} \text{ mol}/(\text{m}^3 \text{ s})$, $E_2 = 100\,000 \text{ J/mol}$, $\bar{\lambda} = 4.8 \text{ W}/(\text{m K})$

umgesetzter Stoff 2 die Reaktionsgeschwindigkeit 1, andererseits wird durch die zweite Reaktion zusätzliche Reaktionswärme frei, die ein Aufrechterhalten der autonom periodischen Lösung unterstützt. Bei einer hohen Aktivierungsenergie E_2 ergibt sich ein Existenzbereich periodischer Lösungen, wie in Bild 4.9 (b) dargestellt. Für kleine Eingangsmolanteile $x_{2,zu}$ dominiert der desaktivierende Effekt der Adsorption. Der Bereich periodischer Lösungen verschiebt sich zu größeren Zulaufmolanteilen $x_{1,zu}$. Für größere Eingangsmolanteile $x_{2,zu}$ überwiegt der Einfluß der Reaktion 2 die Adsorptionseffekte, so daß sich der Bereich periodischer Lösungen wieder hin zu kleinen Eingangsmolanteilen $x_{1,zu}$ verbreitert. Bei entsprechender Wahl der Kinetikparameter läßt sich mit diesem Modellansatz eine qualitative Übereinstimmung zwischen dem simulierten Existenzbereich periodischer Lösungen und dem für die Ethen/Chlormethan-Oxidation experimentell ermittelten Existenzbereich erzielen (siehe Bild 4.10). Ein für die Prozeßführung des Zirkulationsreaktors wesentliches Ergebnis ist, daß es einen Mindesteingangsmolanteil an Ethen $x_{C_2H_4,MIN}$ gibt, für den autotherm periodische Lösungen bei beliebigen Chlormethankonzentrationen existieren. Unterhalb dieses Mindestwertes kann der Reaktor nur bei sehr kleinen oder sehr großen Chlormethaneingangskonzentrationen periodisch betrieben werden. Dagegen ist oberhalb des Mindestwertes ein zuverlässiger Betrieb des Zirkulationsreaktors auch mit schwankenden Chlormethananteilen im Zulauf möglich.

4.4 Zusammenfassung

Die Kopplung zweier Reaktionen im Zirkulationsreaktor führt zu neuen Qualitäten des dynamischen Verhaltens. Im einfachsten Fall einer rein thermischen Kopplung können bei gleichen Betriebsbedingungen unterschiedliche Typen stabiler periodischer Lösungsformen auftreten. Das Gesamtverhalten des Reaktors hängt dabei stark von der Differenz der Aktivierungsenergien der beiden Reaktionen auf. Geht man zusätzlich von einer Konkurrenzadsorption der Edukte aus, hat die Zugabe der zweiten Eduktkomponente zwei gegenläufige Effekte, die eine Vergrößerung oder Verkleinerung des Existenzbereichs bewirken können. Qualitativ entspricht dieses Verhalten den experimentellen Befunden für die Oxidation von Ethen/Chlormethan-Gemischen im Zirkulationsreaktor.

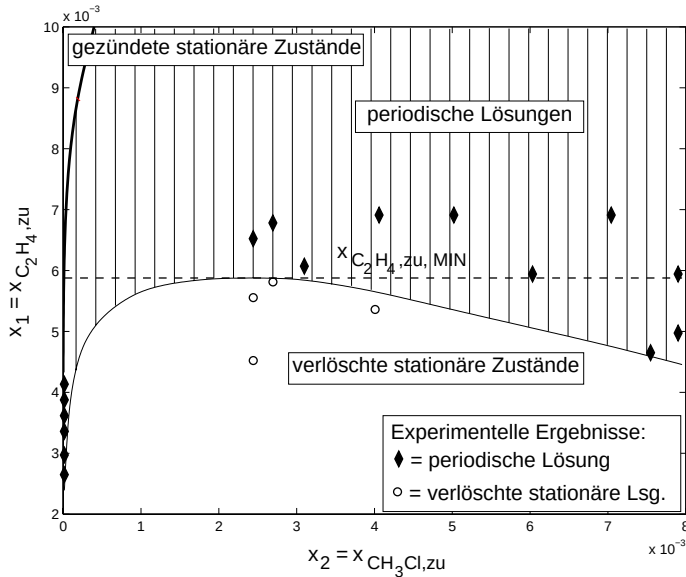


Bild 4.10: Existenzbereiche stationär gezündeter, periodisch gezündeter und stationär verlöschter Lösungen in Abhängigkeit der Zulaufzusammensetzung bei konstanter Zulauf­temperatur. Vergleich zwischen Simulation und experimentellen Ergebnissen aus [84] für die Ethen/Chlormethanoxidation. $k_{0,1} = 1.6 \cdot 10^{10} \text{ mol}/(\text{m}^3\text{s})$, $E_1 = 76\,000 \text{ J/mol}$, $k_{ads,2} = 10^6$, $k_{0,2} = 3.2 \cdot 10^6 \text{ mol}/(\text{m}^3\text{s})$, $E_2 = 90\,000 \text{ J/mol}$, $\bar{\lambda} = 4.8 \text{ W}/(\text{m K})$

Kapitel 5

Wandernde Reaktionszonen im Doppelrohrzirkulationsreaktor

Der bisher betrachtete Zirkulationsreaktor ist dadurch charakterisiert, daß ein Reaktionsrohr über eine Rückführung mit sich selbst im Wärmeaustausch steht. Dieser Aufbau stellt aber nicht die einzige Anordnung dar, in der zirkulierende Reaktionszonen auftreten können. Vielmehr ist auch denkbar, mehrere Reaktionsrohre über Wärmetauscher in Wechselwirkung treten zu lassen und durch diese Wechselwirkung in den Rohren wandernde Reaktionszonen auszulösen. Ein Beispiel für eine solche Anordnung ist das in Bild 5.1 dargestellte Schema, das in diesem Kapitel diskutiert werden soll. Das Grundschemata, im folgenden als Doppelrohrzirkulationsreaktor bezeichnet, besteht aus zwei Reaktorsträngen, die in entgegengesetzter Richtung durchströmt werden. Die Reaktorstränge stehen jeweils an den Enden miteinander im Wärmeaustausch, so daß eine Temperaturspitze am Ausgang des einen Stranges eine Reaktionszone im Eintrittsbereich des anderen Stranges zünden kann. Ausgehend von dieser grundsätzlichen Anordnung ergeben sich zahlreiche Variationsmöglichkeiten, sowohl bezüglich der Bauart der Wärmetauscher als auch hinsichtlich der Gestaltung der Abschnitte zwischen den Wärmetauschern. So kann die Wärmeübertragung im Gleich-, Gegen- oder Kreuzstrom erfolgen. Katalytische Reaktionen können in beiden im Austausch stehenden Kammern des Wärmetauschers oder nur in einer Kammer zugelassen oder auch ganz unterbunden werden, indem man den Wärmetauscher ganz, teilweise oder gar nicht mit katalytischer Schüttung füllt. Die Verbindungen zwischen den Wärmetauschern können als Reaktionsrohre mit katalytischer Schüttung oder als reine Leerrohre ausgeführt sein. Ein konventioneller Gegenstromreaktor fügt sich in dieses sehr allgemeine Schema als direkte Verschaltung zweier Gegen-

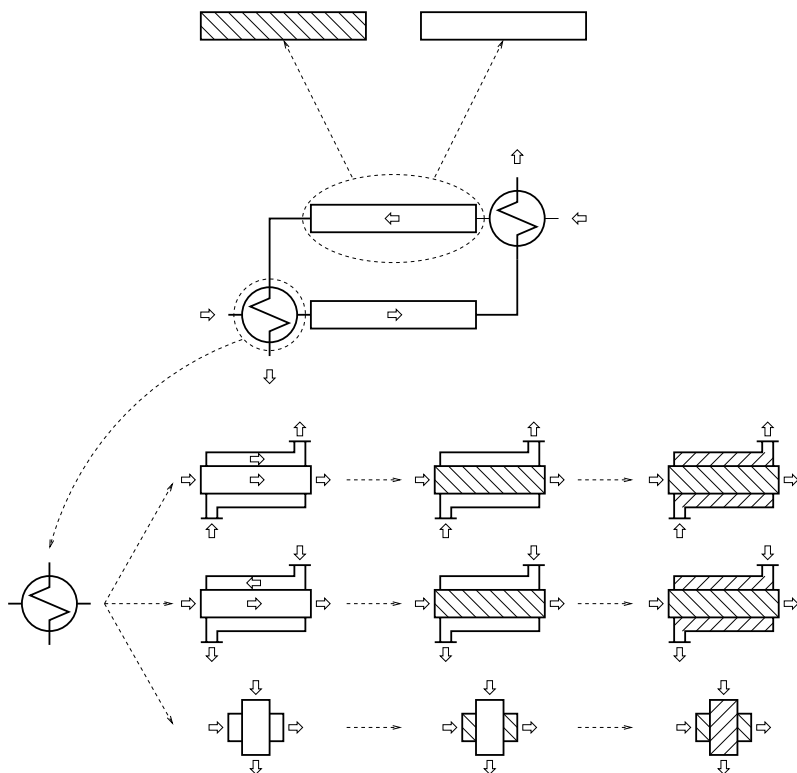


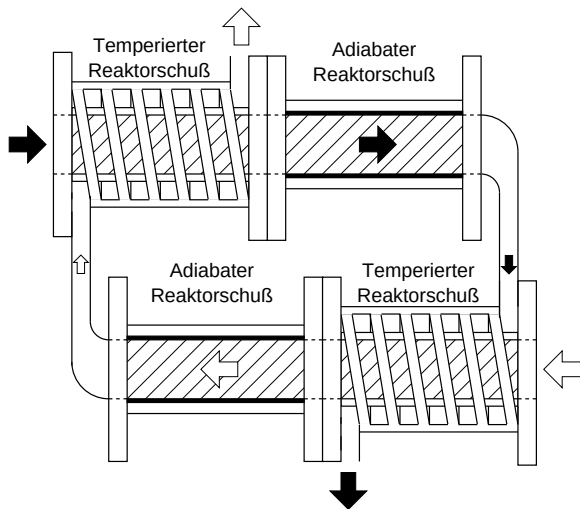
Bild 5.1: Grundschemata des Doppelrohrzirkulationsreaktors und Variationsmöglichkeiten bezüglich der Wärmetauscher und der Verbindungen zwischen den Wärmetauschern; Schraffuren = Bereiche mit katalytischer Schüttung.

stromwärmetauscher ohne Zwischenstücke ein. Zum ursprünglichen Zirkulationsreaktor gelangt man, wenn man einen der beiden Wärmetauscher durch eine Rohrverbindung ersetzt, die das Reaktionsgemisch aus dem einen Reaktionsraum in den anderen zurückführt und damit die stoffliche Trennung der beiden Reaktionsrohre aufhebt.

Bild 5.2 zeigt, daß Varianten der beschriebenen Anordnung mit Standardbauelementen aus einem Reaktorbaukasten [71] in kompakter Weise realisiert werden können. Dazu werden die beiden Reaktorstränge aus einem temperierten und einem adiabaten (nicht-temperierten) Reaktorschuß zusammengesetzt. Der temperierte Schuß, dessen Wand mit einer spiralförmigen Gewindenut ausgestattet ist, dient als Wärmetauscher. Das Reaktionsgemisch strömt zunächst durch den temperierten Schuß und gelangt dann über den adiabaten Schuß in die Gewindenut des zweiten temperierten Schusses. Von dort heizt es das Reaktionsgemisch im anderen Strang auf und verursacht so eine Wärmerückkopplung. Je nach Verschaltung der Schüsse kann Wärmetausch im Gleich- oder Gegenstrom realisiert werden. Im Unterschied zum Zirkulationsreaktor ist nur der Teil des Wärmetauschers mit Katalysator gefüllt, in dem eine neue Reaktionszone gezündet werden soll. Dies erleichtert die Befüllung des Reaktors mit Katalysatormaterial, setzt aber eine ausreichende Länge des adiabaten Schusses voraus, so daß eine Neuzündung im anderen Reaktorstrang zustande kommen kann, bevor die alte Reaktionszone das Ende des adiabaten Schusses erreicht hat.

Die Aufteilung des Doppelrohrzirkulationsreaktors in zwei stofflich getrennte Reaktionsräume bietet gegenüber dem Zirkulationsreaktor zusätzliche Freiheitsgrade in der Betriebsweise, die für einen technischen Einsatz genutzt werden können. So besteht die Möglichkeit, die beiden Reaktorstränge mit unterschiedlichen Eingangskonzentrationen, unterschiedlichen Eingangstemperaturen oder unterschiedlichen Volumenströmen zu betreiben. Darüberhinaus können in den zwei Strängen parallel verschiedene Reaktionen ablaufen und thermische Wechselwirkungen zwischen diesen Reaktionen genutzt werden. Mit den folgenden Untersuchungen sollen die dynamischen Eigenschaften des Doppelrohrzirkulationsreaktors für eine exotherme Reaktion erster Ordnung erfaßt und gegenüber denen des Zirkulationsreaktors abgegrenzt werden. Dazu wird in einem ersten Schritt ein sehr einfaches, dem Zirkulationsreaktor-Modell IV entsprechendes Modell verwendet, um das grundsätzliche dynamische Verhalten für unterschiedliche Betriebsbedingungen zu bestimmen. In einem zweiten Schritt werden dann durch eine etwas detailliertere Modellierung auch die Art der Wärmeübertragung sowie geometrische Abmessungen der Wärmetauscherabschnitte in die Überlegungen einbezogen.

(a)



(b)

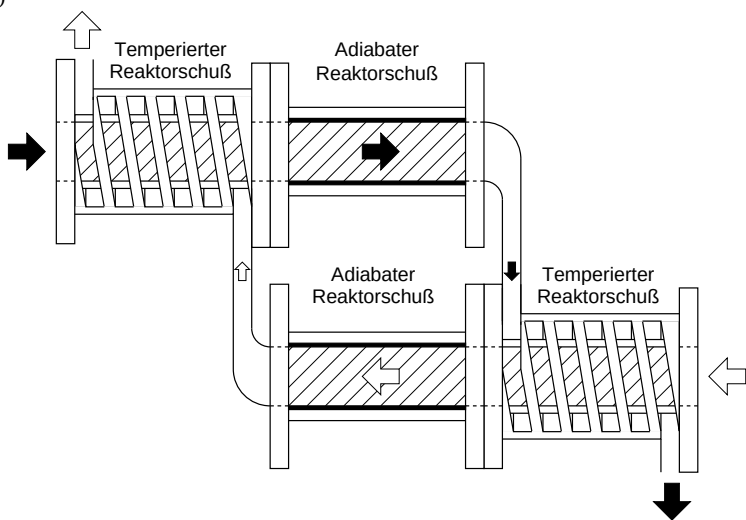


Bild 5.2: Technische Realisierung eines Doppelrohrzirkulationsreaktors mit standardisierten Reaktorbauelementen aus [71]; (a) Wärmetausch im Kreuz-/Gleichstrom; (b) Wärmetausch im Kreuz-/Gegenstrom.

5.1 Quasistationäre Modellierung der Wärmetauscherabschnitte (Doppelrohrzirkulationsreaktor-Modell I)

In Abschnitt 3.4 zeigte sich, daß eine quasistationäre Modellierung des Wärmeübergangs im Wärmetauscher ausreicht, um das qualitative Verhalten des Zirkulationsreaktors richtig wiederzugeben. Daher soll für erste Untersuchungen des Doppelrohrzirkulationsreaktors ein entsprechendes Modell verwendet werden, dessen Struktur auf der Phasenebene in Bild 5.3 dargestellt ist. Ähnlich der Modellvariante IV des Zirkulationsreaktors wird der quasistationäre Wärmeübergang in Verknüpfungselementen beschrieben. Diese verknüpfen sämtliche vorhandenen Speicher, d.h. die Zu- und Abläufe der pseudohomogenen Phasen der beiden Reaktorstränge sowie die Reservoirs der Umgebung miteinander. So sorgt ein Reaktandenstrom hoher Temperatur aus der pseudohomogenen Phase über den Wärmetauscher am Zulauf des Reaktorstranges 1 dafür, daß der pseudohomogenen Phase 1 ein Wärmestrom J_{WT1} zufließt. Die Temperatur am Ablauf der Phase 2 hat zwar Einfluß auf die Größe dieses Wärmestromes, der Wärmetausch hat aber umgekehrt auf die pseudohomogene Phase 2 keine Rückwirkung. Er hat dagegen zur Folge, daß die Reaktanden aus der Phase 2 das Reservoir 2 mit einer niedrigeren Temperatur erreichen, so daß der Enthalpiestrom in das Reservoir 2 durch den Wärmetausch verringert wird. In Bild 5.3 erscheinen die Ströme J_{WT1} und J_{WT2} daher als Wärmeströme aus den Reservoirs 2 bzw. 1 in die Phasen 1 bzw. 2.

Das beschriebene Modell soll zunächst für symmetrische Betriebsbedingungen, d.h. gleiche Volumenströme, gleiche Zulauftemperaturen und gleiche Zulaufzusammensetzungen in beiden Strängen untersucht werden, da dieser Fall den Verhältnissen des einfachen Zirkulationsreaktors am nächsten kommt. In einem weiteren Schritt sollen diese Ergebnisse auf nichtsymmetrische Betriebsbedingungen übertragen werden, wobei in erster Linie die Robustheit der bei symmetrischen Bedingungen gefundenen Lösungen gegenüber unsymmetrischen Störungen interessiert.

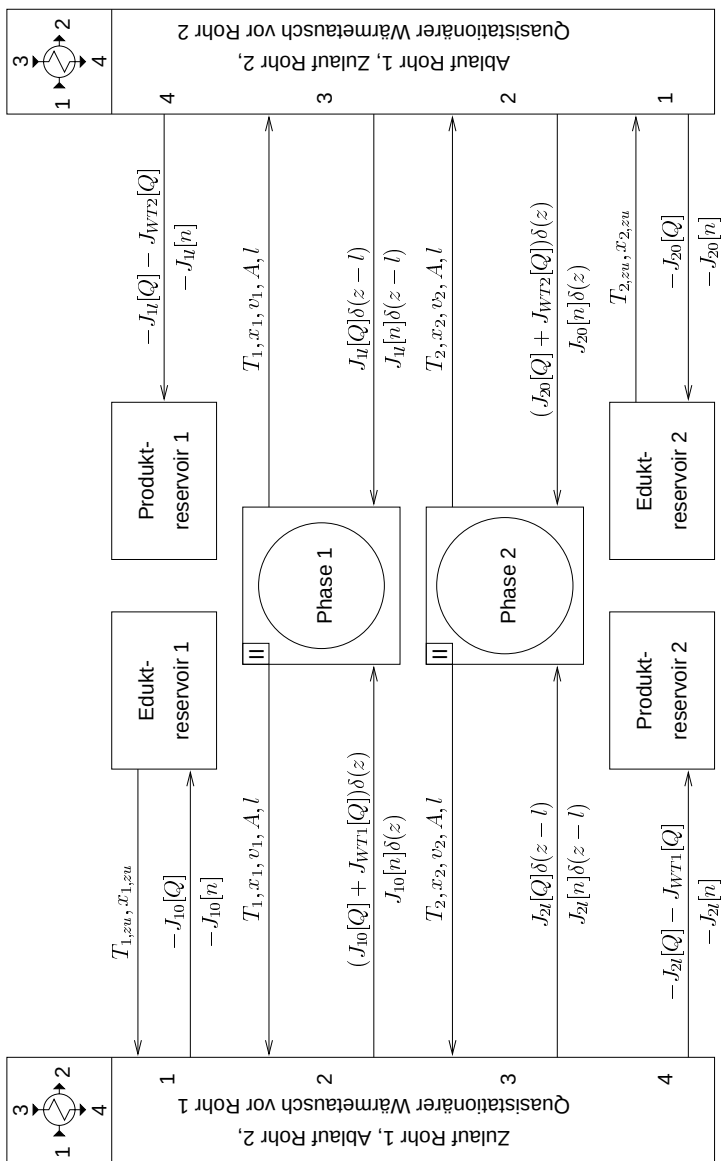


Bild 5.3: Struktur des Doppelrohrzirkulationsreaktor-Modells mit quasistationärem Wärmetausch auf der Phasenebene

5.1.1 Verhalten bei symmetrischen Betriebsbedingungen

Die Betriebsweise des Doppelrohrzirkulationsreaktors mit identischen Bedingungen in beiden Strängen eignet sich besonders gut, um Gemeinsamkeiten und Unterschiede im Verhalten der beiden Reaktortypen herauszuarbeiten. Zunächst ist festzuhalten, daß alle Lösungen des Doppelrohrzirkulationsreaktor-Modells mit identischen Temperatur- und Konzentrationsprofilen in den beiden Strängen gleichzeitig auch Lösungen des entsprechenden Zirkulationsreaktor-Modells sein müssen und umgekehrt. Der Unterschied zwischen Zirkulationsreaktor und Doppelrohrzirkulationsreaktor ist ja lediglich, daß im Zirkulationsreaktor ein Reaktorstrang mit sich selbst im Wärmeaustausch steht, während im Doppelrohrzirkulationsreaktor zwei Stränge miteinander thermisch gekoppelt sind. Dieser Unterschied wirkt sich aber dann nicht mehr aus, wenn die örtlichen Temperatur- und Konzentrationsprofile in beiden Strängen des Doppelrohrzirkulationsreaktors identisch sind. Es stellt sich nun die Frage, ob und unter welchen Bedingungen es im Doppelrohrzirkulationsreaktor im stationären und im periodischen Betrieb noch weitere Lösungen geben kann.

Stationäres Verhalten

Zur Behandlung des stationären Falls reicht es aus, die Zulauftemperaturen $T_{R1,zu}$ und $T_{R2,zu}$ sowie die Ablauftemperaturen $T_{R1,ab} = T_1(l, t)$ und $T_{R2,ab} = T_2(l, t)$ der beiden Reaktionsrohre zu betrachten. Aus den Wärmetauschergleichungen (Abschnitt B.5) ergeben sich die Beziehungen

$$T_{R1,zu} = T_{zu} + K (T_{R2,ab} - T_{zu}) \quad (5.1)$$

$$T_{R2,zu} = T_{zu} + K (T_{R1,ab} - T_{zu}) \quad (5.2)$$

Dabei ist T_{zu} die Zulauftemperatur aus der Umgebung, die nach Voraussetzung in beiden Reservoirs gleich ist. Für die Differenz zwischen Eintritts- und Austrittstemperaturen der beiden adiabaten Rohre gilt außerdem

$$T_{R1,ab} = T_{R1,zu} + X_1 \Delta T_{ad} \quad (5.3)$$

$$T_{R2,ab} = T_{R2,zu} + X_2 \Delta T_{ad} \quad (5.4)$$

Hierbei ist ΔT_{ad} die adiabate Temperaturerhöhung, die aufgrund gleicher Zulaufkonzentrationen in beiden Strängen dieselbe ist. X_1 und X_2 bezeichnen die Umsätze in Rohr 1 und 2, die in nicht unbedingt eindeutiger Weise von den Zulaufbedingungen abhängen.

Aus den Gleichungen (5.1), (5.2), (5.3) und (5.4) ergibt sich zwischen den Rohreintrittstemperaturen die Beziehung

$$T_{R1, zu} - T_{R2, zu} = \underbrace{\frac{1-K}{2-K}}_{> 0, \text{ da } 0 < K < 1} \Delta T_{ad} (X_2 - X_1). \quad (5.5)$$

Im weiteren sind zwei Fälle zu unterscheiden. Der erste Fall ist, daß die beiden Reaktionsrohre für sich betrachtet in Abhängigkeit der Zulauftemperaturen nur eindeutige stationäre Lösungen besitzen. Für große Peclet-Zahlen, also konvektionsdominierte Verhältnisse, ist dies stets erfüllt [35]. Dann sind die Umsätze X_1 und X_2 ebenfalls eindeutige Funktionen, die für die hier betrachtete Reaktion erster Ordnung monoton mit den Rohreintrittstemperaturen wachsen. Daraus folgt unmittelbar, daß (5.5) nur für $T_{R1, zu} = T_{R2, zu}$ erfüllt sein kann, daß also in den beiden Reaktorsträngen nur stationäre Lösungen auftreten können, die auch im einfachen Zirkulationsreaktor existieren.

Der zweite Fall ist, daß bereits die einzelnen Reaktionsrohre in Abhängigkeit der Rohreintrittstemperaturen stationäre Mehrdeutigkeiten aufweisen, was kleine Peclet-Zahlen voraussetzt. Dann kann sich in dem Rohr mit der höheren Eintrittstemperatur durchaus der kleinere Umsatz einstellen, so daß (5.5) auch eine Lösung mit unterschiedlichen Rohreintrittstemperaturen $T_{R1, zu}$ und $T_{R2, zu}$ besitzt und sich im Doppelrohrzirkulationsreaktor stationäre Zustände einstellen, die im Zirkulationsreaktor nicht auftreten können. Für technische Festbettreaktoren erscheint aber die Annahme großer Strömungsgeschwindigkeiten und Peclet-Zahlen realistischer. Im folgenden soll daher nur noch dieser Fall untersucht werden.

Autonom periodisches Verhalten

Wie im vorigen Abschnitt erläutert, können sich bei identischen Zulaufbedingungen im Doppelrohrzirkulationsreaktor die gleichen Lösungen ausbilden, die man auch im einfachen Zirkulationsreaktor findet. Ein Beispiel dafür sind die in Bild 5.4 gezeigten periodischen Oszillationen. In beiden Reaktionsrohren befinden sich Reaktionszonen, die in Strömungsrichtung wandern. Erreicht die Temperaturspitze einer Reaktionszone das Rohrende, zündet sie im anderen Rohr eine neue Reaktionszone. Die Temperatur- und Konzentrationsprofile in beiden Rohren sind zu jedem Zeitpunkt identisch.

Im Unterschied zum Zirkulationsreaktor kann sich im Doppelrohrzirkulationsreaktor aber noch eine zweite, in Bild 5.5 dargestellte Schwingungsform einstellen. Man erhält sie,

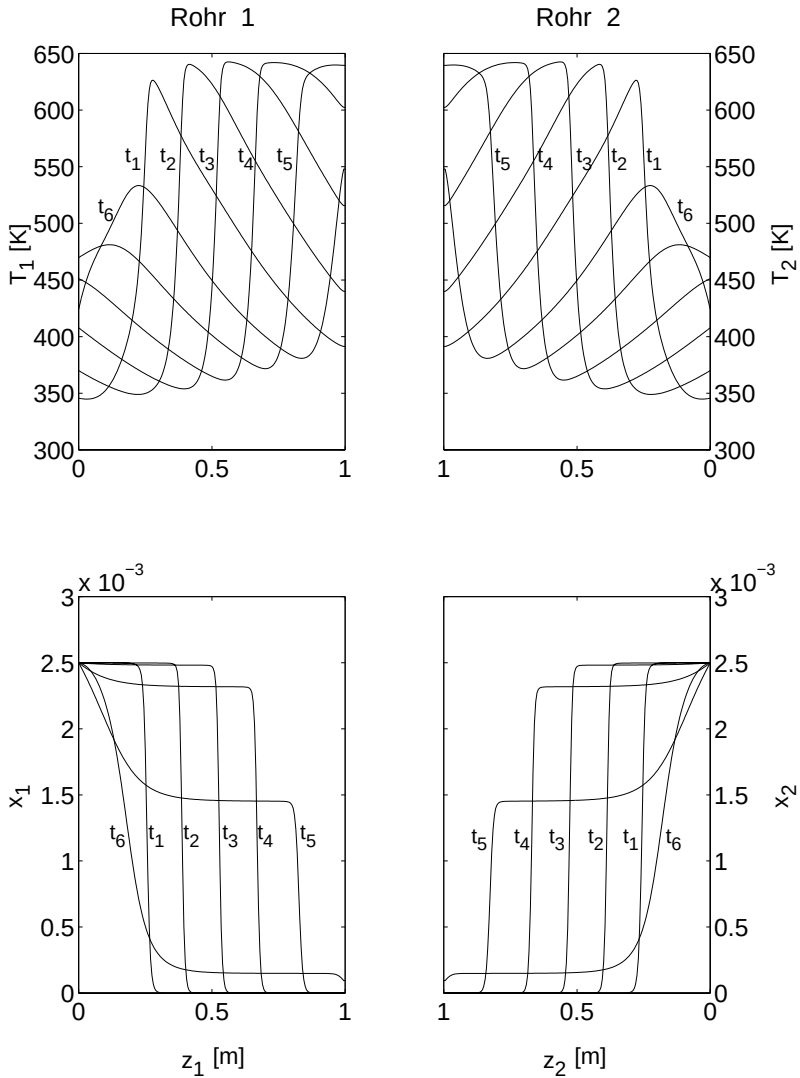


Bild 5.4: Beidseitig gezündete periodische Lösung des Doppelrohrzirkulationsreaktors bei identischen Bedingungen in beiden Reaktorsträngen; $T_{zu} = 300$ K, $x_{zu} = 0.0025$

indem man durch kurzzeitiges Beheizen eines der beiden Reaktorstränge eine wandernde Reaktionszone zündet und anschließend wieder zu identischen Betriebsbedingungen für beide Stränge zurückkehrt. Zu den in Bild 5.5 gezeigten Zeitpunkten befindet sich die gezündete Reaktionszone gerade in Rohr 2. Die Reaktionszone in Rohr 2 wandert zum Rohrende und zündet von dort in Rohr 1 eine neue Zone. In umgekehrter Richtung, von Rohr 1 nach Rohr 2, erfolgt keine Neuzündung, da das Temperaturniveau am Ausgang von Rohr 1 niedrig ist. Daher geht Rohr 2 nach der Zündung einer Reaktionszone in Rohr 1 in den verloschenen Zustand über. In der zweiten Hälfte der Periode kehren sich die Verhältnisse in den beiden Reaktorsträngen gerade um: Die Reaktionszone wandert durch Rohr 1 und zündet vor Verlassen des Reaktors in Rohr 2 eine neue Zone. Offensichtlich kann mit der einseitig gezündeten periodischen Lösung kein Vollumsatz erzielt werden, da sich stets einer der beiden Reaktorstränge im verloschenen Zustand befindet.

Die Existenzbereiche der einseitig und beidseitig gezündeten periodischen Lösungsformen unterscheiden sich für alle hier untersuchten Parameter nur wenig. Exemplarisch ist in Bifurkationsdiagramm 5.6 die Abhängigkeit der periodischen Lösungen von der (in beiden Strängen identischen) Zulufttemperatur abgebildet. Der periodische Ast der beidseitig gezündeten Lösungen entspricht dem des Zirkulationsreaktors und bedarf keiner weiteren Erläuterung. Der Existenzbereich der einseitig gezündeten Schwingungsformen ist zu niedrigen Zulufttemperaturen hin geringfügig weiter ausgedehnt als der Bereich beidseitig gezündeter Lösungen. Das kann damit erklärt werden, daß im einseitig gezündeten Betrieb die Wärme abgebende Reaktionszone die gesamte Neuzündungsphase hindurch vollständig erhalten bleibt, während ihr im beidseitig gezündeten Betrieb durch die neu gebildete Zone allmählich der Brennstoff entzogen wird. Zu höheren Zulufttemperaturen hin wird das Zeitintervall, in der ein Reaktorstrang verloschen ist, immer kürzer. Schließlich verliert der einseitig gezündete periodische Ast seine Stabilität und das System geht in den Zustand beidseitig gezündeter symmetrischer periodischer Lösungen über. Die instabilen Abschnitte des einseitig gezündeten Astes enden schließlich in Hopfbifurkationspunkten auf dem stationären Lösungszweig. Die Periodendauern der einseitig gezündeten Schwingungen sind stets ungefähr doppelt so groß wie die der beidseitig gezündeten, da die einzelne Reaktionszone durch beide Rohre laufen muß, bevor ein Zyklus beendet ist.

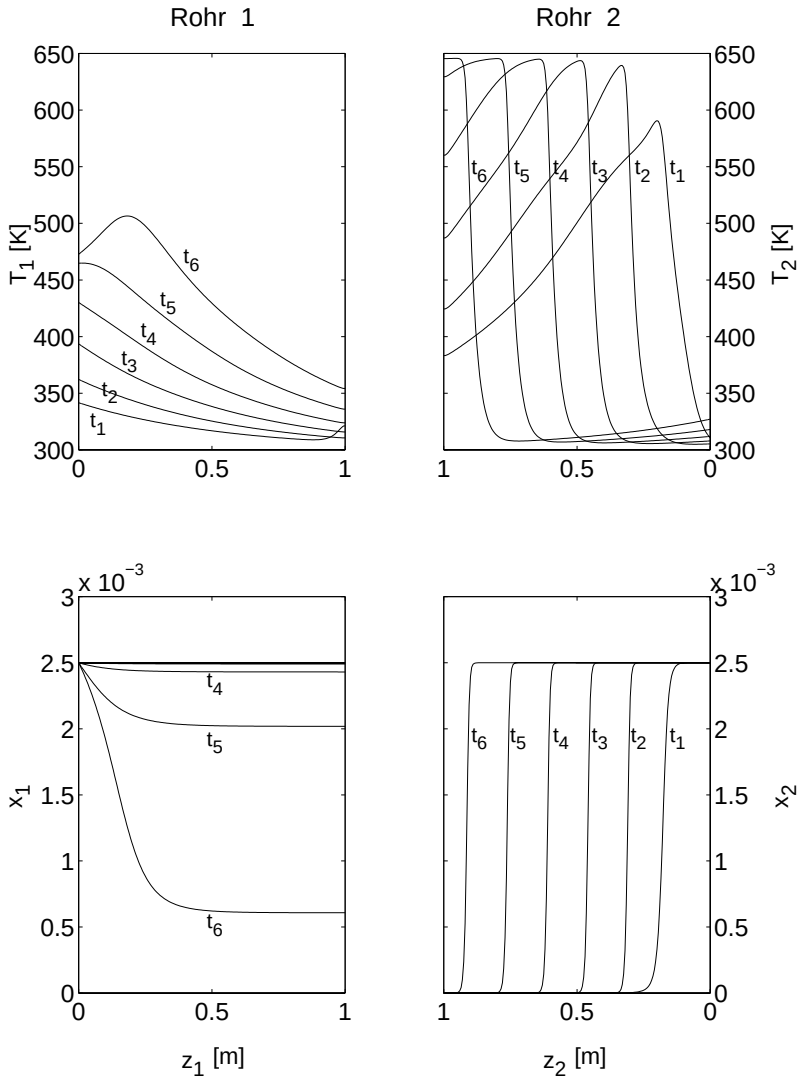


Bild 5.5: Einseitig gezündete periodische Lösung des Doppelrohrzirkulationsreaktors bei identischen Bedingungen in beiden Reaktorsträngen; $T_{zu} = 300$ K, $x_{zu} = 0.0025$

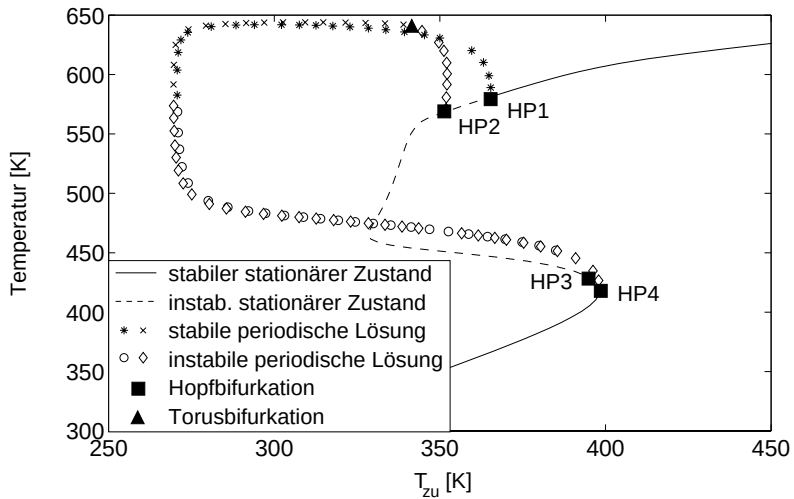
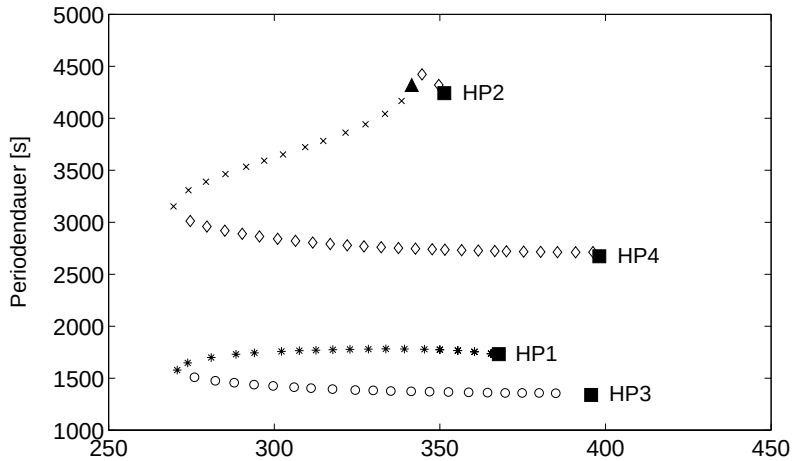


Bild 5.6: Stationäre und periodische Lösungen des Doppelrohrzirkulationsreaktors in Abhängigkeit der Zulauftemperatur ($x_{zu} = 0.0025$); *, o = beidseitig gezündete periodische Lösungen; x, ◇ = einseitig gezündete periodische Lösungen

5.1.2 Einfluß nichtsymmetrischer Betriebsbedingungen

Da der Doppelrohrzirkulationsreaktor zwei getrennte Zuläufe besitzt, besteht die Möglichkeit, unterschiedliche Betriebsbedingungen in beiden Zuläufen einzustellen und damit Freiheitsgrade zu nutzen, die im einfachen Zirkulationsreaktor nicht zur Verfügung stehen. Im folgenden sollen solche nichtsymmetrischen Betriebsbedingungen für den autothermen Fall untersucht werden. Zum einen ist dabei zu klären, wie robust die im symmetrischen Betrieb gefundenen Lösungsformen gegenüber Störungen in einem der beiden Rohre sind. Zum anderen stellt sich die Frage, ob ein asymmetrischer Betrieb technische Vorteile bieten kann, z.B. bezüglich der minimalen für autothermen Betrieb notwendigen Eingangskonzentrationen. Zunächst soll der Fall unterschiedlicher Eingangskonzentrationen in beiden Rohren betrachtet werden. Im Bifurkationsdiagramm 5.7 (a) wird der Zulaufmolanteil von Rohr 2 $x_{2,zu}$ variiert, während der Zulaufmolanteil von Rohr 1 $x_{1,zu}$ konstant gehalten wird. Es ergibt sich ein recht breiter Existenzbereich periodischer Lösungen, so daß beide im symmetrischen Betrieb gefundenen periodischen Lösungsformen als robust gegenüber Schwankungen in einer der Zulaufkonzentrationen angesehen werden können. Wird $x_{2,zu}$ aber zu klein, reicht die in Rohr 2 freiwerdende Reaktionswärme nicht mehr aus, um in Rohr 1 eine neue Zone zu zünden, und der Reaktor erlischt. Umgekehrt führt eine starke Erhöhung von $x_{2,zu}$ dazu, daß die Oszillationen abklingen und das System in einen gezündeten stationären Zustand übergeht. Unterschiedliche Zulaufmolanteile in beiden Rohren haben zur Folge, daß sich die Reaktionszonen mit unterschiedlichen, nicht kommensurablen Wanderungsgeschwindigkeiten durch die Festbetten bewegen. Grundsätzlich ist daher auch denkbar, daß die Variation nur eines Zulaufmolanteils zu aperiodischen oder chaotischen Lösungen führt. Ein solches Verhalten wird bei den hier verwendeten Parametersätzen aber nicht beobachtet. Vielmehr sorgt die periodische Neuzündung für eine Synchronisierung der Fronten und bewirkt, daß der Reaktor die einfach periodischen Lösungen beibehält. Aus technischer Sicht ist dieser Synchronisierungseffekt wünschenswert, da er den sicheren Betrieb des Reaktors erleichtert. Sowohl qualitativ als auch quantitativ ist damit das Verhalten bei Variation von $x_{2,zu}$ dem Verhalten sehr ähnlich, das bei gleichzeitiger Veränderung der Zulaufmolanteile beider Reaktorstränge auftritt (Bild 5.7 (b)). Der Vergleich zwischen Bild 5.7 (a) und Bild 5.7 (b) zeigt zwar, daß im asymmetrischen Betrieb noch periodische Lösungen möglich sind, wenn die Eingangskonzentration eines Reaktorstrangs bereits den Wert unterschreitet, der im symmetrischen Betrieb das erforderliche Minimum für periodische Lösungen darstellt. Allerdings ist die Gesamtmenge an Edukt in beiden Strängen, die für autotherme periodische Oszillationen notwendig ist, im symmetrischen und im asymmetrischen

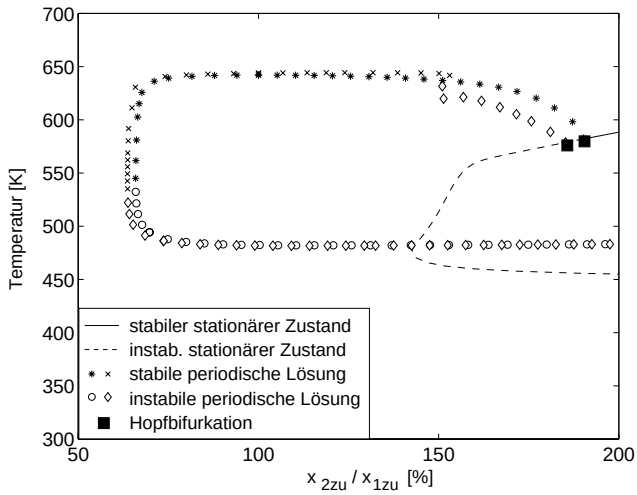
Betrieb nahezu gleich. Der asymmetrische Betrieb bietet lediglich die Möglichkeit, diese Mindestmenge an eingesetztem Edukt in gewissen Grenzen ungleichmäßig auf die beiden Reaktorstränge zu verteilen.

Neben der Fahrweise mit unterschiedlichen Eingangskonzentrationen besteht im autothermen Betrieb des Doppelrohrzirkulationsreaktors die Möglichkeit, die Volumenströme durch die beiden Reaktorstränge zu verändern. Bei gleichzeitiger Veränderung beider Ströme erweisen sich diese nur als schwache Einflußparameter, wie Bild 5.8 (b) zeigt. Dagegen reagiert das System deutlich empfindlicher, wenn nur einer der beiden Volumenströme vergrößert oder verkleinert wird (Bild 5.8 (a)). Der Grund dafür ist, daß sich der Strang mit dem größeren Durchsatz um so schwächer erwärmt, je stärker sich die beiden Ströme unterscheiden. Daher scheitert bei großen Unterschieden in den Volumenströmen die Neuzündung einer Reaktionszone im Strang mit dem größeren Durchsatz. Aus den bereits genannten Gründen ist der Existenzbereich der einseitig gezündeten periodischen Lösungen wieder geringfügig größer als der der beidseitig gezündeten. Anders als bei der Veränderung der Zulaufmolanteile kann ein oszillierender Reaktor durch Variation eines Volumenstromes nicht mehr in einen gezündeten stationären Zustand überführt werden. Die in Bild 5.8 (a) gezeigten periodischen Lösungsäste enden daher nicht mehr in Hopfbifurkationspunkten, sondern bilden isolierte Lösungsäste.

5.2 Dynamische Modellierung des Wärmeübergangs in den Wärmetauscherabschnitten (Doppelrohrzirkulationsreaktor-Modell II)

Das bisher verwendete Modell des Doppelrohrzirkulationsreaktors läßt nur grobe Aussagen über den Einfluß der Bauart der Wärmetauscher zu. Um erfassen zu können, inwieweit sich etwa durch Gleich- oder Gegenstromwärmetausch Unterschiede ergeben oder wie sich eine Längenänderung des adiabaten Reaktormittelstücks auswirkt, soll nun zu einem etwas genaueren Modell übergegangen werden, das in seinem Detaillierungsgrad der Modellvariante III des Zirkulationsreaktors entspricht. Die Eigenschaften beider Wärmetauscher sind in diesem Modell in einem Verknüpfungselement zusammengefaßt, das die pseudohomogenen Phasen der beiden Reaktorstränge miteinander verkoppelt (Bild 5.9). Da sowohl die Eingänge als auch die Ausgangsströme des Verknüpfungselements örtlich verteilte Größen sind, eignet sich die Struktur zur Beschreibung von Gleich- und Ge-

(a)



(b)

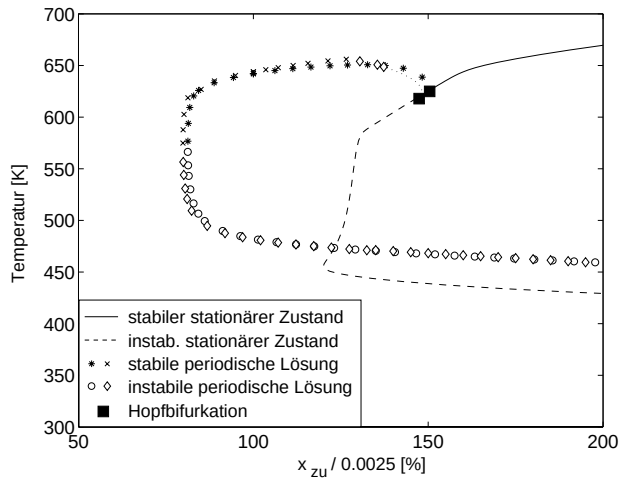
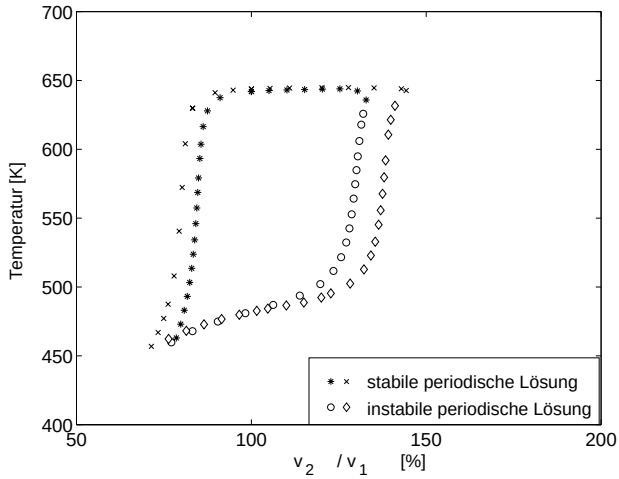


Bild 5.7: Stationäre und periodische Lösungen des Doppelrohrzirkulationsreaktors in Abhängigkeit der Zulaufmolanteile; (a) Veränderung von $x_{2,zu}$ bei konstantem $x_{1,xu} = 0.0025$; (b) gleichzeitige Veränderung beider Zulaufmolanteile

(a)



(b)

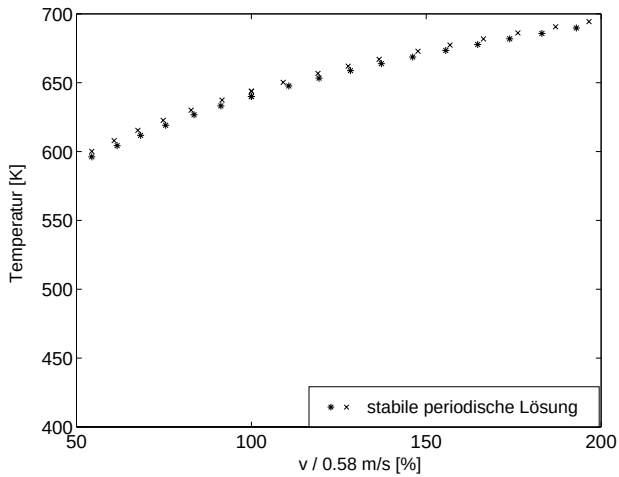


Bild 5.8: Stationäre und periodische Lösungen des Doppelrohrzirkulationsreaktors in Abhängigkeit der Strömungsgeschwindigkeiten v_1 und v_2 durch beide Rohre ($x_{zu} = 0.0025$, $T_{zu} = 300 \text{ K}$; (a) Veränderung von v_2 bei konstantem $v_1 = 0.58 \text{ m/s}$; (b) gleichzeitige Veränderung beider Strömungsgeschwindigkeiten

genstromwärmetausch gleichermaßen. Die Längenänderungen des adiabaten Mittelstücks können dadurch erfaßt werden, daß die Wärmeströme aus dem Verknüpfungselement auf einem gewissen Ortsabschnitt auf Null gesetzt werden. Zunächst soll ein Doppelrohrzirkulationsreaktor mit Gleichstromwärmetauschern variabler Länge untersucht werden. Die Gesamtlänge, auf der der Wärmetausch stattfindet, wird mit l_{WT} bezeichnet, jeder der beiden Wärmetauscher hat die Länge $l_{WT}/2$. Eine Verkürzung bzw. Verlängerung der Wärmetauscherzonen hat bei konstanter Wärmübergangszahl natürlich eine Verminderung bzw. Intensivierung des Wärmetauschs zur Folge. Um diesen Einfluß auszuschalten und die Auswirkung der Geometrieänderung möglichst isoliert erfassen zu können, wird im folgenden das Produkt $\overline{\alpha}_W l_{WT}$ (und damit die dimensionslose quasistationäre Temperaturänderung) konstant gehalten. In Bild 5.10 sind die Existenzbereiche periodischer und stationärer Lösungen in Abhängigkeit der Zulauftemperatur und der Gesamtlänge der Wärmetauscherabschnitte dargestellt. Die Zulaufbedingungen sind in beiden Rohren die gleichen. Man erkennt, daß eine Verlängerung der Wärmetauscher (bei entsprechender Verkleinerung des Wärmedurchgangskoeffizienten) das qualitative Verhalten des Doppelrohrzirkulationsreaktors nur wenig ändert. Sowohl die beidseitig gezündeten als auch die einseitig gezündeten Lösungsformen bleiben selbst dann erhalten, wenn sich der Wärmetausch über die gesamte Länge des Reaktors erstreckt. Eine Anordnung, die Gleichstromwärmetausch auf der gesamten Länge des Reaktors realisiert, ist in Bild 5.11 (a) skizziert. Beide Reaktorstränge haben eine Ringform mit eng beieinander stehenden Rohrenden, wobei die Zu- und Abläufe des einen Rohres gegenüber denen des anderen Rohres um 180° versetzt sind. Bild 5.11 (b) zeigt ein Beispiel für eine beidseitig gezündete periodische Lösung. Die Betriebsbedingungen und die sich einstellenden Profile in beiden Rohren sind völlig identisch. Zum Zeitpunkt t_1 bewegt sich eine Reaktionszone in Rohr 1 gerade durch das hintere Drittel des Rohres (mit einem Temperaturmaximum bei ca. 0.8 m). Eine identische Zone befindet sich in Rohr 2, gegenüber der Zone in Rohr 1 gerade um 180° verschoben (mit einem Temperaturmaximum bei ca. 0.3 m). Die beiden Zonen heizen das Fluid im jeweils anderen Rohr auf und zünden dort neue Zonen. Zum Zeitpunkt t_2 entstehen zwei neue Zonen (in Rohr 1 bei ca. 0.4 m und in Rohr 2 bei ca. 0.9 m). Zum Zeitpunkt t_3 sind die neuen Reaktionszonen voll ausgebildet und die durch die alten Zonen erzeugten Temperaturspitzen sind weitgehend zu den Reaktorenden hinausgewandert.

Der Einfluß der Länge der Wärmetauscherabschnitte ist deutlich stärker, wenn der Wärmetausch im Gegenstrom statt im Gleichstrom erfolgt (Bild 5.12). Der Gegenstromwärmetausch eignet sich weniger für das Ausbilden periodischer Lösungen, da die

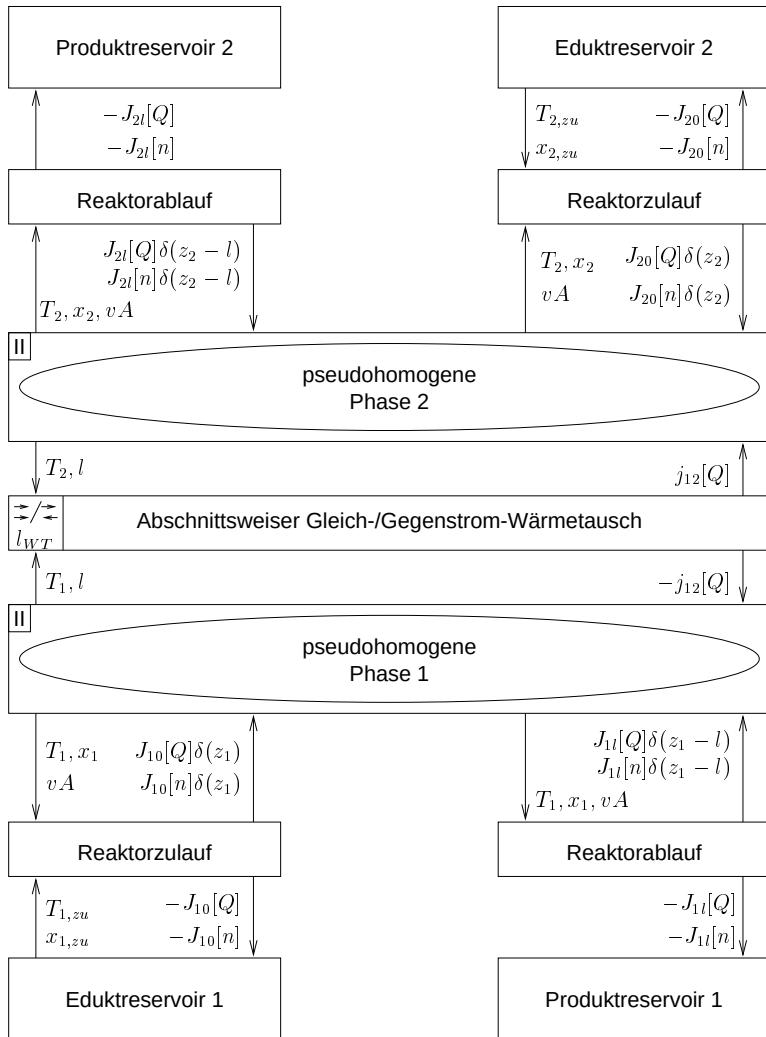


Bild 5.9: Struktur des Doppelrohrzirkulationsreaktor-Modells mit dynamischem Wärme-tausch auf der Phasenebene

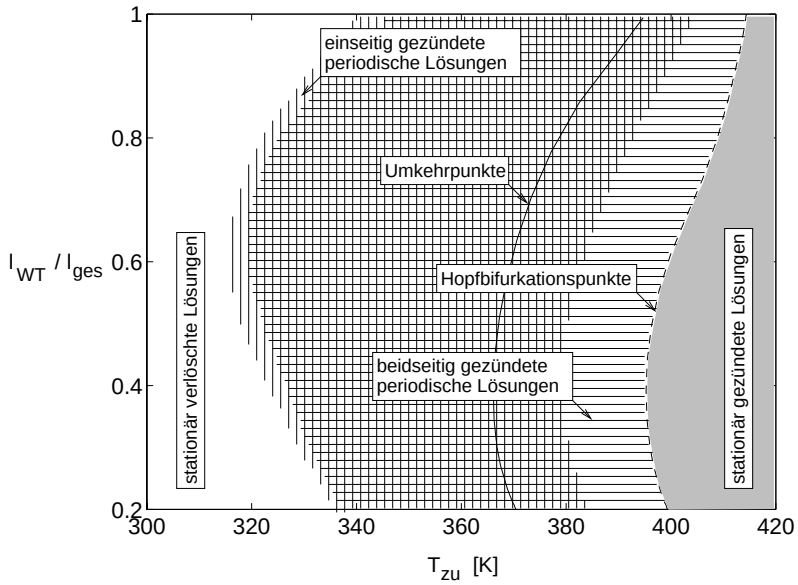


Bild 5.10: Doppelrohrzirkulationsreaktor mit Gleichstromwärmetauschern. Existenzbereiche stabiler periodischer und stationärer Lösungen in Abhängigkeit der Zulauftemperatur und des Verhältnisses der Wärmetauscherlänge zur Reaktorlänge ($x_{zu} = 0.0025$)

Wärmerückkopplung in diesem Fall der Wanderungsbewegung der Fronten entgegenwirkt. Dennoch sind bei ausreichender Länge des adiabaten Teils auch hier durchaus periodische Lösungen möglich. Bei Verlängerung der Wärmetauscherabschnitte wird der Existenzbereich periodischer Lösungen jedoch deutlich kleiner. Die periodischen Lösungen verschwinden bei den hier gewählten Parametern schließlich ganz, wenn die Wärmetauscherlänge mehr als etwa zwei Drittel der Gesamtlänge des Reaktors ausmacht.

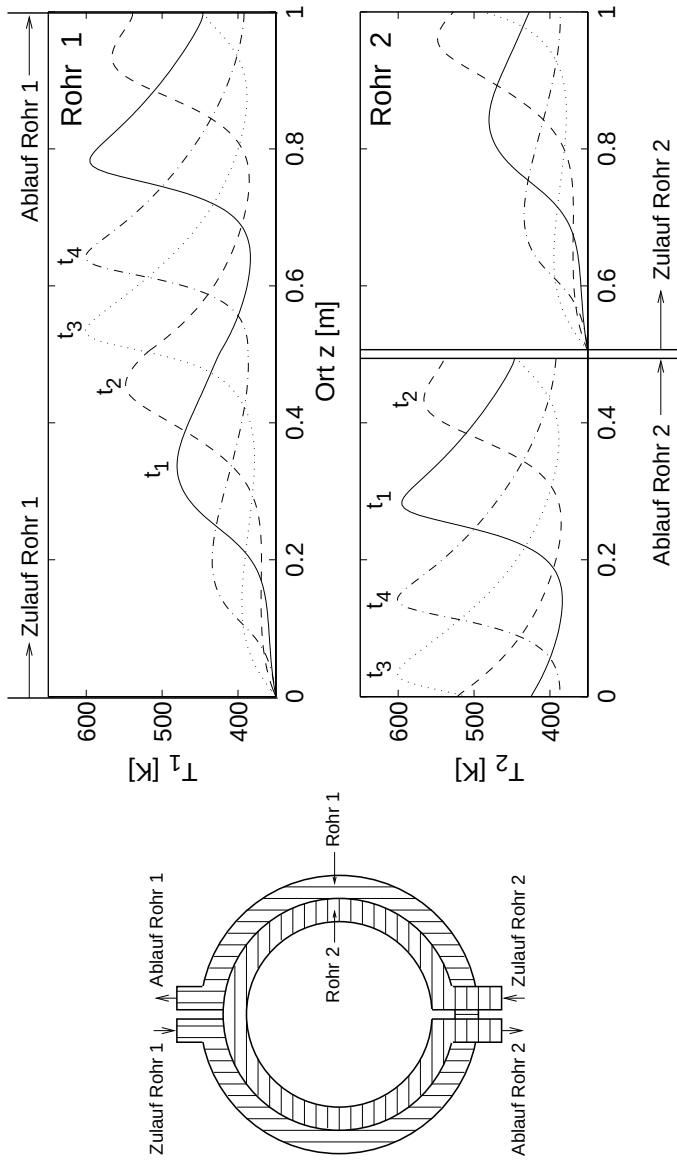


Bild 5.11: Doppelrohrzirkulationsreaktor mit Gleichstromwärmetausch auf der gesamten Länge; Reaktorschema und Temperaturprofile einer beidseitig gezündeten periodischen Lösung ($T_{zu} = 350\text{K}$, $x_{zu} = 0.0025$).

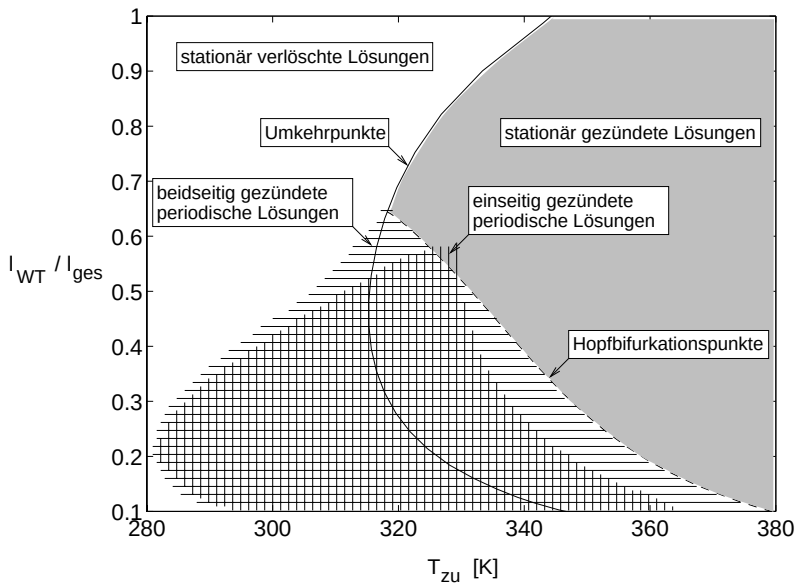


Bild 5.12: Doppelrohrzirkulationsreaktor mit Gegenstromwärmetauscher. Existenzbereiche stabiler periodischer und stationärer Lösungen in Abhängigkeit der Zulauftemperatur und des Verhältnisses der Wärmetauscherlänge zur Reaktorlänge ($x_{zu} = 0.0025$)

5.3 Zusammenfassung

Die als Doppelrohrzirkulationsreaktor bezeichnete Anordnung aus zwei thermisch gekoppelten Reaktionsrohren bietet gegenüber dem einfachen Zirkulationsreaktor zusätzliche Freiheitsgrade hinsichtlich der Prozeßführung und Prozeßgestaltung. Ein einfaches Modell der Anordnung mit stark idealisierten Wärmetauschern zeigt bei symmetrischen Betriebsbedingungen in beiden Rohren zwei Grundtypen periodischer Oszillationen. Der eine Typ ist durch jeweils eine wandernde Front in beiden Rohren charakterisiert und gleicht in seinen Temperatur- und Konzentrationsprofilen den periodischen Lösungen im einfachen Zirkulationsreaktor. Den zweiten Typ, der nur im Doppelrohrzirkulationsreaktor auftreten kann, kennzeichnet ein abwechselndes Zünden und Verlöschen der beiden

Festbetten. Die Existenzbereiche der beiden Lösungsformen unterscheiden sich nur wenig, wobei die einseitig gezündete Lösung über für die periodische Neuzündung etwas günstigere Eigenschaften verfügt und daher für kleine Eingangskonzentrationen und -temperaturen etwas später ihre Stabilität verliert.

Ein detaillierteres Modell gestattet eine genauere Untersuchung des Einflusses der Wärmetauscher. Es zeigt sich, daß sich bei Gleichstromwärmetausch qualitativ das gleiche Verhalten wie im einfacheren Modell ergibt, und zwar unabhängig von der Länge der Wärmetauscherabschnitte. Bei Gegenstromwärmetausch werden ebenfalls beide Lösungsformen gefunden, die Abhängigkeit von der Wärmetauscherlänge ist aber deutlich stärker.

Kapitel 6

Zusammenfassung

Das Prinzip der zirkulierenden Reaktionszonen bietet die Chance, die Vorteile einer periodischen Betriebsführung zu nutzen, ohne den erhöhten Prozeßführungsaufwand in Kauf nehmen zu müssen, den eine erzwungen periodische Fahrweise mit sich bringt. In der Vergangenheit konnte die technische Anwendbarkeit der zirkulierenden Reaktionszonen am Beispiel der Abgasreinigung nachgewiesen werden. Für eine Übertragung des Prinzips auf eine möglichst große Klasse neuer Anwendungen ist es wesentlich, die Freiheitsgrade sowohl hinsichtlich der Prozeßführung als auch hinsichtlich der Prozeßgestaltung zu identifizieren, die die Betriebsweise der zirkulierenden Reaktionszonen bietet. Die vorliegende Arbeit soll dazu einen Beitrag leisten. Sie kann in die Bereiche Modellierung, Prozeßführung und Prozeßgestaltung gegliedert werden.

Das Hauptziel im Bereich der Modellierung liegt in der Erfassung und reduzierten Beschreibung der grundlegenden Mechanismen, die für das Zustandekommen zirkulierender Reaktionszonen maßgeblich sind. Zunächst wird dabei der Einfluß der thermischen Rückkopplung ausgeblendet. Auf Basis der Theorie formstabiler Wellenfronten in katalytischen Festbetten gelingt es, ein Näherungsmodell niedriger Ordnung herzuleiten, das wandernde Reaktionszonen auch in stark gestörter Umgebung zuverlässig beschreiben kann. In einem zweiten Schritt wird die thermische Rückkopplung in die Untersuchungen miteinbezogen und mit unterschiedlichen Detaillierungsgraden modelliert. Es entsteht eine modular aufgebaute Familie von Zirkulationsreaktor-Modellen, deren nichtlineare Eigenschaften mit Hilfe der numerischen Bifurkationsanalyse charakterisiert und verglichen werden können. Die dafür notwendigen numerischen Werkzeuge zur Fortsetzung periodischer Lösungen wurden dazu an die Anforderungen verfahrenstechnischer Modelle angepaßt und in den Anlagensimulator DIVA eingebunden. Es zeigt

sich, daß ein sehr einfaches pseudohomogenes Modell mit quasistationärer Beschreibung der Wärmerückführung ausreicht, um qualitative Untersuchungen des Reaktorverhaltens durchzuführen. Gleichzeitig macht dieses Modell deutlich, daß das Funktionsprinzip des Zirkulationsreaktors nicht auf einen Gleichstromwärmetauscher angewiesen ist, sondern daß auch andere Wärmetauscherbauarten zum Einsatz kommen können. Der Vergleich verschieden detaillierter Modelle des Zirkulationsreaktors bildet die Grundlage für sich anschließende Untersuchungen zur Prozeßführung und Prozeßgestaltung und rechtfertigt dort den Einsatz verhältnismäßig einfacher Modellvarianten.

Aus dem Bereich der Prozeßführung des Zirkulationsreaktors wird das Problem der Beherrschung gekoppelter Reaktionsfronten herausgegriffen. Dieses Problem ergibt sich bei der parallelen Durchführung mehrerer Reaktionsschritte im Zirkulationsreaktor, etwa bei der Oxidation von Stoffgemischen. Als einfaches Beispiel werden zwei Reaktionen erster Ordnung betrachtet. Je nach Wahl der kinetischen Parameter laufen entweder beide Reaktionen in einer wandernden Front ab und verhalten sich nach außen wie ein Reaktionsschritt, oder es erfolgt eine Auftrennung in zwei Fronten, die sich mit unterschiedlichen Geschwindigkeiten durch den Reaktor bewegen. Im zweiten Fall können sich zwei Typen periodischer Lösungen ergeben, die durch eine oder zwei gezündete Reaktionsfronten gekennzeichnet sind. Darüberhinaus zeigen die Untersuchungen, daß der autonom periodische Betrieb des Zirkulationsreaktors auch zur Verifizierung kinetischer Strukturannahmen genutzt werden kann. So zeigt sich, daß experimentelle Ergebnisse für die Oxidation von Ethen-/Chlormethangemischen erst erklärt werden können, wenn in den Kinetikansatz auch Adsorptionseffekte eingehen.

Im Bereich der Prozeßgestaltung wird ein neues allgemeineres Apparateschema zur technischen Realisierung zirkulierender Reaktionszonen eingeführt. Das neue Schema besteht aus zwei stofflich getrennten Reaktorsträngen, die miteinander im Wärmeaustausch stehen, und bietet gegenüber dem Zirkulationsreaktor zusätzliche Gestaltungsmöglichkeiten. Die neue Anordnung kann in zwei unterschiedlichen stabilen periodischen Modi betrieben werden. Der erste Modus ist durch wandernde Reaktionszonen in beiden Rohren gekennzeichnet und führt zu Temperatur- und Konzentrationsprofilen, wie sie auch im Zirkulationsreaktor auftreten. Im zweiten Modus ist abwechselnd einer der beiden Stränge gezündet und der andere verlöscht. Beide periodische Lösungsformen erweisen sich als robust gegenüber asymmetrischen Betriebsbedingungen, Variationen der geometrischen Abmessungen und der Art der Wärmeübertragung in den Wärmetauschern.

Anhang A

Numerische Methoden zur Bifurkations- und Stabilitätsanalyse periodischer Lösungen

Die Untersuchung nichtlinearer Phänomene im Zirkulationsreaktor erfordert effiziente numerische Methoden zur Berechnung periodischer Lösungen. Fortsetzungsverfahren in Verbindung mit Methoden der Bifurkations- und Stabilitätsanalyse erweisen sich hier in zweierlei Hinsicht als geeignet. Zum einen erlaubt die stationäre Bifurkationsanalyse das Auffinden von Hopfbifurkationspunkten bei Variation eines Modellparameters und das Fortsetzen dieser Hopfbifurkationspunkte in zwei Parametern. Damit sind Aussagen über die Grenze des Existenzbereichs periodischer Lösungen im Zirkulationsreaktor möglich [46]. Zum anderen können die eigentlichen periodischen Lösungsäste durch periodische Fortsetzung direkt berechnet werden. Im folgenden sollen die Fortsetzungsverfahren für Hopfbifurkationspunkte und für periodische Lösungen kurz vorgestellt werden, die im Rahmen dieser Arbeit in die Simulationsumgebung DIVA [50, 69] eingebunden wurden. Die in DIVA implementierten Methoden können auf linear implizite Differential-Algebra-Systeme mit differentielltem Index eins der Form

$$B(x, p)\dot{x} = f(x, p), \quad x \in \mathbb{R}^n, p \in \mathbb{R}^p \quad (\text{A.1})$$

angewandt werden, wobei x den Zustandsvektor und p den Parametervektor repräsentiert. Örtlich verteilte Modelle wie die des Zirkulationsreaktors müssen vor der numerischen Lösung mit Hilfe einer Ortsdiskretisierung auf obige Form gebracht werden (Method

of Lines). Typischerweise handelt es sich bei den resultierenden Modellen verfahrenstechnischer Anlagen um Differential-Algebra-Systeme hoher Ordnung, die dünnbesetzte Jacobimatrizen ohne spezielle Struktureigenschaften besitzen [46]. Die hier eingesetzten numerischen Verfahren sind an diese Eigenschaften angepaßt. Durch die Implementierung von Fortsetzungsverfahren in DIVA ist ein integriertes Werkzeug entstanden, das mit einer einzigen Modellformulierung dynamische und stationäre Simulation, dynamische Optimierung sowie Bifurkationsanalysen erlaubt [63]. Im Unterschied dazu sind Standardprogrammsysteme zur Bifurkationsanalyse, wie sie etwa in [83] beschrieben werden, in der Regel auf Systeme gewöhnlicher Differentialgleichungen niedriger Ordnung ausgelegt und eignen sich daher weniger zur Analyse verfahrenstechnischer Prozesse. Darüberhinaus beschränken sich klassische Programmpakete wie AUTO [18], CONT [88], HOMPACK [103], PITCON [83] oder BIFPACK [92] auf Methoden zur nichtlinearen Analyse und bieten keine vollständige Simulationsumgebung.

Einen Überblick über die Methoden zur nichtlinearen Analyse in DIVA geben Bild A.1 und Tabelle A.1, wobei die dort verwendete Notation im weiteren erläutert wird. Zentrale Elemente der numerischen Bifurkationsanalyse sind ein Prädiktor-Korrektor-Algorithmus als Fortsetzungsverfahren sowie ein Eigenwertmonitor, die beide in [45, 46] im Detail beschrieben sind. Der Prädiktor-Korrektor-Algorithmus dient allgemein der Berechnung der Lösungskurve des unterbestimmten Gleichungssystems

$$\mathbf{0} = \mathbf{g}(\mathbf{y}), \quad \mathbf{g} \in \mathbb{R}^m, \mathbf{y} \in \mathbb{R}^{m+1}. \quad (\text{A.2})$$

Die rechte Seite $\mathbf{g}$ variiert mit der zu bearbeitenden Fortsetzungsaufgabe und wird in DIVA automatisch generiert. Im einfachsten Fall, der Berechnung stationärer Lösungen in Abhängigkeit eines Modellparameters ist $\mathbf{g}$ mit dem Rechte-Seite-Vektor $\mathbf{f}$ aus (A.1) identisch, und der Vektor der Unbekannten $\mathbf{y}$ setzt sich aus dem Zustandsvektor $\mathbf{x}$ und dem Fortsetzungsparameter $\lambda \in \mathbf{p}$ zusammen. Die Fortsetzung von Umkehrpunkten und Hopfbifurkationspunkten in zwei Parametern sowie die einparametrische Fortsetzung periodischer Lösungen erfordern die Formulierung erweiterter Gleichungssysteme, die sich aber ebenfalls in der generischen Form (A.2) darstellen lassen und deshalb mit dem Prädiktor-Korrektor-Algorithmus gelöst werden können. Zur Berechnung von Umkehrpunkten in zwei Parametern sei auf [45] verwiesen. Auf die Fortsetzung von Hopfbifurkationspunkten und periodischen Lösungen soll in den nächsten beiden Abschnitten näher eingegangen werden.

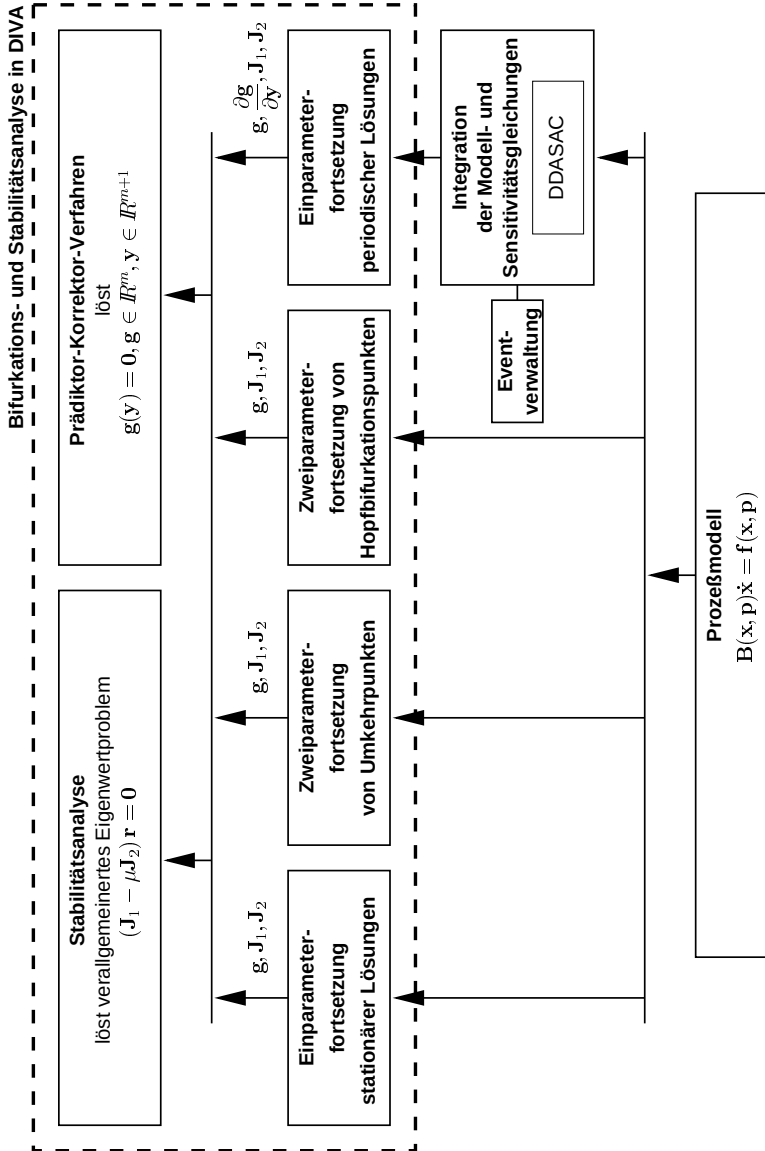


Bild A.1: Methoden zur Bifurkations- und Stabilitätsanalyse in DIVA

Tabelle A.1: Gleichungssysteme der Fortsetzungsverfahren in DIVA

Einparameter- fortsetzung stationärer Lösungen	Zweiparameter- fortsetzung von Umkehrpunkten	Zweiparameter- fortsetzung von Hopfpunkten	Einparameter- fortsetzung periodischer Lösungen
$m = n$ $\mathbf{y} = (\mathbf{x}, \lambda)$ $\mathbf{g} = \mathbf{f}$ $\mathbf{J}_1 = \frac{\partial \mathbf{f}}{\partial \mathbf{x}}$ $\mathbf{J}_2 = \mathbf{B}$	$m = 2n + 1$ $\mathbf{y} = (\mathbf{x}, \mathbf{v}, \lambda_1, \lambda_2)$ $\mathbf{g} = \begin{pmatrix} \mathbf{f} \\ -\frac{\partial \mathbf{f}}{\partial \mathbf{x}} \mathbf{v} \\ \mathbf{v}^T \mathbf{v} - 1 \end{pmatrix}$ $\mathbf{J}_1 = \frac{\partial \mathbf{f}}{\partial \mathbf{x}}$ $\mathbf{J}_2 = \mathbf{B}$	$m = 3n + 2$ $\mathbf{y} = (\mathbf{x}, \mathbf{u}, \mathbf{v}, \omega, \lambda_1, \lambda_2)$ $\mathbf{g} = \begin{pmatrix} \mathbf{f} \\ \omega \mathbf{B} \mathbf{u} - \frac{\partial \mathbf{f}}{\partial \mathbf{x}} \mathbf{v} \\ \omega \mathbf{B} \mathbf{v} + \frac{\partial \mathbf{f}}{\partial \mathbf{x}} \mathbf{u} \\ \mathbf{u}^T \mathbf{u} + \mathbf{v}^T \mathbf{v} - 1 \\ \mathbf{u}^T \mathbf{v} \end{pmatrix}$ $\mathbf{J}_1 = \frac{\partial \mathbf{f}}{\partial \mathbf{x}}$ $\mathbf{J}_2 = \mathbf{B}$	$m = n_D + 1$ $\mathbf{y} = (\mathbf{x}_D(0), T, \lambda)$ $\mathbf{g} = \begin{pmatrix} \mathbf{x}_D(T) - \mathbf{x}_D(0) \\ \mathbf{x}_{D,j}(0) - \mathbf{x}_{D,0,j}^* \end{pmatrix}$ $\mathbf{J}_1 = \frac{\partial \mathbf{x}_D(t)}{\partial \mathbf{x}_D(0)} \Big _{t=T}$ $\mathbf{J}_2 = \mathbf{I}$

Mit Hilfe des Fortsetzungsverfahrens lassen sich stabile und instabile Lösungen gleichermaßen berechnen. Eine Stabilitätsaussage läßt sich erst durch eine Eigenwertanalyse treffen, die dem Korrektorschritt des Fortsetzungsverfahrens nachgeschaltet ist. Der Eigenwertmonitor bestimmt dazu die dominierenden Eigenwerte μ und die zugehörigen Eigenvektoren $\mathbf{r}$ des verallgemeinerten Eigenwertproblems

$$(\mathbf{J}_1 - \mu \mathbf{J}_2) \mathbf{r} = \mathbf{0}. \quad (\text{A.3})$$

Zur Stabilitätsanalyse stationärer Lösungen des Differential-Algebra-Systems (A.1) ist für $\mathbf{J}_1$ die Jacobimatrix der rechten Seite $\partial \mathbf{f} / \partial \mathbf{x}$ einzusetzen und für $\mathbf{J}_2$ die Linke-Seite-Matrix $\mathbf{B}$ [45]. Wie später erläutert wird, sind für die Stabilität periodischer Lösungen die sogenannten Floquetmultiplikatoren maßgeblich, die ebenfalls aus einem Eigenwertproblem der Form (A.3) bestimmt werden können.

A.1 Berechnung von Hopfbifurkationspunkten

A.1.1 Einige Eigenschaften von Hopfbifurkationspunkten

Unter Hopfbifurkationspunkten versteht man Punkte im Parameterraum, an denen stationäre und periodische Lösungen zusammenfallen [33, 37, 91]. Verändert man den Wert eines Modellparameters λ kontinuierlich, markiert ein Hopfbifurkationspunkt das Entstehen oder Verschwinden eines periodischen Lösungsastes. Notwendige Bedingung für die Hopfbifurkation eines Differential-Algebra-Systems der Form (A.1) ist, daß ein konjugiert komplexes Eigenwertpaar die imaginäre Achse überschreitet, so daß die Eigenwertaufgabe (A.3) für den kritischen Parameterwert λ_C eine rein komplexe Lösung

$$\mu_C = \pm j\omega \quad (\text{A.4})$$

besitzt [46]. Ein Zweig stabiler stationärer Lösungen verliert deshalb an einem Hopfbifurkationspunkt stets seine Stabilität. Treten in unmittelbarer Umgebung der Hopfbifurkation periodische Lösungen für Parameterwerte auf, bei denen die stationären Lösungen instabil sind, spricht man von einer *superkritischen Hopfbifurkation*. Diesen Fall zeigt Bild A.2 (a). Die periodischen Lösungen sind in der Abbildung wie allgemein üblich durch das Maximum der Zustandsnorm auf dem periodischen Ast repräsentiert. Die periodischen Lösungen in unmittelbarer Umgebung eines superkritischen Hopfbifurkationspunktes sind stabil und besitzen kleine Amplituden („weicher Schwingungseinsatz“). Zweigt der periodische Lösungsast dagegen in Richtung der stabilen stationären Lösungen ab und ist selbst instabil, wird die Hopfbifurkation als *subkritisch* bezeichnet. Häufig kehrt der instabile periodische Lösungsast in einiger Entfernung seine Richtung um und wird stabil, wie in Bild A.2 (b) dargestellt. Dann treten auf beiden Seiten der Hopfbifurkation stabile Oszillationen auf, und ein Überschreiten des Bifurkationspunktes in Richtung instabiler stationärer Lösungen führt zu einem plötzlichen Auftreten periodischer Lösungen mit großen Amplituden („harter Schwingungseinsatz“).

A.1.2 Numerische Berechnung von Hopfbifurkationen bei einem freien Modellparameter

Die stationären Modellgleichungen (A.1) und die notwendige Bedingung der Hopfbifurkation (A.4) bilden ein System aus $n + 1$ Gleichungen, aus dem neben den n Elementen

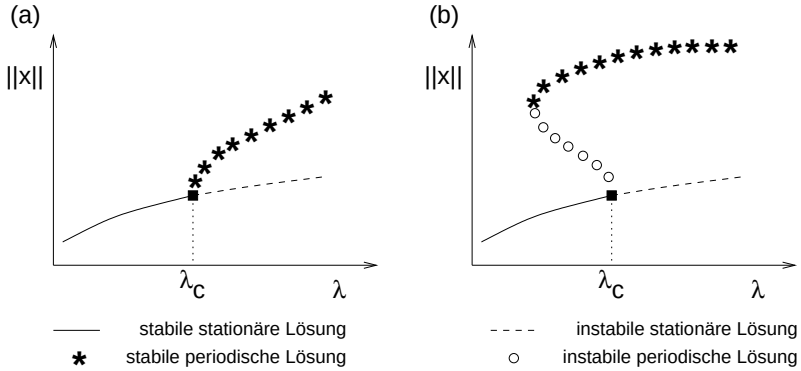


Bild A.2: Bifurkationsdiagramme der Hopfbifurkation; (a) superkritische Hopfbifurkation; (b) subkritische Hopfbifurkation; λ = Fortsetzungsparameter; $\|\mathbf{x}\|$ = Norm des Zustandsvektors.

des Zustandsvektors $\mathbf{x}$ noch ein freier Modellparameter λ_1 bestimmt werden kann. In DIVA wird dieses Gleichungssystem zur Detektierung von Hopfbifurkationen während der Einparameterfortsetzung stationärer Lösungen verwendet. Nach jedem Korrektorschritt wird überprüft, ob ein konjugiert komplexes Eigenwertpaar die imaginäre Achse überschritten hat. Ist dies der Fall, wird der letzte Schritt verworfen, und es wird der Wert des Parameters λ_1 bestimmt, an dem die Realteile des kritischen Eigenwertpaares gerade verschwinden. Dazu wird mit Hilfe der Regula Falsi [98] eine neue Schrittweite für den Prädiktorschritt gewählt, so daß nach dem nächsten Korrektorschritt die Realteile des kritischen Eigenwertpaares möglichst nahe bei Null liegen. Auf diese Weise können die Lage einer Hopfbifurkation, der stationäre Zustand am Bifurkationspunkt sowie die kritische Eigenfrequenz bis zu einer vorgegebenen Genauigkeit ausiteriert werden.

A.1.3 Numerische Berechnung von Hopfbifurkationen bei zwei freien Modellparametern

Variiert man nicht nur einen, sondern zwei Modellparameter λ_1 , λ_2 , bilden die Modellgleichungen zusammen mit der notwendigen Bedingung für die Hopfbifurkation wieder ein unterbestimmtes Gleichungssystem der Form (A.2) für die $n + 2$ Unbekannten $\mathbf{x}$, λ_1 , λ_2 . Im Grunde könnte also der Prädiktor-Korrektor-Algorithmus direkt auf dieses

Gleichungssystem angewendet werden, um Hopfbifurkationen in zwei Parametern fortzusetzen. Numerisch ist dies aber wenig effizient, da die Eigenwertberechnung speziell für große Systeme sehr aufwendig sein kann. Stattdessen schlagen *Jepson* [42] und *Griewank und Reddien* [32] vor, den Fortsetzungsalgorithmus auf ein erweitertes Gleichungssystem anzuwenden, in dem als zusätzliche Unbekannte die kritische Eigenfrequenz ω sowie der Realteil $\mathbf{u}$ und der Imaginärteil $\mathbf{v}$ des zugehörigen Eigenvektors auftreten. In der Formulierung für ein linear implizites Differential-Algebra-System der Form (A.1) lautet das erweiterte Gleichungssystem:

$$\mathbf{f}(\mathbf{x}, \mathbf{p}) = \mathbf{0} \quad (\text{A.5})$$

$$\omega \mathbf{B} \mathbf{u} - \frac{\partial \mathbf{f}}{\partial \mathbf{x}} \mathbf{v} = \mathbf{0} \quad (\text{A.6})$$

$$\omega \mathbf{B} \mathbf{v} + \frac{\partial \mathbf{f}}{\partial \mathbf{x}} \mathbf{u} = \mathbf{0} \quad (\text{A.7})$$

$$\mathbf{u}^T \mathbf{u} + \mathbf{v}^T \mathbf{v} = 1 \quad (\text{A.8})$$

$$\mathbf{u}^T \mathbf{v} = 0 \quad (\text{A.9})$$

Die Gleichungen (A.8) und (A.9) sind dabei lediglich Normierungsbedingungen für den Eigenvektor. Das erweiterte Gleichungssystem genügt mit seinen $3n + 2$ Gleichungen für $3n + 3$ Unbekannte wiederum der Form (A.2). Es bietet neben der Vermeidung einer Eigenwertberechnung den Vorteil, daß der Fall $\omega = 0$ zu keinen Singularitäten führt [32]. Diese Vorteile werden aber gerade für große Systeme durch einen erheblichen Anstieg der Zahl der Gleichungen erkaufte. Andererseits besitzt das erweiterte Gleichungssystem strukturelle Eigenschaften, die von dem in DIVA eingesetzten linearen Gleichungslöser MA48 [20] für eine effiziente Lösung ausgenutzt werden können. Damit ist die Anwendung der Zweiparameterfortsetzung auch auf Systeme mit deutlich über 1000 Gleichungen ohne weiteres möglich.

Das erweiterte Gleichungssystem (A.6)–(A.9) wird in DIVA automatisch erzeugt. Zur Lösung mit dem Newtonverfahren werden offensichtlich auch zweite Ableitungen des Rechte-Seite-Vektors $\mathbf{f}$ nach den Zuständen benötigt. Eine numerische Berechnung dieser zweiten Ableitungen erweist sich im Falle des Zirkulationsreaktors als ausreichend genau. Alternativ hat der Benutzer in DIVA aber auch die Möglichkeit, analytische Jacobimatrizen $\partial \mathbf{f} / \partial \mathbf{x}$ über eine Schnittstelle zum automatischen Differentiationsprogramm ADIFOR [12] erzeugen lassen.

A.2 Berechnung stabiler und instabiler periodischer Lösungen

A.2.1 Stabilität periodischer Lösungen

Zunächst sollen einige Aussagen zur Stabilität und zu Bifurkationen periodischer Lösungen zusammengefaßt werden, auf die in den numerischen Verfahren zurückgegriffen wird. Periodische Lösungen sind dadurch charakterisiert, daß die Zustände am Ende der Periode mit den Zuständen am Anfang der Periode identisch sind, daß also gilt:

$$\mathbf{x}(T) - \mathbf{x}(0) = \mathbf{0} \quad (\text{A.10})$$

Dabei ist T die Periodendauer der periodischen Lösung. Zur Stabilitätsanalyse einer periodischen Lösung ist es hilfreich, anstelle der vollständigen Trajektorien nur Momentaufnahmen des Systems zu betrachten, die in Zeitabständen mit der Länge der Periodendauer T gemacht werden [99, 33]. Man erhält eine Punktfolge, die der Abbildungsvorschrift

$$\mathbf{x}_{j+1} = \varphi(\mathbf{x}_j, T) \quad (\text{A.11})$$

genügt. Dabei ist $\varphi(\mathbf{x}_j, T)$ die Lösung des zugehörigen Differentialgleichungssystems zum Zeitpunkt T für die Anfangsbedingungen $\mathbf{x}(0) = \mathbf{x}_j$. Während des Einschwingvorgangs auf eine periodische Lösung konvergiert die durch (A.11) gegebene diskrete Abbildung gegen einen Punkt auf dem periodischen Orbit (siehe Bild A.3). Aufgrund der Periodizitätsbedingung muß jeder Punkt auf einem periodischen Orbit einen Fixpunkt der diskreten Abbildungsvorschrift (A.11) darstellen. Die Stabilität eines Fixpunktes $\mathbf{x}_{fix}$ gegenüber kleinen Störungen $\Delta \mathbf{x}$ und damit die Stabilität der periodischen Lösung kann durch Betrachtung der um $\mathbf{x}_{fix}$ linearisierten Abbildungsvorschrift

$$\Delta \mathbf{x}_{j+1} = \left. \frac{\partial \varphi}{\partial \mathbf{x}} \right|_{\mathbf{x}_{fix}} \Delta \mathbf{x}_j \quad (\text{A.12})$$

ermittelt werden. Die Matrix $\partial \varphi / \partial \mathbf{x}|_{\mathbf{x}_{fix}}$, wird als *Monodromiematrix* bezeichnet, ihre Eigenwerte nennt man *Floquetmultiplikatoren* [40, 91]. Eine periodische Lösung ist stabil, wenn alle Floquetmultiplikatoren bis auf einen innerhalb des Einheitskreises liegen, da dann Störungen unter dem Einfluß der Abbildungsvorschrift (A.12) betragsmäßig kleiner werden. Sie ist instabil, wenn mindestens ein Floquetmultiplikator außerhalb des Einheitskreises liegt [33]. Einer der Floquetmultiplikatoren liegt für autonome periodische Lösungen stets bei +1, da infinitesimale Störungen tangential zur Trajektorie der

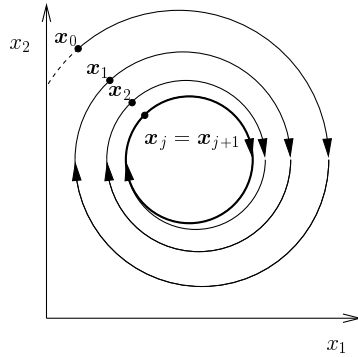


Bild A.3: Einschwingvorgang auf einen periodischen Orbit in einem zweidimensionalen Zustandsraum. Stroboskopische Punktfolge x_0, x_1, x_2 mit $x_i = x(i \cdot T)$

periodischen Lösung zu einer Phasenverschiebung führen, die sich weder vergrößert noch verkleinert. Eine Bifurkation auf einem periodischen Lösungsast tritt dann auf, wenn ein Floquetmultiplikator den Einheitskreis überschreitet. Die folgende Zusammenstellung einfacher periodischer Bifurkationen stützt sich auf [33, 99].

- **Zyklische Falte.** An einer zyklischen Falte kehrt der periodische Lösungsast seine Richtung um. Am Bifurkationspunkt fallen also zwei periodische Lösungen zusammen, wie in Bild A.2 (b) dargestellt ist. Notwendige Bedingung für die zyklische Falte ist, daß ein Floquetmultiplikator bei $+1$ den Einheitskreis überquert. Eine der beiden Lösungen, die am Bifurkationspunkt zusammenfallen, ist daher stets instabil.
- **Periodenverdopplung.** Eine Periodenverdopplung tritt auf, wenn ein Floquetmultiplikator bei -1 den Einheitskreis überquert. Ein Eigenwert der Abbildungsvorschrift (A.12) bei -1 bedeutet, daß es einen Vektor v gibt (den Eigenvektor zu diesem Eigenwert), der gerade auf den entgegengesetzt gerichteten Vektor gleicher Länge abgebildet wird. Eine zweifache Anwendung der Abbildungsvorschrift bewirkt eine Abbildung von v auf sich selbst. Die durch (A.12) gegebene Punktfolge oszilliert daher für $\Delta x_0 = v$ ständig zwischen $+v$ und $-v$ hin und her. Übertragen auf das zugehörige Differentialgleichungssystem bedeutet dies, daß eine stabile periodische Lösung mit der einfachen Periodendauer am Bifurkationspunkt instabil

wird. Dafür entsteht eine neue periodische Lösung, deren Trajektorie erst nach dem näherungsweise Doppelten der ursprünglichen Periodendauer zu ihrem Ausgangspunkt zurückkehrt (siehe Bild A.4). Ähnlich wie bei der Hopfbifurkation kann die neue periodische Lösung stabil oder instabil sein, je nachdem, auf welcher Seite des Bifurkationspunktes sie auftritt. Die obige Argumentation stellt nur eine Veranschaulichung dar, da die linearisierte Abbildungsvorschrift (A.12) am Bifurkationspunkt keine Aussagekraft mehr für das nichtlineare System besitzt und durch die Betrachtung von Termen höherer Ordnung ersetzt werden muß. Eine vollständige Herleitung findet man in [33, 99].

- **Neimark- oder Torus-Bifurkation.** Ein weiterer Bifurkationstyp tritt auf, wenn nicht ein reeller Floquetmultiplikator, sondern ein konjugiert komplexes Paar den Einheitskreis überschreitet. In diesem Fall entsteht eine Lösung, deren Trajektorie sich schraubenförmig um einen Torus windet. Diese Lösung ist nur in Ausnahmefällen streng periodisch. Meist erhält man eine quasiperiodische Lösung, deren Lösungstrajektorien den Torus vollständig bedecken, aber keine geschlossene Phasenbahn bilden. Die Neimarkbifurkation kann als periodisches Analogon zur stationären Hopfbifurkation aufgefaßt werden.

Aus der Anschauung folgt, daß Periodenverdopplungen und Torusbifurkationen nur in Systemen mit mindestens drei Dimensionen auftreten können, da die entstehenden Lösungsformen im Zweidimensionalen zu einem Überkreuzen der Trajektorien führen würden. Ein Beweis für diese Aussage findet sich in [33].

A.2.2 Numerische Berechnung und Fortsetzung periodischer Lösungen

Die Periodizitätsbedingung (A.10) kann direkt zur numerischen Berechnung und Fortsetzung periodischer Lösungen verwendet werden. Bei Differential-Algebra-Systemen ist aber zu beachten, daß die Zahl der dynamischen Freiheitsgrade n_D im allgemeinen kleiner ist als die Zahl der Zustände n , so daß nicht alle Anfangszustände frei vorgegeben werden können. Der Einfachheit halber soll im folgenden ein Differential-Algebra-System vom Typ (A.1) betrachtet werden, dessen Gleichungen sich in der folgenden Form anordnen lassen:

$$\begin{pmatrix} B_D & 0 \\ B_A & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x_D \\ x_A \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} f_D \\ f_A \end{pmatrix} \quad (\text{A.13})$$

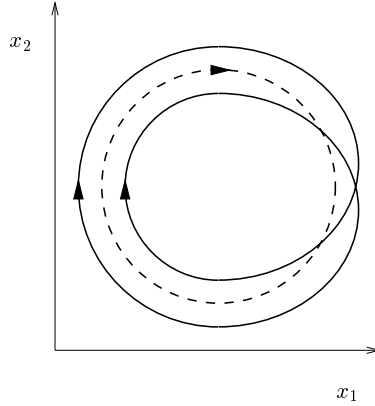


Bild A.4: Beispiel einer Periodenverdopplung. Projektion der Trajektorien auf eine Zustandsebene. -- = instabile periodische Lösung mit einfacher Periodendauer; — = stabile periodische Lösung mit näherungsweise doppelter Periodendauer.

Dabei soll die Untermatrix $\mathbf{B}_D$ von der Größe $n_D \times n_D$ und nichtsingulär sein, so daß $\mathbf{x}_D \in \mathbb{R}^{n_D}$ den Vektor der dynamischen Zustände darstellt, dessen Anfangsbedingungen frei wählbar sind. Der Rest des Zustandsvektors $\mathbf{x}_A \in \mathbb{R}^{n-n_D}$ ist der Vektor der algebraischen Zustände, dessen Anfangswert mit der Wahl von Anfangsbedingungen für $\mathbf{x}_D$ festliegt und mit den Methoden der konsistenten Initialisierung (siehe z.B. [51]) berechnet werden kann. Es reicht deshalb aus, als Periodizitätsbedingung zu fordern:

$$\mathbf{x}_D(\mathbf{x}_{D,0}, T) - \mathbf{x}_{D,0} = \mathbf{0} \quad (\text{A.14})$$

Gl. (A.14) legt die periodische Lösung aber dennoch nicht eindeutig fest, da neben dem dynamischen Zustandsvektor zum Zeitpunkt Null $\mathbf{x}_{D,0}$ auch die Periodendauer T unbekannt ist. Für die $n_D + 1$ Unbekannten stehen aber nur n_D Gleichungen zur Verfügung. Für die Berechnung und Fortsetzung periodischer Lösungen ergeben sich damit drei Probleme, die im weiteren diskutiert werden:

1. Das Gleichungssystem (A.14) muß um eine zusätzliche sog. Ankergleichung ergänzt werden, mit der die Anfangsbedingung $\mathbf{x}_{D,0}$ und die Periodendauer T eindeutig festgelegt sind.

2. Das Gleichungssystem (A.14) stellt ein Randwertproblem in der Zeit dar, dessen Lösung für Systeme hoher Ordnung spezielle Ansätze erfordert.
3. Zum Start der periodischen Einparameterfortsetzung muß die periodische Lösung zu einem Parameterwert bekannt sein. Dies erfordert ein Verfahren zur Berechnung von Startwerten auf dem periodischen Ast.

Wahl der Ankergleichung

Die Unterbestimmtheit des Gleichungssystems (A.14) kann anschaulich damit erklärt werden, daß die Periodizitätsbedingung von beliebigen Zuständen auf dem periodischen Orbit erfüllt wird. Durch die Periodizitätsbedingung ist die periodische Lösung deshalb nur bis auf eine beliebige Phasenverschiebung festgelegt. Um eine eindeutige Lösung zu bekommen, muß die Phase der periodischen Lösung durch eine weitere Beziehung fest vorgegeben werden. Zur Wahl dieser Phasenbedingung, die auch Ankergleichung genannt wird, findet man in der Literatur verschiedene Ansätze:

- Zum Zeitpunkt Null wird für einen dynamischen Zustand $x_{D,j}$ ein Wert $x_{D,0,j}^*$ fest vorgegeben [52].

$$x_{D,j}(0) = x_{D,0,j}^* \quad (\text{A.15})$$

Dieser Ansatz kann auf Differential-Algebra-Systeme einfach angewendet werden und ist derzeit in DIVA implementiert. Er führt allerdings nur zu einer Lösung, wenn $x_{D,0,j}^*$ so gewählt wird, daß die durch (A.15) gegebene Ebene im Zustandsraum den periodischen Orbit tatsächlich schneidet. Bei der Verwendung im Rahmen eines Fortsetzungsverfahrens kann es deshalb notwendig sein, das Verfahren von Zeit zu Zeit mit einem veränderten Wert für $x_{D,0,j}^*$ neu zu starten. Heuristiken zur automatischen Anpassung von $x_{D,0,j}^*$ werden in [3, 36] vorgeschlagen.

- Anstelle des Werts eines Zustandes kann auch dessen Zeitableitung zum Zeitpunkt Null vorgegeben werden [93].

$$\left. \frac{dx_{D,j}}{dt} \right|_0 = 0 \quad (\text{A.16})$$

Dieser Ansatz hat gegenüber (A.15) den Vorteil, daß die Lösbarkeit des Gesamtsystems nicht die geeignete Wahl einer Konstante voraussetzt. Die Anwendung auf Differential-Algebra-Systeme wird aber dadurch erschwert, daß die Zeitableitungen der Zustandsgleichungen in der Regel nur implizit gegeben sind.

- *Doedel* [18] formuliert für die Fortsetzung periodischer Lösungen im Programmpaket AUTO die folgende Phasenbedingung:

$$\int_0^1 \|\mathbf{x}^k(\tau \cdot T^k) - \mathbf{x}^{k-1}(\tau \cdot T^{k-1})\| d\tau \stackrel{!}{=} \min \quad (\text{A.17})$$

Dabei ist $\mathbf{x}^k$ die periodische Lösung zum Wert λ_k des Fortsetzungsparameters, T^k ist die zugehörige Periodendauer. Die Phase der periodischen Lösung zum Parameterwert λ_k wird also so gewählt, daß die Lösung im Sinn der obigen Bedingung möglichst nahe bei einer zuvor für einen Parameterwert λ_{k-1} berechneten Lösung $\mathbf{x}^{k-1}$ liegt. Der Nachteil dieses Ansatzes ist, daß er eine numerische Integration erfordert und dadurch recht aufwendig ist.

Lösung des Randwertproblems in der Zeit

Zur Fortsetzung periodischer Lösungen in einem Modellparameter λ kann wieder der gleiche Prädiktor-Korrektor-Algorithmus verwendet werden wie bei der Fortsetzung stationärer Lösungen, da die Periodizitätsbedingung (A.14) und die Phasenbedingung, z.B. (A.15), zusammen ein Gleichungssystem der Form (A.2) für die Unbekannten $\mathbf{x}_{D,0}$, T und λ bilden. Allerdings müssen nun zur Auswertung der Periodizitätsbedingung unterlagert die Modellgleichungen integriert werden. Die Fortsetzung periodischer Lösungen führt damit zu einem Randwertproblem in der Zeit, für das in der Literatur im wesentlichen zwei Arten von Lösungswegen eingeschlagen werden. Die erste Möglichkeit besteht in einer Zeitdiskretisierung und der anschließenden Lösung des entstehenden algebraischen Systems [18, 87]. Die Größe dieses algebraischen Systems hängt von der Anzahl der gewählten Stützstellen in der Zeit ab, die die Genauigkeit des Ergebnisses direkt beeinflussen. Gerade für große Systeme begrenzt daher der verfügbare Speicherplatz häufig die erreichbare Genauigkeit [44]. Die zweite Möglichkeit, die für große Systeme günstiger erscheint, ist die Lösung des Randwertproblems mit Hilfe von Schießverfahren, wie sie in [52, 90, 17, 54, 61] und in Weiterentwicklungen (Mehrzielverfahren, Unterraumiterationsverfahren) in [13, 59, 17] beschrieben sind. Neben der höheren Genauigkeit bietet ein Schießverfahren in DIVA den Vorteil, daß die vorhandene Unstetigkeitsverwaltung [74] für die periodische Fortsetzung direkt genutzt werden kann, so daß sich das Fortsetzungsverfahren auch für Systeme mit Schaltvorgängen und angeregt periodischen Lösungen eignet. Das Prinzip des Schießverfahrens soll nun am Beispiel der Berechnung von $\mathbf{x}_{D,0}$

und T aus den Gleichungen (A.14) und (A.15) erläutert werden (im Rahmen der Einparameterfortsetzung mit Hilfe des Prädiktor-Korrektor-Verfahrens muß noch eine weitere Gleichung für den zu variierenden Modellparameter λ gelöst werden; methodisch ergeben sich daraus aber keine neuen Schwierigkeiten). Zunächst wird ausgehend von einem Schätzwert $\mathbf{x}_{D,0}^k$ bis zur geschätzten Periodendauer T^k integriert. Aus der Integration erhält man ein Residuum $\mathbf{r}^k$:

$$\mathbf{r}^k = \begin{pmatrix} \mathbf{x}_D(\mathbf{x}_{D,0}^k, T^k) - \mathbf{x}_{D,0}^k \\ x_{D,0,j}^k - x_{D,0,j}^* \end{pmatrix} \quad (\text{A.18})$$

Mit Hilfe des Newton-Raphson-Verfahrens können aus dem Residuum verbesserte Schätzwerte $\mathbf{x}_{D,0}^{k+1}$ und T^{k+1} bestimmt werden:

$$\begin{pmatrix} \mathbf{x}_{D,0}^{k+1} - \mathbf{x}_{D,0}^k \\ T^{k+1} - T^k \end{pmatrix} = - \begin{pmatrix} \left. \frac{\partial \mathbf{x}_D}{\partial \mathbf{x}_{D,0}} \right|_{\mathbf{x}_{D,0}^k, T^k}, \left. \frac{\partial \mathbf{x}_D}{\partial T} \right|_{\mathbf{x}_{D,0}^k, T^k} \\ 0 \dots 0 \underset{\substack{\uparrow \\ \text{Spalte } j}}{1} 0 \dots \dots \dots 0 \end{pmatrix}^{-1} \mathbf{r}^k \quad (\text{A.19})$$

Der Aufwand zur Berechnung der Iterationsmatrix auf der rechten Seite der obigen Gleichung und der darin enthaltenen Sensitivitäten $\partial \mathbf{x}_D / \partial \mathbf{x}_{D,0}$ und $\partial \mathbf{x}_D / \partial T$ beeinflusst die Effizienz des Schießverfahrens entscheidend. In DIVA kommen zwei Berechnungsmethoden zum Einsatz:

- Die Berechnung der Sensitivitäten mit Hilfe spezieller Integrationsverfahren zur gemeinsamen Lösung von System- und Sensitivitätsgleichungen [7, 16, 21, 60]. Zur periodischen Fortsetzung in DIVA wird derzeit das Integrationsverfahren DDASAC verwendet, bei dem in jedem Integrationsschritt der Lösung der Modellgleichungen die Lösung der Sensitivitätsgleichungen nachgeschaltet wird. Da dabei auf Zwischenergebnisse zurückgegriffen werden kann, die bei der Lösung der Modellgleichungen anfallen, wird der durch die Sensitivitätsberechnung entstehende zusätzliche Aufwand minimiert. Im Rahmen dieser Arbeit wurden in DDASAC die Routinen zur Behandlung der unterlagerten linear-algebraischen Probleme durch Routinen aus der Harwell-Bibliothek [1] (MA48 und TD12) ersetzt, die die Struktureigenschaften großer dünnbesetzter Matrizen ausnutzen. Dadurch ist eine effiziente Sensitivitätsberechnung auch für große verfahrenstechnische Systeme möglich.
- Die Berechnung des Newtoninkrements mit Hilfe des Broydenverfahrens [44]. Die Iterationsmatrix aus (A.19) wird dazu näherungsweise aus dem Residuum, dem

Newtoninkrement und der Iterationsmatrix des vorigen Iterationsschritts berechnet [14, 98]. Für die Anfangsapproximation der Matrix im ersten Iterationsschritt wird die Monodromiematrix $\partial \mathbf{x}_D / \partial \mathbf{x}_{D,0} |_{\mathbf{x}_{D,0}^k, T^k}$ auf Null gesetzt. Dies entspricht einem Picarditerationsschritt für die Anfangsbedingungen $\mathbf{x}_{D,0}$. Für $\partial \mathbf{x}_D / \partial T |_{\mathbf{x}_{D,0}^k, T^k}$ können im ersten Schritt die aus der Integration bekannten Zeitableitungen der dynamischen Zustände eingesetzt werden. Das Broydenverfahren bringt für große Systeme gegenüber der exakten Sensitivitätsberechnung erhebliche Rechenzeitvorteile und unterscheidet sich in den Konvergenzeigenschaften nur unwesentlich. Es hat aber den Nachteil, daß sich die näherungsweise bestimmte Monodromiematrix nicht für eine Stabilitätsanalyse der errechneten Lösungen eignet.

Berechnung von Startwerten auf dem periodischen Lösungsweig

In der Regel erlauben Programmpakete zur numerischen Bifuraktionsanalyse die Berechnung von Startwerten nur in der Nähe von Hopfbifurkationspunkten. Die periodischen Lösungen werden dazu durch Reihenentwicklungen um die stationäre Lösung approximiert [34, 90]. Dagegen wird in DIVA die Möglichkeit, nicht nur eingeschwungene, sondern auch transiente Zustände berechnen zu können, genutzt, um Startwerten an einem beliebigen Punkt auf einem stabilen periodischen Ast durch einfache Zeitintegration zu bestimmen. Dazu wird als Anfangsbedingung für die Simulation ein Punkt im Einzugsbereich der periodischen Lösung gewählt und solange integriert, bis die transienten Vorgänge abgeklungen sind. Zur automatisierten Überwachung des Einschwingvorgangs wird eine Poincaré-Abbildung verwendet. Darunter versteht man die Folge von Punkten, an denen die Lösungstrajektorie eine gegebene Hyperfläche im Zustandsraum durchstößt [57] (siehe Bild A.5). Meist betrachtet man nur die Punkte, an denen die Trajektorie die Hyperfläche in einer Richtung durchstößt, in Bild A.5 etwa von vorne nach hinten. Während des Einschwingvorgangs laufen die Durchstoßpunkte gegen einen Punkt auf dem periodischen Orbit, falls die Hyperfläche nicht zu ungünstig gewählt ist (Bei ungünstiger Lage der Hyperfläche ist natürlich auch denkbar, daß sich periodischer Orbit und Hyperfläche an mehreren Punkten schneiden; in der Regel kann dies durch eine geeignete Wahl der Hyperfläche aber leicht vermieden werden). Der Einschwingvorgang gilt als abgeschlossen, wenn der Abstand zweier aufeinanderfolgender Durchstoßpunkte unter einen Minimalwert fällt. Die Periodendauer ergibt sich als die Zeit, die das System benötigt, um von einem Durchstoßpunkt zum nächsten zu gelangen. Das beschriebene Verfahren ist in dieser Form nur auf stabile periodische Lösungen anwendbar. Es kann

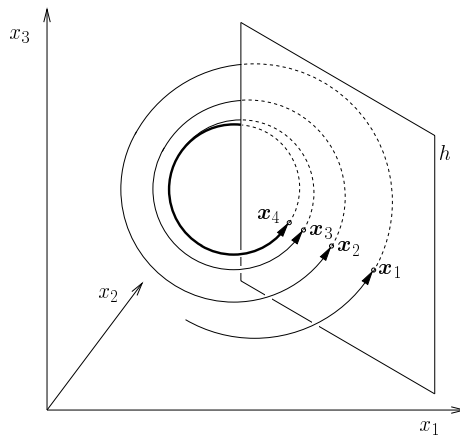


Bild A.5: Poincaré-Abbildung des Einschwingvorganges auf eine periodische Lösung; h = Hyperfläche, $x_1, x_2, \dots$ = Schnittpunkte mit der Hyperfläche.

aber auf instabile periodische Lösungen mit stabiler Mannigfaltigkeit erweitert werden, deren stabile Mannigfaltigkeit die Grenze der Einzugsbereiche zweier Attraktoren bildet [8].

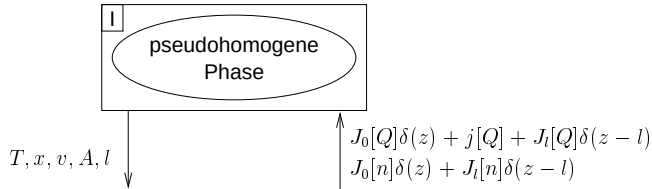
Anhang B

Modellbausteine der verwendeten Modelle

B.1 Modellbausteine örtlich verteilter Phasen

B.1.1 Pseudohomogene Phase mit dynamischer Materialbilanz

- Symbol:



- Verhaltensbeschreibende Beziehungen:

– Eduktmaterialbilanz ($0 < z < l$):

$$c_G A \frac{\partial x}{\partial t} = \sigma_K[x] + \sigma_D[x] + \sigma_R^I[x] \quad (\text{B.1})$$

Randbedingungen:

$$\sigma_K^{R0}[x] + \sigma_D^{R0}[x] = -J_0[n] \quad (\text{B.2})$$

$$\sigma_K^{RI}[x] + \sigma_D^{RI}[x] = J_l[n] \quad (\text{B.3})$$

Anfangsbedingungen ($0 \leq z \leq l$):

$$x(z, 0) = x_0(z) \quad (\text{B.4})$$

– Energiebilanz ($0 < z < l$):

$$A(\rho c_P)_S \frac{\partial T}{\partial t} = \sigma_K[T] + \sigma_D[T] + \sigma_R^I[T] + j[Q] \quad (\text{B.5})$$

Randbedingungen:

$$\sigma_K^{R0}[T] + \sigma_D^{R0}[T] = -J_0[Q] \quad (\text{B.6})$$

$$\sigma_K^{RI}[T] + \sigma_D^{RI}[T] = J_l[Q] \quad (\text{B.7})$$

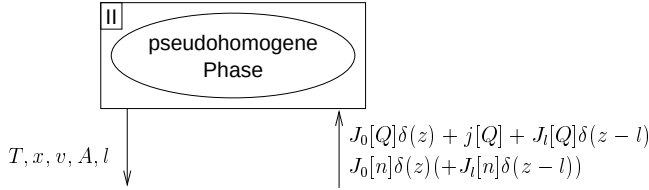
Anfangsbedingungen ($0 \leq z \leq l$):

$$T(z, 0) = T_0(z) \quad (\text{B.8})$$

- Anmerkung: Die Quellterme σ_K , σ_D und σ_R ergeben sich aus Verknüpfungselementen auf der Speicherebene, deren verhaltensbeschreibenden Beziehungen in Abschnitt B.2 zusammengestellt sind.

B.1.2 Pseudohomogene Phase mit quasistationärer Materialbilanz

- Symbol:



- Verhaltensbeschreibende Beziehungen:

– Energiebilanz ($0 < z < l$):

$$A(\rho c_P)_S \frac{\partial T}{\partial t} = \sigma_K[T] + \sigma_D[T] + \sigma_R^II[T] + j[Q] \quad (\text{B.9})$$

Randbedingungen:

$$\sigma_K^{R0}[T] + \sigma_D^{R0}[T] = -J_0[Q] \quad (\text{B.10})$$

$$\sigma_K^{RI}[T] + \sigma_D^{RI}[T] = J_l[Q] \quad (\text{B.11})$$

Anfangsbedingungen ($0 \leq z \leq l$):

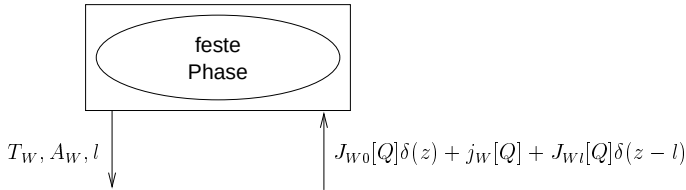
$$T(z, 0) = T_0(z) \quad (\text{B.12})$$

- Anmerkungen:

- Die quasistationäre Materialbilanz zur Berechnung des Eduktmolanteils ist Bestandteil des reaktiven Verknüpfungselementes σ_R^{II} und in Abschnitt B.2.4 aufgeführt.
- Da in der Eduktmaterialbilanz keine Dispersion berücksichtigt wird, geht der Molenstrom $J_i[n]$ an der Stelle $z = l$ nicht in die Gleichungen der Phase ein. Um eine einheitliche Darstellung mit der pseudohomogenen Phase I (mit dynamischer Materialbilanz) zu erhalten, wird $J_i[n]$ in der graphischen Darstellung als (blinder) Eingang beibehalten. Einschränkungen bezüglich der Lösbarkeit des Gesamtgleichungssystems ergeben sich dadurch nicht.
- In den Zirkulationsreaktor-Modellen III und IV sowie in den beiden Modellen für den Doppelrohrzirkulationsreaktor ist $(\rho_{CP})_S$ durch ein gemitteltetes $(\overline{\rho_{CP}}) = \frac{A_W}{A}(\rho_{CP})_W + (\rho_{CP})_S$ zu ersetzen.

B.1.3 Feste Phase

- Symbol:



- Verhaltensbeschreibende Beziehungen:

- Energiebilanz ($0 < z < l$):

$$A_W(\rho_{CP})_W \frac{\partial T_W}{\partial t} = \sigma_D[T_W] + J_W[Q] \quad (\text{B.13})$$

Randbedingungen:

$$\sigma_D^{R0}[T_W] = -J_{W0}[Q] \quad (\text{B.14})$$

$$\sigma_D^{Rl}[T_W] = J_{Wl}[Q] \quad (\text{B.15})$$

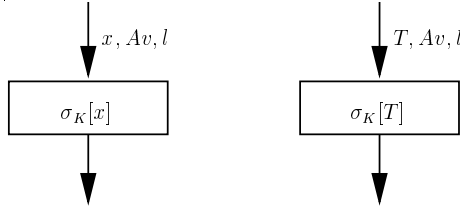
Anfangsbedingungen ($0 \leq z \leq l$):

$$T_W(z, 0) = T_{W0}(z) \quad (\text{B.16})$$

B.2 Verknüpfungselemente auf der Speicherebene

B.2.1 Konvektive Verknüpfungselemente

- Symbole:



- Verhaltensbeschreibende Beziehungen:

– Konvektive Ströme in der Materialbilanz:

$$\sigma_K[x] = -Av c_G \frac{\partial x}{\partial z} \quad (0 < z < l) \quad (\text{B.17})$$

$$\sigma_K^{R0}[x] = -Av c_G x(0, t) \quad (\text{B.18})$$

$$\sigma_K^{Rl}[x] = -Av c_G x(l, t) \quad (\text{B.19})$$

– Konvektive Ströme in der Energiebilanz:

$$\sigma_K[T] = -Av(\rho c_P)_G \frac{\partial T}{\partial z} \quad (0 < z < l) \quad (\text{B.20})$$

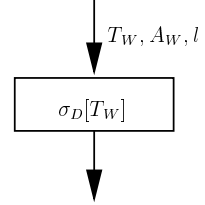
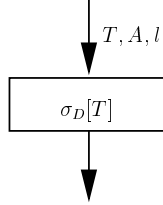
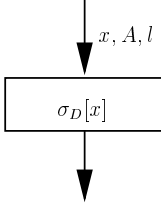
$$\sigma_K^{R0}[T] = -Av \rho_G h(T(0, t)) \quad (\text{B.21})$$

$$\sigma_K^{Rl}[T] = -Av \rho_G h(T(l, t)) \quad (\text{B.22})$$

- Anmerkung: Es wird angenommen, daß die spezifische Enthalpie des Gases h nur von der Temperatur und nicht von der Zusammensetzung abhängt und daß die spezifische Wärmekapazität $c_{P,G} = (\partial h / \partial T)_{p,gi}$ konstant ist.

B.2.2 Dispersive Verknüpfungselemente

- Symbole:



- Verhaltensbeschreibende Beziehungen:

- Dispersive Ströme in der Materialbilanz:

$$\sigma_D[x] = AD_{ax}c_G \frac{\partial^2 x}{\partial z^2} \quad (0 < z < l) \quad (\text{B.23})$$

$$\sigma_D^{R0}[x] = AD_{ax}c_G \left. \frac{\partial x}{\partial z} \right|_{0,t} \quad (\text{B.24})$$

$$\sigma_D^{Rl}[x] = AD_{ax}c_G \left. \frac{\partial x}{\partial z} \right|_{l,t} \quad (\text{B.25})$$

- Dispersive Ströme in der Energiebilanz der Schüttung:

$$\sigma_D[T] = A\lambda \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} \quad (0 < z < l) \quad (\text{B.26})$$

$$\sigma_D^{R0}[T] = A\lambda \left. \frac{\partial T}{\partial z} \right|_{0,t} \quad (\text{B.27})$$

$$\sigma_D^{Rl}[T] = A\lambda \left. \frac{\partial T}{\partial z} \right|_{l,t} \quad (\text{B.28})$$

- Dispersive Ströme in der Wandenergiebilanz:

$$\sigma_D[T_W] = A_W\lambda_W \frac{\partial^2 T_W}{\partial z^2} \quad (0 < z < l) \quad (\text{B.29})$$

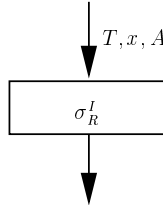
$$\sigma_D^{R0}[T_W] = A_W\lambda_W \left. \frac{\partial T_W}{\partial z} \right|_{0,t} \quad (\text{B.30})$$

$$\sigma_D^{Rl}[T_W] = A_W\lambda_W \left. \frac{\partial T_W}{\partial z} \right|_{l,t} \quad (\text{B.31})$$

- Anmerkung: In den Zirkulationsreaktor-Modellen III und IV und in den beiden Doppelrohrzirkulationsreaktor-Modellen ist die axiale Wärmeleitfähigkeit λ der Schüttung durch einen gemittelten Wert für Wand und Schüttung $\bar{\lambda}$ zu ersetzen.

B.2.3 Reaktives Verknüpfungselement ohne Materialbilanz

- Symbol:



- Verhaltensbeschreibende Beziehungen:

- Reaktiver Quellterm in der Eduktmaterialbilanz:

$$\sigma_R^I[x] = -(1 - \epsilon)Ar(x, T) \quad (\text{B.32})$$

- Reaktiver Quellterm in der Energiebilanz:

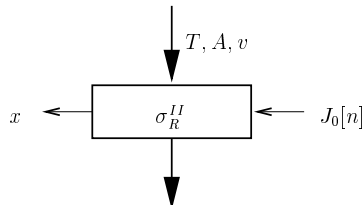
$$\sigma_R^I[T] = (1 - \epsilon)A(-\Delta h_R)r(x, T) \quad (\text{B.33})$$

- Reaktionskinetik

$$r(x, T) = k(T)x = k_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right)x \quad (\text{B.34})$$

B.2.4 Reaktives Verknüpfungselement mit quasistationärer Materialbilanz

- Symbol:



- Verhaltensbeschreibende Beziehungen:

- Quasistationäre Materialbilanz ($0 < z < l$):

$$0 = -v_{cG} \frac{\partial x}{\partial z} - (1 - \epsilon) r(x, T) \quad (\text{B.35})$$

- Randbedingung:

$$Av_{cG}x = J_0[n] \quad (\text{B.36})$$

- Reaktiver Quellterm in der Energiebilanz:

$$\sigma_R^{II}[T] = (1 - \epsilon) A(-\Delta h_R) r(x, T) \quad (\text{B.37})$$

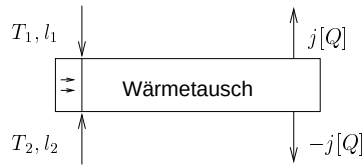
- Reaktionkinetik:

$$r(x, T) = k(T)x = k_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) x \quad (\text{B.38})$$

B.3 Verknüpfungselemente auf der Phasenebene

B.3.1 Verknüpfungselement für Gleichstromwärmetausch in radialer Richtung

- Symbol:



- Verhaltensbeschreibende Beziehungen:

$$j[Q] = \begin{cases} \alpha_W a (T_2(z, t) - T_1(z, t)) & 0 < z < l_1 \\ 0 & \text{sonst} \end{cases} \quad (\text{B.39})$$

Dabei ist $j[Q]$ ein längenbezogener Wärmestrom, a ist die längenbezogene Wärmeaustauschfläche. Es wird $l_1 \leq l_2$ vorausgesetzt.

- Anmerkung: Im Zirkulationsreaktor-Modell III ist der Wärmeübergangskoeffizient α_W durch einen Wärmedurchgangskoeffizienten $1/\bar{\alpha}_W = 2/\alpha_W$ zu ersetzen.

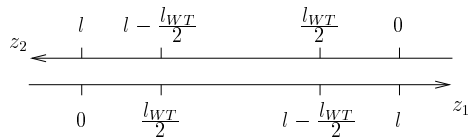
B.3.2 Verknüpfungselement für abschnittsweisen Gleich- oder Gegenstromwärmetausch in radialer Richtung (Doppelrohrzirkulationsreaktor-Modell II)

- Symbol:



- Anmerkung: Es wird davon ausgegangen, daß die beiden verkoppelten Phasen 1 und 2 längs Koordinaten z_1 bzw. z_2 definiert sind, die jeweils in Strömungsrichtung der Phasen zeigen, wie in Bild B.1 skizziert.

Gegenstromwärmetauscher:



Gleichstromwärmetauscher:

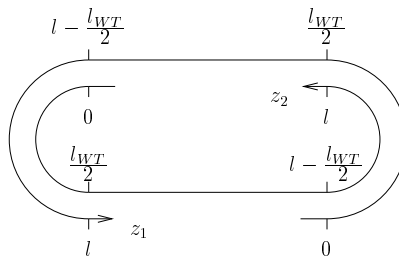


Bild B.1: Anordnung der Koordinaten z_1 und z_2 bei Wärmetausch im Gleich- und im Gegenstrom

- Verhaltensbeschreibende Beziehungen:

Längenbezogener Wärmestrom bei Gleichstromwärmetausch

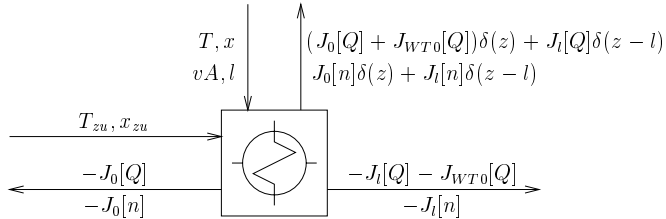
$$j_{12}[Q](z) = \begin{cases} \bar{\alpha}_{Wa} \left(T_2(l - \frac{l_{WT}}{2} + z, t) - T_1(z, t) \right) & (0 < z \leq \frac{l_{WT}}{2}) \\ \bar{\alpha}_{Wa} \left(T_2(z - l + \frac{l_{WT}}{2}, t) - T_1(z, t) \right) & (l - \frac{l_{WT}}{2} < z \leq l) \\ 0 & \text{sonst} \end{cases} \quad (\text{B.40})$$

Längenbezogener Wärmestrom bei Gegenstromwärmetausch

$$j_{12}[Q](z) = \begin{cases} \bar{\alpha}_{Wa} (T_2(l - z, t) - T_1(z, t)) & (0 < z \leq \frac{l_{WT}}{2}) \\ \bar{\alpha}_{Wa} (T_2(l - z, t) - T_1(z, t)) & (l - \frac{l_{WT}}{2} < z \leq l) \\ 0 & \text{sonst} \end{cases} \quad (\text{B.41})$$

B.3.3 Verknüpfungselement für quasistationären Wärmetausch (Zirkulationsreaktor-Modell IV)

- Symbol:



- Verhaltensbeschreibende Beziehungen:

- Dem Reaktor zufließender Eduktstrom:

$$J_0[n] = v A c_G x_{zu} \quad (\text{B.42})$$

- Aus dem Reaktor abfließender Produktstrom:

$$J_l[n] = -v A c_G x(l, t) \quad (\text{B.43})$$

- Enthalpiestrom eines mit der Temperatur T_{zu} dem Reaktor zuströmenden Eduktgemischs:

$$J_0[Q] = v A \rho_G h(T_{zu}) \quad (\text{B.44})$$

- Durch den Wärmetausch verursachter zusätzlicher Enthalpiestrom:

$$J_{WT0}[Q] = vA(\rho c_P)_G(T_{R,zu} - T_{zu}) \quad (\text{B.45})$$

- Temperaturerhöhung aufgrund des Wärmetauschs (zur Berechnung der dimensionslosen Temperaturänderung K vgl. Abschnitt B.5):

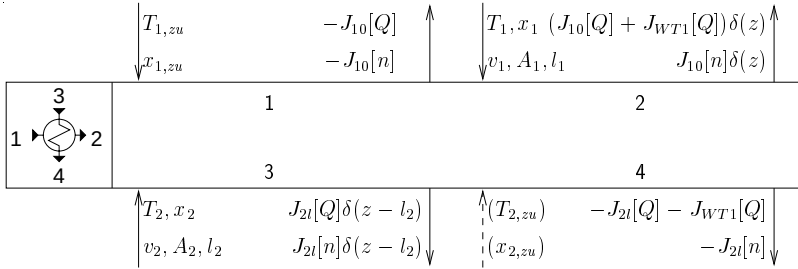
$$T_{R,zu} - T_{zu} = K(T(l, t) - T_{zu}) \quad (\text{B.46})$$

- Enthalpiestrom des aus dem Reaktor abfließenden Produktgemischs:

$$J_l[Q] = -vA\rho_G h(T(l, t)) \quad (\text{B.47})$$

B.3.4 Verknüpfungselement für die quasistationäre Wärmerückführung im Doppelrohrzirkulationsreaktor-Modell I

- Symbol:



- Verhaltensbeschreibende Beziehungen:

- Der pseudohomogenen Phase 1 aus dem Reservoir 1 zufließender Eduktstrom:

$$J_{10}[n] = v_1 A_1 c_G x_{1,zu} \quad (\text{B.48})$$

- Aus der pseudohomogenen Phase 2 in das Reservoir 2 abfließender Eduktstrom:

$$J_{2l}[n] = -v_2 A_2 c_G x_2(l, t) \quad (\text{B.49})$$

- Enthalpiestrom eines der pseudohomogenen Phase 1 mit der Temperatur $T_{1, zu}$ zuströmenden Reaktionsgemischs aus dem Reservoir 1:

$$J_{10}[Q] = v_1 A_1 \rho_G h(T_{1, zu}) \quad (B.50)$$

- Durch den Wärmetausch verursachter zusätzlicher Enthalpiestrom aus Reservoir 2 in die pseudohomogene Phase 1:

$$J_{WT1}[Q] = v_1 A_1 (\rho c_P)_G (T_{R1, zu} - T_{zu}) \quad (B.51)$$

- Aus der pseudohomogenen Phase 2 in das Reservoir 2 abfließender Enthalpiestrom:

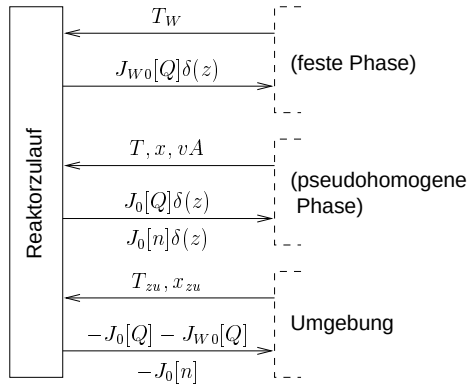
$$J_{2l}[Q] = -v_2 A_2 \rho_G h(T_2(l_2, t)) \quad (B.52)$$

- Temperaturerhöhung am Zulauf der pseudohomogenen Phase 1 aufgrund des Wärmetauschs (zur Berechnung der dimensionslosen Temperaturänderung K vgl. Abschnitt B.5):

$$T_{R1, zu} - T_{1, zu} = K_1 (T_2(l_2, t) - T_{1, zu}) \quad (B.53)$$

B.3.5 Verknüpfungselement für den Reaktorzulauf (Zirkulationsreaktor-Modell I, II)

- Symbol:



- Verhaltensbeschreibende Beziehungen:

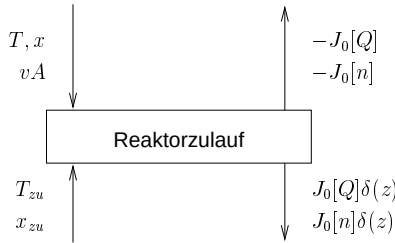
$$J_0[Q] = vA\rho_G h(T_{zu}) \quad (\text{B.54})$$

$$J_0[n] = vAc_G x_{zu} \quad (\text{B.55})$$

$$J_{W0}[Q] = 0 \quad (\text{B.56})$$

B.3.6 Verknüpfungselement für den Reaktorzulauf (Zirkulationsreaktor-Modell III)

- Symbol:



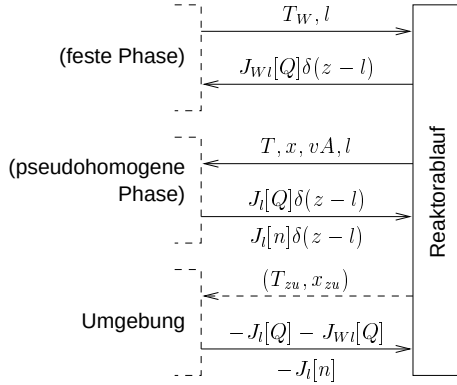
- Verhaltensbeschreibende Beziehungen:

$$J_0[Q] = vA\rho_G h(T_{zu}) \quad (\text{B.57})$$

$$J_0[n] = vAc_G x_{zu} \quad (\text{B.58})$$

B.3.7 Verknüpfungselement für den Reaktorablauf (Zirkulationsreaktor-Modell I, II)

- Symbol:



- Verhaltensbeschreibende Beziehungen:

$$J_l[Q] = -vA\rho_G h(T(l, t)) \quad (\text{B.59})$$

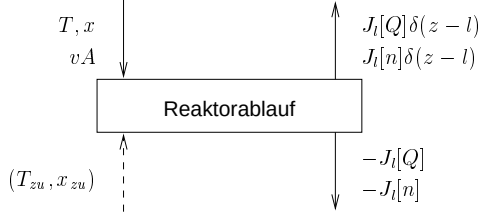
$$J_l[n] = -vAc_G x(l, t) \quad (\text{B.60})$$

$$J_{Wl}[Q] = 0 \quad (\text{B.61})$$

- Anmerkung: Die Zustände T_{zu}, x_{zu} werden zur Berechnung der abfließenden Ströme nicht benötigt und sind daher keine echten Eingänge.

B.3.8 Verknüpfungselement für den Reaktorablauf (Zirkulationsreaktor-Modell III)

- Symbol:



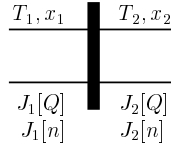
- Verhaltensbeschreibende Beziehungen:

$$J_l[Q] = -vA\rho_G h(T(l, t)) \quad (\text{B.62})$$

$$J_l[n] = -vAc_G x(l, t) \quad (\text{B.63})$$

B.3.9 Verknüpfungselement zur Verkopplung der pseudohomogenen Phasen in axialer Richtung

- Symbol:



- Verhaltensbeschreibende Beziehungen:

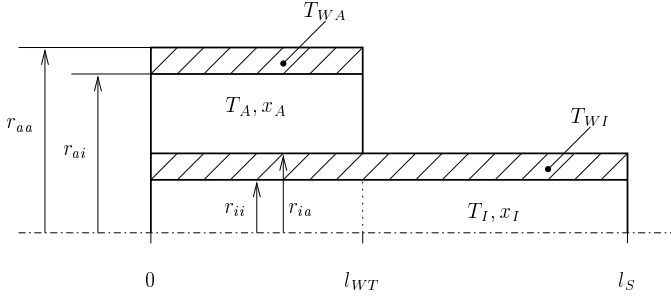
$$J_l[Q] = J_2[Q] \quad (\text{B.64})$$

$$J_l[n] = J_2[n] \quad (\text{B.65})$$

$$T_1 = T_2 \quad (\text{B.66})$$

$$x_1 = x_2 \quad (\text{B.67})$$

B.4 Geometrische Hilfsgrößen für den Zirkulationsreaktor



- Querschnittsfläche des Innenrohres:

$$A_I = \pi r_{ii}^2 \quad (\text{B.68})$$

- Querschnittsfläche der Wand des Innenrohres:

$$A_{WI} = \pi r_{ia}^2 - A_I \quad (\text{B.69})$$

- Querschnittsfläche des Außenrohres:

$$A_A = \pi r_{aa}^2 - A_{WI} \quad (\text{B.70})$$

- Querschnittsfläche der Wand des Außenrohres:

$$A_{WA} = \pi r_{aa}^2 - A_A \quad (\text{B.71})$$

- Längenbezogene Wärmeaustauschfläche zwischen pseudohomogener Phase im Innenrohr und Wand des Innenrohres (Modell I,II) bzw. zwischen den pseudohomogenen Phasen in Innen- und Außenrohr (Modell III):

$$a_{IWI} = 2\pi r_{ii} \quad (\text{B.72})$$

- Längenbezogene Wärmeaustauschfläche zwischen Wand des Innenrohres und pseudohomogener Phase im Außenrohr (Modell I,II):

$$a_{WIA} = 2\pi r_{ia} \quad (\text{B.73})$$

- Längenbezogene Wärmeaustauschfläche zwischen pseudohomogener Phase im Außenrohr und Wand des Außenrohres (Modell I,II)

$$a_{AWA} = 2\pi r_{ai} \quad (\text{B.74})$$

B.5 Quasistationäre Berechnungsgleichungen für die Wärmeübertragung

Der stationäre Zusammenhang zwischen den Zu- und Abflautemperaturen eines Wärmeübertragers kann in der Form

$$T_{1,ab} = T_{1,zu} + K_1 (T_{2,zu} - T_{1,zu}) \quad (\text{B.75})$$

$$T_{2,ab} = T_{2,zu} + K_2 (T_{1,zu} - T_{2,zu}) \quad (\text{B.76})$$

angegeben werden [4, 101]. Unter der Voraussetzung gleicher thermischer Speicherkapazität

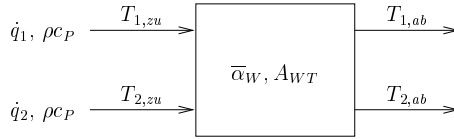


Bild B.2: Quasistationärer Wärmeübertrager: Volumenströme $\dot{q}_{1/2}$, thermische Speicherkapazität ρc_P , Zulauftemperaturen $T_{1/2,zu}$, Abflautemperaturen $T_{1/2,ab}$, Wärmedurchgangskoeffizient $\bar{\alpha}_{WT}$, Wärmeaustauschfläche A_{WT} .

keiten ρc_P der im Austausch stehenden Fluide gilt

- für Gleichstromwärmetausch mit $\dot{q}_1 \neq \dot{q}_2$:

$$K_1 = \frac{\frac{\dot{q}_2}{1 + \frac{\dot{q}_2}{\dot{q}_1}}}{\frac{1}{1 + \frac{\dot{q}_2}{\dot{q}_1}}} - \frac{1}{\frac{\dot{q}_2}{\dot{q}_1}} \exp \left(-\frac{\bar{\alpha}_W A_{WT}}{\rho c_P} \left(\frac{1}{\dot{q}_1} + \frac{1}{\dot{q}_2} \right) \right) \quad (\text{B.77})$$

- für Gleichstromwärmetausch mit $\dot{q}_1 = \dot{q}_2 = \dot{q}$:

$$K_1 = K_2 = K = \frac{1}{2} - \frac{1}{2} \exp \left(-\frac{\bar{\alpha}_W A_{WT}}{2\rho c_P \dot{q}} \right) \quad (\text{B.78})$$

- für Gegenstromwärmetausch mit $\dot{q}_1 \neq \dot{q}_2$:

$$K_1 = \frac{\frac{\dot{q}_1}{\dot{q}_2} - \frac{\dot{q}_1}{\dot{q}_2} \exp\left(\frac{\bar{\alpha}_W A_{WT}}{\rho c_P} \left(\frac{1}{\dot{q}_1} - \frac{1}{\dot{q}_2}\right)\right)}{1 - \frac{\dot{q}_1}{\dot{q}_2} \exp\left(\frac{\bar{\alpha}_W A_{WT}}{\rho c_P} \left(\frac{1}{\dot{q}_1} - \frac{1}{\dot{q}_2}\right)\right)} \quad (\text{B.79})$$

- für Gegenstromwärmetausch mit $\dot{q}_1 = \dot{q}_2 = \dot{q}$:

$$K_1 = K_2 = K = \frac{\bar{\alpha}_W A_{WT}}{1 + \frac{\bar{\alpha}_W A_{WT}}{\rho c_P \dot{q}}} \quad (\text{B.80})$$

K_2 ergibt sich aus (B.77) bzw. (B.79) durch Vertauschen der Indizes 1 und 2.

B.6 Zahlenwerte der Modellparameter

- Für alle Modelle gültige Parameterwerte:

$c_{P,G}$	1027 J/(kg K)
D_{ax}	$5.8 \cdot 10^{-3} \text{ m}^2/\text{s}$
$E = E_1$	76000 J/mol
$\Delta h_R = \Delta h_{R,1}$	$-1.3 \cdot 10^6 \text{ J/mol}$
$\Delta h_{R,2}$	$-6.5 \cdot 10^5 \text{ J/mol}$
$k_0 = k_{0,1} = k_{0,2}$	$1.6 \cdot 10^{10} \text{ mol}/(\text{ m}^3 \text{ s})$
M_G	0.02896 kg/mol
v	0.58 m/s
α_W	100 W/(m ² K)
$\overline{\alpha}_W$	50 W/(m ² K)
ϵ	0.39
λ	1.2 W/(m K)
$\overline{\lambda}$	5.5 W/(m K)
λ_W	21 W/(m K)
ρ_G	1.188 kg/ m ³
$(\rho c_P)_S$	558000 J/(m ³ K)
$(\overline{\rho c_P})$	951666 J/(m ³ K)
$(\rho c_P)_W$	$3.95 \cdot 10^6 \text{ J}/(\text{ m}^3 \text{ K})$

- Parameterwerte für den Zirkulationsreaktor:

l_S	1.034 m
l_{WT}	0.45 m
r_{ii}	0.0445 m
r_{ia}	0.0467 m
r_{ai}	0.0663 m
r_{aa}	0.0679 m

- Parameterwerte für den Doppelrohrzirkulationsreaktor:

a	0.28 m
A	$6.2 \cdot 10^{-3} \text{ m}^2$
l	1 m

Davon abweichende Werte sind im Text separat angegeben.

Literatur

- [1] AEA Industrial Technology, Harwell Laboratory, Oxfordshire, England. *Harwell Subroutine Library*, 1996.
- [2] D.W. Agar und W. Ruppel. Multifunktionale Reaktoren für die heterogene Katalyse. *Chemie-Ing.-Techn.*, 60:731–741, 1988.
- [3] M. Aluko und H. Chang. PEFLOQ: An algorithm for the bifurcational analysis of periodic solutions of autonomous systems. *Comp. Chem. Engng.*, 8:355–365, 1984.
- [4] H.D. Baehr und K. Stephan. *Wärme- und Stoffübertragung*. Springer, Berlin, Heidelberg, 1998.
- [5] J. Balmer und E.D. Gilles. Instationäre Prozeßführung zur katalytischen Abgasverbrennung. *Chemie-Ing.-Techn.*, 61:632–635, 1989.
- [6] V. Barelko, I.I. Kurochka, A.G. Merzhanov und K.G. Shkadinskii. Investigation of travelling waves on catalytic wires. *Chem. Engng. Sci.*, 33:805–811, 1978.
- [7] P. Barton, R. Allgor und W. Feehery. DSL48S – a large-scale differential-algebraic and parametric sensitivity solver. ABACUSS project report no. 97/1, Massachusetts Institute of Technology, 1997.
- [8] P.M. Battelino, C. Grebogi, E. Ott und J.A. Yorke. Multiple coexisting attractors, basin boundaries and basic sets. *Physica D*, 32:296–305, 1988.
- [9] M. Berezowski. A sufficient condition for the existence of single steady states in chemical reactors with recycle. *Chem. Engng. Sci.*, 45:1325–1329, 1990.
- [10] M. Berezowski. Dynamic profiles in chemical reactors with recycle. *Chem. Engng. Sci.*, 48:2799–2806, 1993.

- [11] M. Berezowski. Stabilization of unstable steady states of adiabatic tubular reactors with recycle. *Chem. Engng. Sci.*, 50:1989–1996, 1995.
- [12] C. Bischof, A. Carle, G. Corliss, A. Griewank und P. Hovland. ADIFOR-generating derivative codes from Fortran programs. *Scientific Programming*, 1:1–29, 1992.
- [13] H.G. Bock und J.P. Schlöder. Recent progress in the development of algorithms and software for large scale parameter estimation problems in chemical reaction systems. Technischer Bericht, Universität Heidelberg, 1987.
- [14] C.G. Broyden. A class of methods for solving nonlinear simultaneous equations. *Math. Comput.*, 19:577–593, 1965.
- [15] A. Burghardt und M. Berezowski. Generation of oscillatory solutions in a porous catalyst pellet. *Chem. Engng. Sci.*, 52:1767–1776, 1997.
- [16] M. Caracotsios und W.E. Stewart. Sensitivity analysis of initial value problems with mixed ODEs and algebraic equations. *Comp. Chem. Engng.*, 9:359–365, 1985.
- [17] P. Deuflhard. Computation of periodic solutions of nonlinear ODEs. *BIT*, 24:456–466, 1984.
- [18] E. Doedel. AUTO: Software for continuation and bifurcation problems in ordinary differential equations. Applied Mathematics Report, California Institute of Technology, 1986.
- [19] F.J. Doyle, H.M. Budman und M. Morari. Linearizing controller design for a packed-bed reactor using a low-order wave propagation model. *Ind. Engng. Chem. Res.*, 35:3567–3580, 1996.
- [20] I.S. Duff und J.K. Reid. The design of MA48, a code for the direct solution of sparse unsymmetric linear systems of equations. Technical report RAL-TR-95-039, Rutherford Appleton Laboratory, 1995.
- [21] E. Eich. Numerische Behandlung semi-expliziter differentiell-algebraischer Gleichungssysteme vom Index 1 mit BDF-Verfahren. Diplomarbeit, Universität Bonn, 1987.

- [22] G. Eigenberger. Influence of the wall on the dynamic behavior of homogeneous tubular reactors with a highly exothermic reaction. *Adv. Chem. Ser.*, 133:477–488, 1974.
- [23] G. Eigenberger und U. Niekem. Catalytic combustion with periodic flow reversal. *Chem. Engng. Sci.*, 42:2109–2115, 1988.
- [24] U. Epple. *Ein reduziertes Modell zur Beschreibung von Wellenausbreitungsvorgängen in nichtlinearen verteilten Systemen*. Dissertation, Universität Stuttgart, VDI-Verlag Düsseldorf, 1987.
- [25] O. Föllinger. *Laplace- und Fourier-Transformation*. Hüthig Buch Verlag, Heidelberg, 1990.
- [26] E.D. Gilles. *Systeme mit verteilten Parametern*. Oldenbourg Verlag, München, 1973.
- [27] E.D. Gilles. Quasi-stationäres Verhalten von wandernden Brennzonen. *Chem. Engng. Sci.*, 29:1211–1216, 1974.
- [28] E.D. Gilles. Netzwerktheorie verfahrenstechnischer Prozesse. *Chemie-Ing.-Techn.*, 69:1053–1065, 1997.
- [29] E.D. Gilles und G. Lauschke. Patentschrift DE 42 40 143 A 1, 1994.
- [30] M. Graham und I. Kevrekidis. Alternative approaches to the karhunen-loève decomposition for model reduction and data analysis. *Comp. Chem. Engng.*, 20:495–506, 1996.
- [31] P. Gray und S.K. Scott. *Chemical Oscillations and Instabilities: Non-linear Chemical Kinetics*. Clarendon Press, Oxford, 1994.
- [32] A. Griewank und G.W. Reddien. The calculation of Hopf points by a direct method. *IMA Journal of Numerical Analysis*, 3:295–303, 1983.
- [33] J. Guckenheimer und P. Holmes. *Nonlinear Oscillations, Dynamical Systems, and Bifurcations of Vector Fields*. Springer, New York, 1983.
- [34] B.D. Hassard, N.D. Kazarinoff und Y.-H. Wan. *Theory and Applications of Hopf Bifurcations*. Cambridge University Press, Cambridge, 1981.

- [35] V. Hlavacek und H. Hofmann. Steady state axial heat and mass transfer in tubular reactors. An analysis of the uniqueness of solutions. *Chem. Engng. Sci.*, 25:173–185, 1970.
- [36] M. Holdniok und M. Kubiček. DERPER – an algorithm for the continuation of periodic solutions in ordinary differential equations. *Journal of Computational Physics*, 55:254–267, 1984.
- [37] E. Hopf. Abzweigung einer periodischen Lösung von einer stationären Lösung eines Differential-Systems. *Ber. Math.-Phys. Kl. Sächs. Akad. Wiss.*, 94:1–22, 1942.
- [38] X. Hua, M. Mangold, A. Kienle und E.D. Gilles. Nonlinear inferential control of an autonomous periodic fixed-bed reactor. *J. Proc. Contr.*, 8:239–250, 1998.
- [39] X. Hua, M. Mangold, A. Kienle und E.D. Gilles. State profile estimation of an autothermal periodic fixed-bed reactor. *Chem. Engng. Sci.*, 53:47–58, 1998.
- [40] G. Iooss und D.D. Joseph. *Elementary Stability and Bifurcation Theory*. Springer, New York, 1990.
- [41] E.W. Jacobsen und M. Berezowski. Chaotic dynamics in homogeneous tubular reactors with recycle. *Chem. Engng. Sci.*, 53:4023–4029, 1998.
- [42] A.D. Jepson. Numerical Hopf bifurcation, Thesis, Part II. California Institute of Technology, Pasadena, 1981.
- [43] J. Khinast, Y.O. Jeong und D. Luss. Dependence of cooled reverse-flow reactor dynamics on reactor model. *AIChE J.*, 45:299–309, 1999.
- [44] J. Khinast und D. Luss. Mapping regions with different bifurcation diagrams of a reverse-flow reactor. *AIChE J.*, 43:2034–2047, 1997.
- [45] A. Kienle. *Nichtlineare Wellenphänomene und Stabilität stationärer Zustände in Destillationskolonnen*. Dissertation, Universität Stuttgart, VDI-Verlag Düsseldorf, 1997.
- [46] A. Kienle, G. Lauschke, V. Gehrke und E.D. Gilles. On the dynamics of the circulation loop reactor – Numerical methods and analysis. *Chem. Engng. Sci.*, 50:2361–2375, 1995.

- [47] A. Kienle und W. Marquardt. Nonlinear waves in counter-current separation processes involving highly nonideal multicomponent mixtures. Proc. AIChE Ann. Meeting, Paper 239d, Chicago, 1990.
- [48] U. Knöpp. Existence and stability of travelling waves in fixed-bed reactors. *Mathematical Methods in Applied Sciences*, 11:599–625, 1989.
- [49] G. Kolios. *Zur autothermen Führung der Styrolsynthese mit periodischem Wechsel der Strömungsrichtung*. Dissertation, Universität Stuttgart, VDI-Verlag Düsseldorf, 1997.
- [50] A. Kröner, P. Holl, W. Marquardt und E.D. Gilles. DIVA—An open architecture for dynamic simulation. *Comp. Chem. Engng.*, 14:1289–1295, 1990.
- [51] A. Kröner, W. Marquardt und E.D. Gilles. Computing consistent initial conditions for differential-algebraic equations. European Symposium on Computer Aided Process Engineering 1, ESCAPE-1, 24-28 May 1992, Elsinore, Denmark. *Supplement to Computers and Chemical Engineering*, 16:131–138, 1992.
- [52] M. Kubiček und M. Marek. *Computational Methods in Bifurcation Theory and Dissipative Structures*. Springer, New York, 1983.
- [53] M. Kulkarni und M. Duduković. A bidirectional fixed-bed reactor for coupling of exothermic and endothermic reactions. *AIChE J.*, 42:2897–2910, 1996.
- [54] R. Lamour. A well-posed shooting method for transferable DAEs. *Numer. Math.*, 59:815–829, 1991.
- [55] G. Lauschke. *Das dynamische Verhalten eines Zirkulationsreaktors*. Dissertation, Universität Stuttgart, VDI-Verlag Düsseldorf, 1997.
- [56] G. Lauschke und E.D. Gilles. Circulating reaction zones in a packed-bed loop reactor. *Chem. Engng. Sci.*, 49:5359–5375, 1994.
- [57] R. Leven, B. Koch und B. Pompe. *Chaos in dissipativen Systemen*. Akademie Verlag, Berlin, 1994.
- [58] D. Luss und N. R. Amundson. Stability of loop reactors. *AIChE J.*, 13:279–284, 1967.

- [59] K. Lust, D. Roose, A. Spence und A.R. Champneys. An adaptive Newton-Picard algorithm with subspace iteration for computing periodic solutions. *SIAM J. Sci. Computing*, 19:1188–1209, 1998.
- [60] C. Majer. *Parameterschätzung, Versuchsplanung und Trajektorienoptimierung für verfahrenstechnische Prozesse*. Dissertation, Universität Stuttgart, VDI-Verlag Düsseldorf, 1998.
- [61] M. Mangold und E. D. Gilles. Analysis of unsteady state chemical reactors by continuation methods. In F. Keil, W. Mackens, H. Voß und J. Werther, editors, *Scientific Computing in Chemical Engineering*, S. 149–155. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1996.
- [62] M. Mangold und E.D. Gilles. Örtlich verteilte periodische Prozesse: Zirkulierende Reaktionszonen. Schlußbericht zu BMBF 03 D 0033 B 6, 1998.
- [63] M. Mangold, A. Kienle, K.D. Mohl und E.D. Gilles. Nonlinear computation in DIVA – methods and applications. *Chemical Engineering Science*, 55:441–454, 2000.
- [64] W. Marquardt. Wellenausbreitung in verfahrenstechnischen Prozessen. *Chemie-Ing.-Techn.*, 61:362–377, 1989.
- [65] Y. Matros. *Catalytic Processes under Unsteady-State Conditions*. Elsevier, Amsterdam, 1989.
- [66] Y. Matros. Forced unsteady-state processes in heterogeneous catalytic reactors. *Canadian Journal of Chem. Engng.*, 74:566–578, 1996.
- [67] P.E. McDermott und H. Chang. On the global dynamics of an autothermal reactor stabilized by linear feedback control. *Chem. Engng. Sci.*, 39:1347–1356, 1984.
- [68] P.S. Mehta, W.N. Sams und D. Luss. Wrong-way behavior of packed-bed reactors. *AIChE J.*, 27:234–246, 1981.
- [69] K. D. Mohl, A. Spieker, E. Stein und E. D. Gilles. DIVA - Eine Umgebung zur Simulation, Analyse und Optimierung verfahrenstechnischer Prozesse. In A. Kuhn und S. Wenzel, Hrsg., *Simulationstechnik, 11. ASIM-Symposium in Dortmund*, S. 278–283. Vieweg Verlag, Braunschweig/Wiesbaden, 1997.

- [70] J.C. Morud und S. Skogestad. Analysis of instability in an industrial ammonia reactor. *AIChE J.*, 44:888–895, 1998.
- [71] J. Nelles, F. Mey und R. Adler. Experimentelle und Auswertungsmethoden zur reaktionstechnischen Untersuchung heterogen-(gas)katalytischer Prozesse. *Chemische Technik*, 39:514–517, 1987.
- [72] U. Niekens. *Abluftreinigung in katalytischen Festbettreaktoren bei periodischer Strömungsumkehr*. Dissertation, Universität Stuttgart, VDI-Verlag Düsseldorf, 1993.
- [73] U. Nowak und L. Weimann. A family of newton codes for systems of highly nonlinear equations. Technical report tr-91-10, Konrad-Zuse-Zentrum für Informationstechnik Berlin, 1991.
- [74] T. Obertopp, A. Spieker und E. D. Gilles. Plant-wide optimization of parallel batch recipes. *Accepted for AIChE 1998 Annual Meeting, 15–20 November 1998, Miami Beach, Florida*, 1998.
- [75] H.M. Park und D.H. Cho. The use of the Karhunen-Loève decomposition for the modeling of distributed parameter systems. *Chem. Engng. Sci.*, 51:81–98, 1996.
- [76] V. Pinjala, Y.C. Chen und D. Luss. Wrong-way behavior of packed-bed reactors: II. impact of thermal dispersion. *AIChE J.*, 34:1663–1672, 1988.
- [77] L.M. Pismen. Kinetic instabilities in man-made and natural reactors. *Chem. Engng. Sci.*, 35:1950–1978, 1980.
- [78] L.F. Razon und R.A. Schmitz. Multiplicities and instabilities in chemically reacting systems – a review. *Chem. Engng. Sci.*, 42:1005–1047, 1987.
- [79] B. Recke und S.B. Jørgensen. Complex nonlinear behaviour of a fixed bed reactor with reactant recycle. *Comp. Chem. Engng. Suppl.*, S. S179–S182, 1999.
- [80] M.J. Reilly und R.A. Schmitz. Dynamics of a tubular reactor with recycle: Part II. Nature of the transient state. *AIChE J.*, 13:519–527, 1967.
- [81] A. Renken. Unsteady-state operation of continuous reactors. *International Chemical Engineering*, 24:202–213, 1984.

- [82] S.I. Reshetnikov, E.A. Ivanov, E.M. Sadovskaya, V.P. Gaevoi und A.A. Ivanov. The use of the nonstationary state of a catalyst for improving the selectivity of reactions of partial hydrocarbon oxidation. *Russian Chemical Industry*, 29:382–386, 1997.
- [83] W. Rheinboldt, D. Roose und R. Seydel. *Numerical Analysis of Parametrized Non-linear Equations*. Wiley, New York, 1986.
- [84] M. Richter und E. Roschka. Örtlich verteilte periodische Prozesse: Katalytische Nachverbrennung im Zirkulationsreaktor. Schlußbericht zu BMBF 03 D 0034 B, 1998.
- [85] W. Ruppel. *Eine mathematische Beschreibung wandernder Reaktionszonen in Schütttschichten*. Dissertation, Universität Stuttgart, 1980.
- [86] Y.A. Saleh-Alhamed, R.R. Hudgins und P.L. Silveston. Periodic operation studies on the partial oxidation of propylene to acrolein and acrylic acid. *Chemical Engineering Science*, 47:2885–2890, 1992.
- [87] A.G. Salinger und G. Eigenberger. The direct calculation of periodic states of the reverse flow reactor – I. methodology and propane combustion results. *Chemical Engineering Science*, 51:4903–4913, 1996.
- [88] I. Schreiber und M. Marek. *Chaotic behaviour of deterministic dissipative systems*. Cambridge University Press, Cambridge, 1991.
- [89] H. Seiler und G. Emig. Reduktions-Oxidations-Zyklen im Festbettreaktor mit periodischer Strömungsumkehr. *Chemie-Ing.-Techn.*, 70:1397–1402, 1998.
- [90] R. Seydel. Numerical computation of periodic orbits that bifurcate from stationary solutions of ordinary differential equations. *Applied Mathematics and Computations*, 9:257–271, 1981.
- [91] R. Seydel. *Practical Bifurcation and Stability Analysis: From Equilibrium to Chaos*. Springer, New York, 1994.
- [92] R. Seydel und V. Hlavacek. Role of continuation in engineering analysis. *Chemical Engineering Science*, 42:1281–1295, 1987.
- [93] R. Seydel und V. Hlavacek. Strategy of calculation of periodic solutions. *Chemical Engineering Science*, 42:2927–2933, 1987.

- [94] S. Shvartsman und M. Sheintuch. One- and two-dimensional spatiotemporal thermal patterns in a fixed-bed reactor. *Chem. Engng. Sci.*, 50:3125–3141, 1995.
- [95] P. Silveston, R.H. Hudgins und A. Renken. Periodic operation of catalytic reactors – introduction and overview. *Catalysis Today*, 25:91–112, 1995.
- [96] M. Somani, S. Viswanath, J. Khinast und D. Luss. Maximum temperature in a reverse-flow reactor with two independent reactions. *Chem. Engng. Sci.*, 52:2483–2495, 1997.
- [97] A. Stankiewicz und M. Kuczynski. An industrial view on the dynamic operation of chemical converters. *Chemical Engineering and Processing*, 34:367–377, 1995.
- [98] J. Stoer. *Numerische Mathematik 1*. Springer, Berlin, Heidelberg, 1994.
- [99] J. Thompson und H.B. Stewart. *Nonlinear Dynamics and Chaos*. John Wiley & Sons, Chichester, 1986.
- [100] H. Tiemessen. Modellprädiktive Regelung des Zirkulationsfestbettreaktors. Diplomarbeit, Universität Stuttgart, Universität Twente, 1997.
- [101] VDI-Gesellschaft. *VDI-Wärmeatlas*. Springer, Berlin, Heidelberg, 1997.
- [102] D. Vortmeyer und R.J. Schaefer. Equivalence of one- and two-phase models for heat transfer processes in packed-beds: One dimensional theory. *Chem. Engng. Sci.*, 29:485–491, 1974.
- [103] L.T. Watson, S.C. Billups und A.P. Morgan. HOMPAC: a suite of codes for globally convergent homotopy algorithms. *ACM Trans. Math. Software*, 13:281–310, 1987.
- [104] K.R. Westerterp. Multifunctional reactors. *Chem. Engng. Sci.*, 47:2195–2206, 1992.
- [105] E. Wicke und D. Vortmeyer. Zündzonen heterogener Reaktionen in gasdurchströmten Körnerschichten. *Zeitschrift für Elektrochemie*, 63:145–152, 1959.
- [106] V.Z. Yakhnin und M. Menzinger. Moving hot spots and resonance in adiabatic packed-bed reactors. *AIChE J.*, 44:1222–1225, 1998.
- [107] V.Z. Yakhnin, A.B. Rovinsky und M. Menzinger. Absolute instability of a tubular packed-bed reactor with recycling. *Chem. Engng. Sci.*, 50:1591–1593, 1995.

- [108] X. Zhou, L. Liu, Y. Dai und W. Yuan. Modeling of a fixed-bed reactor using the K-L expansion and neural networks. *Chem. Engng. Sci.*, 51:2179–2188, 1996.