DEUTSCHE DEMOKRATISCHE REPUBLIK

# PATENTSCHRIFT

(12) **Wirtschaftspatent**

(19) **DD** (11) **257 396 A1**

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

4(51) **B 01 J 8/02**

**AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN**

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

| (21) | WP B 01 J / 299 652 2 | (22) | 02.02.87 | (44) | 15.06.88 |
|---|---|---|---|---|---|

(71) Kombinat VEB Chemische Werke Buna, Schkopau, 4212, DD
(72) Adler, Roland, Dr. Dipl.-Ing.; Helmer, Arnold, Dipl.-Ing.; Schmoz, Günter, Dipl.-Chem.; Nelles, Jochen, Dr. Dipl.-Ing.; Henke, Gerhard, DD

## (54) Verfahren zur Ermittlung von Prozeßdaten für die mathematische Modellierung heterogen-katalytischer Prozesse

(55) Integralreaktor, Festbett, Katalyse, Versuch, Prozeßdaten, Reaktorschüsse, Meßzellen, Meßsonden, Betriebsweise, polytrop, adiabat, thermoneutral, Strömungsbedingungen, Vermischung

(57) Verfahren zur Ermittlung von Prozeßdaten für die mathematische Modellierung heterogen-katalytischer Prozesse in der chemischen Forschung, beispielsweise der Reaktionskinetik sowie der Wärme- und Stofftransportvorgänge in fluiddurchströmten Katalysator- bzw. Inertpartikelhaufwerken. Auf der Grundlage von Computertrendberechnungen mit einem a priori Reaktormodell wird ein reaktionsspezifischer Integralversuchsreaktor aus aktiv und passiv auf den Reaktionsablauf einwirkenden Bauelementen strukturiert, mit dem man in der Lage ist, bei konstanten Zulaufbedingungen am Reaktoreintritt die Betriebsweisen Aufheizung/Abkühlung, polytrope, adiabate und thermoneutrale Reaktionsführung sowie variierte Strömungsbedingungen und radiale Wärmetransportwege zu realisieren. Die Meßwerterfassung erfolgt durch Meßsonden, die direkt in der Partikelschüttung an den Orten der höchsten Reaktionsintensität angeordnet sind.

**ISSN 0433-6461**

11 Seiten

**Patentanspruch:**

Verfahren zur Ermittlung von Prozeßdaten für die mathematische Modellierung heterogen-katalytischer Prozesse in der chemischen Forschung, beispielsweise der Reaktionskinetik sowie von Wärme- und Stofftransportvorgängen in fluiddurchströmten Katalysator- bzw. Inertpartikelhaufwerken, auf der Grundlage von Trendberechnungen mit einem a priori Reaktormodell, **gekennzeichnet dadurch**, daß die Ermittlung der Prozeßdaten bei von der Umgebung unbeeinflußten Bedingungen unter Verwendung eines reaktionsspezifisch strukturierten, modular aufgebauten Integralreaktors, der

- aus wärmeisolierten, temperierbaren Reaktorschüssen, deren Temperierung mittels fluider Wärmeträger erfolgt, die in einer Gewindenut über die Reaktorschußoberfläche zwangsgeführt werden und mit Katalysator oder inerten Partikeln gefüllt sind,
- Meßzellen bestückt mit Meßsonden für die zu messenden physikalischen oder stofflichen Größen, die an beliebigen axialen und/oder radialen Positionen größter Prozeßintensität im Partikelhaufwerk angeordnet sind,
- wärmeisolierten, nichttemperierten Reaktorschüssen, die wahlweise mit Katalysator oder inerten Partikeln gefüllt sind,
- wärmeisolierten Vermischungsschüssen, die gegebenenfalls mit konischen Erweiterungen oder Verengungen versehen sein können, fluidverteilende Einbauten aufweisen, oder mit Partikeln gefüllt sind und Anschlüsse zur Zwischeneinspeisung von Reaktanden oder inerten Komponenten besitzen und
- wärmeisolierten Zwischenringen, die ebenfalls mit Katalysator oder inerten Partikeln gefüllt sein können,

besteht, unter den Betriebsbedingungen Abkühlung oder Aufheizung, gelenkter Temperaturführung in axialer und radialer Richtung, ungelenkter bzw. thermoneutraler Temperaturführung sowie unter variierbaren Strömungsbedingungen und Transportwegen, über die Veränderung der Durchmesser der Reaktorbauteile, durchgeführt wird.

Hierzu 1 Seite Zeichnung

**Anwendungsgebiet der Erfindung**

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Ermittlung von Prozeßdaten für die mathematische Modellierung heterogen-katalytischer Prozesse in der chemischen Forschung, wie beispielsweise der Reaktionskinetik sowie von Wärme- und Stofftransportvorgängen in fluiddurchströmten Katalysator- bzw. Inertpartikelhaufwerken, auf der Grundlage von Trendberechnungen mit einem a priori Reaktormodell.

**Charakteristik des bekannten Standes der Technik**

Für die Neu- oder Weiterentwicklung von heterogen-katalytischen Reaktionsprozessen in Festbettreaktoren einschließlich der dafür eingesetzten Katalysatoren werden verstärkt mathematische Modelle eingesetzt. Zur Ermittlung der in den Modellen enthaltenen Modellparameter, insbesondere reaktionskinetische und Parameter des Stoff- und Wärmetransportes, benötigt man stets reaktionsspezifische Meßdaten aus gradientenbehafteten Versuchsreaktoren. Auf der Grundlage dieser Meßdaten und des postulierten mathematischen Reaktormodells werden unter Anwendung von statistischen Methoden durch nichtlineare Regression die Modellparameter bestimmt. Wegen des sehr großen Rechenaufwandes, der aus der iterativen, numerischen Durchrechnung des Reaktormodells und des Optimierungsproblems resultiert, sind solche Aufgaben der sog. Parameterschätzung nur durch die Anwendung leistungsfähiger Großrechner, erst in jüngster Zeit überhaupt lösbar. Der Erfolg der Quantifizierung mathematischer Reaktormodelle hängt entscheidend von dem Informationsgehalt, d. h. der Aussagekraft, sowie der Genauigkeit der reaktionsspezifisch ermittelten Meßdaten ab. Aus diesem Sachverhalt leiten sich neuartige erfinderische Aufgabenstellungen für die Entwicklung von gradientenbehafteten Versuchsreaktoren und ihrer Meßtechnik, sowie Arbeitsverfahren zur Gewinnung von Meßdaten mit dem erforderlichen, hohen Informationsgehalt ab.
Zur Gewinnung der Meßdaten werden traditionell kompakte Strömungsrohrreaktoren in Labor-, kleintechnischen, oder Pilotanlagen verwendet, die man wegen der Wärmetönung, die mit dem Reaktionsablauf in der Regel verbunden ist, kühlt (exotherme Reaktion) oder beheizt (endotherme Reaktion). Die stoffliche Umsetzung der Reaktionspartner stellt sich zwischen dem Reaktorein- und -austritt im Ergebnis des Reaktionsfortschrittes über alle Schichten der Katalysatorpartikeln ein, so daß solche Versuchsreaktoren als Integralreaktoren bezeichnet werden. In Folge des Reaktionsablaufes bilden sich in der Katalysatorschüttung axiale und radiale Temperatur-, Konzentrations- und Druckunterschiede, d. h. sog. Gradienten, aus, die als Informationsträger ein Maß für den Ablauf aller chemisch-physikalischen Teilvorgänge sind. Ihre Vermessung erfolgt hinsichtlich der Temperatur in Schutzrohren, die in der Zentralzone des Integralreaktors angeordnet werden, durch ein axial

verschiebbares Thermoelement oder ein fest an unterschiedlichen axialen Positionen installiertes Thermoelementbündel. Die Messung der Konzentration beschränkt sich in der Regel auf den Reaktorein- und -austritt.
Diese Versuchstechnik hat den Nachteil, daß jeder Versuchsreaktor mit einem hohen Aufwand als Unikat entwickelt, gefertigt und erprobt werden muß. Die Meßtechnik ist für die Zwecke der mathematischen Modellierung völlig unzureichend, weil die Gradienten im Festbett nicht axial und radial, also zweidimensional, vermessen werden und die Temperaturmessung stark fehlerbehaftet ist, wobei man durch das Schutzrohr die Partikelschüttung wesentlich stört.
In der Dissertation von FIAND (Universität Erlangen-Nürnberg, 1978) erfolgte erstmalig die Untersuchung einer heterogen-gaskatalytischen Reaktion in einem speziell für die mathematische Modellierung entwickelten, modular aufgebauten Integralversuchsreaktor. Das System besteht aus Reaktorschüssen mit 50 mm Innendurchmesser von 10 bis 50 cm Länge und Meßsonden, die nach neuen Meßprinzipien entwickelt wurden. Die Schüsse sind mit Katalysator gefüllt und können temperiert werden.
Der Aufbau zu einem Versuchsreaktor erfolgt so, daß über genormte Flanschanschlüsse die Reaktorschüsse unterschiedlicher Länge mit jeweils einer Meßsonde kombiniert werden. Zum Einsatz gelangen entweder Temperaturmeßsonden mit 25 über den Radius verteilten Thermoelementen oder Konzentrationsmeßsonden mit sechs Kapillarröhrchen zur Gasprobennahme für prozeßanalytische Zwecke und einer Temperaturmessung in der Rohrachse.
Mit diesem modular aufgebauten System gelang es erstmals simultan axiale und radiale Temperatur- und Konzentrationsgradienten für die Paramterschätzung in einem zweidimensionalen, quasihomogenen mathematischen Reaktormodell zu vermessen. Es wurden maximal zwei reaktionskinetische und zwei Wärmetransportparameter ermittelt.
Das beschriebene System hat den Mangel, daß es sich nur für die Untersuchung ausgewählter Reaktionszustände eignet und die Lösung ausgewählter experimenteller Aufgaben zuläßt. Beispielsweise beschränkt sich das System auf die nichtisotherme nichtadiabatische, d.h. polytrope Betriebsweise. Eine für viele mathematische Modellierungsaufgaben wünschenswerte, teilweise oder vollständig entkoppelte Untersuchung der chemischen und physikalischen Teilvorgänge bei einem eingestellten Versuchszustand ist dadurch nicht möglich. Außerdem sind die Freiheitsgrade zur meßtechnischen Vermessung der im Katalysatorbett auftretenden axialen Gradienten zu gering. Bei der konstruktiven Lösung ist es beispielsweise für stark exotherme Reaktionen nicht möglich, sehr steile, auf wenige Zentimeter beschränkte Gradienten zu erfassen, weil die Entfernung zwischen zwei Meßsonden minimal 10 cm beträgt und die Messungen selbst auf die axiale Position der Meßsonden lokalisiert sind. Im Falle der Untersuchung von Reaktionen mit schwacher Wärmetönung, bei der geringe Gradienten im Festbett auftreten, reicht der Informationsanfall an keiner Position des Reaktors für mathematische Modellierungszwecke aus.
Durch die Beschränkung des Systems auf einen Rohrdurchmesser können keine Meßdaten gewonnen werden, die eine Maßstabsübertragung im erforderlichen Umfang ermöglichen. Dieser Mangel wird in das mathematische Modell zwangsläufig übertragen. Letztlich reicht der zwar gegenüber der traditionellen Versuchstechnik wesentlich erhöhte Informationsgehalt insgesamt noch nicht aus, mehr als vier Modellparameter simultan zu schätzen. Wegen der fehlenden Entkopplungsmöglichkeiten können auch keine sequentiellen Methoden angewendet werden, nach denen man beispielsweise im ersten Schritt reaktionskinetische unabhängig von wärmetechnischen Parametern, im zweiten Schritt wärmetechnische Parameter unabhängig von reaktionskinetischen udn im dritten Schritt alle Parameter zusammen schätzt.

**Ziel der Erfindung**

Ziel der Erfindung ist ein Verfahren zur Ermittlung von Prozeßdaten für die mathematische Modellierung heterogen-katalytischer Prozesse in der chemischen Forschung, deren Informationsgehalt für die Parameterschätzung mit statistischen Methoden durch Anwendung der EDV, bei einem geringen apparativen und experimentellen Zeitaufwand so hoch ist, daß die Aufwendungen für Maßstabsvergrößerungen in die Dimension der Produktionsanlagen wesentlich gesenkt werden können.

**Darlegung des Wesens der Erfindung**

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Ermittlung von Prozeßdaten zu entwickeln, mit dem unter Verwendung eines reaktionsspezifisch aus typisierten aktiv und passiv auf den Prozeßablauf einwirkenden Bauelementen zusammengefügten Integralversuchsreaktors, sich bei konstanten Verhältnissen am Reaktoreintritt, verschiedene Betriebsweisen erzielen und meßtechnisch charakterisieren lassen, wobei im Vergleich zum großtechnischen Prozeß geringe Reaktandenströme und Katalysatormengen bzw. Reaktorvolumina eingesetzt werden.
Erfindungsgemäß wird die Aufgabe gelöst, indem auf der Grundlage von Computertrendberechnungen mit einem a priori Reaktormodell die untereinander paßfähigen aktiven Bauelemente

- **temperierter Reaktorschuß**, ausgeführt in unterschiedlichen Längen und Rohrdurchmessern, mit in Form einer Rechteckgewindenut durch einen fluiden Wärmeträger temperierter Innenwand, wahlweise gefüllt mit Katalysator oder inerten Partikeln, isoliert,
- **Meßzelle**, bestückt mit Meßsonden für Thermoelemente zur Temperaturmessung, Meßsonden zur Gasprobenahme für die Konzentrationsmessungen und Meßsonden für die Druckmessung, wahlweise auch gemischte Meßzellen mit Meßsonden für die Temperatur-, Konzentrations- und Druckmessung, mit Köpfen der Meßsonden, die meßtechnisch günstig gestaltet, direkt an beliebigen axialen und radialen Positionen im Partikelhaufwerk angeordnet werden können und einer wärmetechnisch günstig gestalteten Meßzelle, die mit Partikeln aufgefüllt ist, isoliert

sowie die passiven Bauelemente

- **nichttemperierter Reaktorschuß**, ausgeführt in unterschiedlichen Längen und Rohrdurchmessern, vollständig isoliert, wahlweise gefüllt mit Katalysator oder inerten Partikeln,
- **Vermischungsschuß**, ausgeführt mit unterschiedlicher Länge, mit und ohne konische Erweiterung oder Verengung, vollständig isoliert, wahlweise gefüllt mit Partikeln oder bekannten fluidverteilenden Einbauten, versehen mit einem Stutzen zur Zwischeneinspeisung von Reaktanden oder Fremdgasen,
- **Zwischenring**, ausgeführt mit unterschiedlichen Längen und Rohrdurchmessern, wahlweise gefüllt mit Katalysator- oder inerten Partikeln, isoliert

zu einem Integralversuchsreaktor reaktionsspezifisch so zusammengesetzt werden, daß man im Bereich der für den zu untersuchenden Prozeß technisch sinnvollen Raktionstemperaturen und Drücke, sowie unter Beachtung der für den Katalysator zulässigen Maximaltemperaturen bei konstanten Verhältnissen am Reaktoreintritt hinsichtlich Temperatur, Konzentration, Druck und Durchsatz, die Betriebsweisen

- **Abkühlung oder Aufheizung,** in einem temperierten Reaktorschuß mit inerten Partikeln katalysatorgleicher Abmessung und Wärmetransporteigenschaften bei entsprechender Festlegung der Zulaufbedingungen für den Wärmeträger,
- **gelenkte Temperaturführung,** in einem temperierten Reaktorschuß mit Katalysatorfüllung und entsprechender Festlegung der Zulaufbedingungen für den Wärmeträger,
- **ungelenkte Temperaturführung,** in einem nichttemperierten, vollständig isolierten Reaktorschuß mit Katalysatorfüllung,
- **thermoneutrale Temperaturführung,** in einem temperierten Reaktorschuß mit einer Füllung aus inerten und Katalysatorpartikeln und entsprechender Führung des Wärmeträgers so, daß axiale Temperaturunterschiede nahezu verschwinden

zur Gewinnung von Meßdaten bei unterschiedlichen thermischen Reaktionsführungen realisieren kann und außerdem die Einstellung von Betriebsweisen bei

- **veränderten Strömungsbedingungen** und
- veränderten **radialen Wärmetransportwegen**

durch die Verwendung von mit Katalysator gefüllten, temperierten Reaktorschüssen mit unterschiedlichen Durchmessern zur Gewinnung von Meßdaten möglich ist, wobei

- durch den Einbau der Vermischungsschüsse wahlweise eine Glättung der Gradienten des in Strömungsrichtung vorgelagerten Reaktorschusses bzw. zur weiteren Veränderung des Reaktionsablaufes eine Zwischeneinspeisung von fluiden Medien so erfolgt, daß in den nachfolgenden Reaktorschuß ein homogenisierter Fluidstrom eintritt und
- die Informationsgewinnung über die Temperatur-, Konzentrations- und Druckverhältnisse durch eine oder zwei mit einem Zwischenring verbundene Meßzellen erfolgt, die zwischen die Bauelemente so geflanscht werden, daß ihre Meßsonden im Partikelhaufwerk gerade an den radialen und axialen Positionen messen, an denen die Intensität des Reaktionsablaufes am größten ist.

Die Abstufung der Längen der Reaktor- und Vermischungsschüsse erfolgt so, daß die Meßzellen und ihre Meßsonden an den gewünschten axialen und radialen Orten im Festbett positioniert werden können. Unter Beachtung des zulässigen Bereiches für die Reaktionstemperatur werden die Rohrdurchmesser so festgelegt, daß die Strömungsgeschwindigkeiten und die radialen Wärmetransportwege von Bauelement zu Bauelement möglichst große Änderungen erfahren.

Der Regelfall ist der Einbau von Reaktorschüssen mit gelenktem Temperaturverlauf. Dies gilt insbesondere für den Bereich dominierender Reaktionskinetik. In dem Bereich dominierender Wärmetransportvorgänge sollte der Einbau von Bauelementen mit ungelenktem Temperaturverlauf erfolgen, weil die adiabatische Betriebsweise nur bei geringen Reaktionsgeschwindigkeiten beherrscht wird. Der Einsatz thermoneutral betriebener Reaktorschüsse ist auf Reaktionen mit schwacher Wärmetönung bzw. ebenfalls Reaktionsabläufe mit geringer Reaktionsgeschwindigkeit beschränkt.

Der Einsatz der Vermischungsschüsse erfolgt stets zwischen zwei Meßzellen als Verbindungselement von unterschiedlich betriebenen Reaktorschüssen, wobei im Falle einer Zwischeneinspeisung diese im Bereich des Eintrittsflansches realisiert werden sollte. Damit wird die Homogenisierung des Mediengemisches gefördert. Im Falle einheitlicher Rohrdurchmesser der Reaktorschüsse wird als Vermischungsschuß ein untemperierter Reaktorschuß verwendet, der beispielsweise mit inerten Partikeln kleinen Durchmessers gefüllt ist. Im Falle der Verbindung von Reaktorschüssen unterschiedlicher Rohrdurchmesser ist der Vermischungsschuß entsprechend konisch erweitert oder verengt. In beiden Fällen erfolgt in den Vermischungsschüssen die Glättung der in Strömungsrichtung aus dem vorhergehenden Reaktorschuß oder durch die Zwischeneinspeisung eingetragenen Temperatur- und Konzentrationsunterschiede, wobei das Ergebnis ihrer Wirkungsweise durch die begrenzenden Meßzellen kontrolliert und gleichzeitig die Ein- bzw. Austrittsverhältnisse der Reaktorschüsse meßtechnisch fixiert werden.

Die Zwischenringe benötigt man zur Verbindung von zwei Meßzellen zwischen zwei Reaktorschüssen, wodurch man eine Erhöhung der Meßsondenzahl, beispielsweise bei steilen Temperatur- und Konzentrationsgradienten realisieren lassen. Die maximale Länge ist aus statischen Stabilitätsgründen im Zusammenbau und im Interesse der Reduzierung der Wärmeverluste auf 50 mm begrenzt. Die Zwischenringe können anwenderspezifisch mit Katalysator- oder inerten Partikeln gefüllt werden und gleichzeitig als Vermischungsschüsse fungieren, falls mit den wenigen Partikellagen eine ausreichende Homogenisierung erreichbar ist.

Die Meßzellen sollten maximal mit 24 Meßsonden bestückt werden. Die Bestückung ist abhängig vom Radius der Reaktorschüsse, d. h. sie reduziert sich bei kleinem Rohrdurchmesser. Dies bedeutet für die Meßwerterfassung aber in der Regel keine Einschränkung, weil sich in diesem Fall auch die radialen Gradienten der Zustandsgrößen verkleinern. Die Verwendung als Temperatur-, Konzentrations- oder gemischte Meßzelle sowie die Positionierung im Festbett sind anwenderspezifisch so festzulegen, daß man die Störung des Haufwerkes minimiert. In der Regel verwendet man am Reaktorein- und -austritt kombinierte Meßzellen mit einer stark reduzierten Meßsondenanzahl, weil die Temperatur- und Konzentrationsunterschiede schwach ausgeprägt sind. Im Falle der Betriebsweise Aufheizung/Abkühlung werden nur Temperaturmeßzellen benötigt. Das gleiche gilt für die Überprüfung der Homogenisierung am Ende eines Vermischungsschusses.

Komplettiert wird der Versuchsreaktor durch eine Reaktorhaube bzw. den -boden, die anwendungsspezifisch den Anschluß zu den Verbindungsrohrleitungen herstellen, wobei ihre Auslegung so zu erfolgen hat, daß strömungstechnisch günstige An- und Abströmbedingungen in die bzw. aus der Katalysatorschicht realisiert werden.

Durch die Ausrüstung der Reaktor- und Vermischungsschüsse mit genormten Nutflanschen, der Meßzellen mit den entsprechenden Federn und der Zwischenringe mit Nuten, sind alle Bauelemente unabhängig von der Strömungsrichtung des Prozeßmediums funktionsfähig und kombinierbar.

Der erfindungsgemäß nach den Computertrendberechnungen aufgebaute Integralreaktor ist vor seiner technischen Realisierung erneut mit dem a priori Reaktormodell nachzurechnen, um die Einhaltung der Prozeßgrenzen, die sichere Betriebsweise und den gewünschten Informationsanfall in jedem Bauelement überprüfen zu können.

**Anwendungsbeispiel**

Zur Quantifizierung (Schätzung) der Modellparameter in einem mathematischen Reaktormodell für die stark exotherme Vinylchloridsynthese aus Ethin und Chlorwasserstoff an ungealterten $HgCl_2$-Aktivkohlekatalysatoren in der Gasphase, sind im Technikumsmaßstab in einem erfindungsgemäß aufgebauten und meßtechnisch ausgerüsteten Integralversuchsreaktor Prozeßdaten zu gewinnen.
Dazu wurde zunächst mit einem in der Fachliteratur publizierten a priori Reaktormodell die bekannte Betriebsweise in einem kompakten, gekühlten Strömungsrohr mit einer nichtisothermen, nichtadiabatischen, d.h. polytropen Reaktionsführung, im Reaktor durchgerechnet. Der Innendurchmesser des Katalysatorraumes betrug 51 mm, die Reaktorlänge wurde so gewählt, daß mit dem vorgegebenen Durchsatz am Reaktoreintritt ein nahezu vollständiger Umsatz erfolgte. Die resultierende Reaktorlänge betrug 4m. Bei einer Mischgaseintrittstemperatur von 30°C, und Kühlmitteltemperaturen bei Gegenstromkühlung am Eintritt von 75°C und Austritt von 90°C wurde eine maximale Reaktionstemperatur von 215°C ermittelt. Weiter ist bekannt, daß wegen der Absublimation der Aktivkomponente $HgCl_2$ vom Aktivkohleträger die maximale Reaktionstemperatur unter 240°C liegen sollte. Demzufolge liegt der Bereich der sinnvollen und zulässigen Reaktionstemperaturen zwischen 70 und 240°C.
Bei der bekannten Versuchsdurchführung tritt lediglich ein Extremwert im axialen Temperaturprofil bei 90cm auf. Der spezifische axiale Temperaturgradient beträgt 0,46K/cm.
Mit dem gleichen Reaktormodell wurde der in Fig. 1 und Tab. 1 schematisch charakterisierte Integralversuchsreaktor so strukturiert und hinsichtlich der Rohrradien und Baulängen dimensioniert, daß bei gleichem Gasdurchsatz und Eintrittsbedingungen der Umsatz bei einer Aufbaulänge von etwa 4m vollständig erfolgte und in keinem Bauelement die zulässige Reaktionstemperatur von 240°C überschritten wurde. Die resultierenden Radien und Baulängen sind in Tab. 1 zusammengestellt. Die Füllung der Bauelemente erfolgte gemäß Tab. 2 mit Katalysatorpartikeln, ungetränkten Aktivkohlepartikeln, die eine katalysatorgleiche Geometrie und näherungsweise gleiche Wärmetransporteigenschaften aber keine katalytische Aktivität aufweisen, sowie mit inerten Glaskugeln. Die in den Bauelementen erfindungsgemäß unterschiedlich zu realisierenden Betriebsweisen sind in den Tabellen 1, 2 und 3 charakterisiert. Im Vergleich zur bekannten Versuchsdurchführung erhöht sich ihre Anzahl von einer auf acht. Der erhöhte Informationsanfall ist durch die Anzahl der Extremwerte, die sich von einem auf zehn erhöhen sowie den Zahlenwert des spezifischen, axialen Temperaturgradienten gemäß Tab. 4 charakterisiert. Im Vergleich zur bekannten Betriebsweise, ist letzterer in jedem Bauelement größer. Die Positionierung der Meßfühler erfolgt erfindungsgemäß so, daß eine ausreichende Anzahl an Meßköpfen an den Orten der höchsten Reaktionsintensität angeordnet sind. Dazu werden die in Tab. 5 charakterisierten Meßzellen mit ihren Temperatur-, Konzentrations- und Druckmeßsonden zwischen die gemäß Fig. 1 zusammengefügten Reaktorschüsse geflanscht. Die entsprechenden axialen Positionen der Meßzellen sind in Tab. 5 zusammengestellt. In der Tab. 6 erfolgt eine Charakterisierung der axialen und radialen Positionierung der Meßköpfe in der Partikelschüttung des Integralversuchsreaktors. Wie nachfolgend an Beispielen gezeigt wird, erreicht man damit eine günstige Vermessung des hohen Informationsanfalles. Mit den Meßzellen A und B kann das radiale Temperaturprofil im temperierten Reaktorschuß 1 aller 40mm aufgenommen werden. Wegen der immer schwächer ausgeprägten radialen Konzentrationsprofile erfolgt hier nur die Vermessung eines axialen Profils bei $r = 0{,}65$ und radialen Profils bei 120mm Aufbaulänge.
Mit den Meßzellen C und D wird bei einer wegen der Rohrradiusverkleinerung eingeschränkten Meßsondenzahl nur das Zentrum und die Wandnähe hinsichtlich der axialen Temperaturen, sowie die Konzentration bei $r = 0{,}65$ vermessen. Dies ist ausreichend, weil wegen des geringeren Rohrdurchmessers die radialen Profile schwächer ausgeprägt sind.
Mit den Meßzellen E und F wird die Kühlung im temperierten Reaktorschuß 5 in Abwesenheit der Reaktion sehr fein, radial an fünf Positionen aller 90mm, vermessen. Konzentrationsmessungen sind nicht erforderlich.
Mit den Meßzellen P und Q erfolgt eine Vermessung der vollständigen radialen Temperaturprofile aller 60mm, eines radialen sowie des vollständigen axialen Konzentrationsprofiles, weil die Reaktionsintensität durch die Zwischeneinspeisung im Vermischungsschuß 9 sich steigert.
Im nichttemperierten, d.h. adiabatischen Reaktorschuß 13 wird das gradientenbehaftete Temperaturprofil des Reaktorschusses 12 noch am Eintritt vermessen. Später reicht die Messung im Zentrum und in Wandnähe aus, weil sich der Temperaturgradient auf Grund der fehlenden Temperierung der Reaktorwand nach wenigen Partikellagen ausgleicht.
Die Überprüfung rotationssymmetrischer Eigenschaften kann an der axialen Position 3160 mit der Meßzelle U erfolgen, indem alle 22 Temperaturmeßköpfe auf diesem axialen Niveau radiusquadratisch angeordnet sind.
Die Messungen in den Vermischungsschüssen beschränken sich auf die Kontrolle der Homogenisierung, indem nur im Rohrzentrum und in Wandnnähe die maximalen, radialen Temperaturgradienten erfaßt werden.
Die Zwischenringe G, J, H werden zur Erhöhung der Meßsondenzahl in den Reaktordüsen 5, 7 und 8 benötigt.
Alle Druckmessungen erfolgen in der Mitte der Meßzellen in einem Ringkanal.
Auf Grund der Vielzahl der Messungen erfolgte die Meßwerterfassung automatisch mit Prozeßrechnern.
Der erfindungsgemäß aufgebaute, betriebene und meßtechnisch ausgerüstete Integralversuchsreaktor bietet neuartige Möglichkeiten zur Gewinnung von Meßdaten für die Parameterschätzung im mathematischen Reaktormodell.
In den polytrop, mit gelenkter Temperaturführung betriebenen Reaktorschüssen 1, 3, 7, 8, 10 und 14 treten alle chemisch-physikalischen Teilvorgänge simultan auf. Es werden drei unterschiedliche Massenstromgeschwindigkeiten und radiale Transportwege durch die veränderten Radien und eine zusätzliche Veränderung der hydrodynamischen Bedingungen durch die Zwischeneinspeisung erzielt. Die daraus resultierenden Unterschiede der Betriebsweise sind in Tab. 3 charakterisiert. Für die Parameterschätzung gestatten die Informationen aus diesen Bauelementen die Schätzung der reaktionskinetischen sowie Wärme- und Stofftransportparameter simultan. In den Bauelementen 5, 12 und 15 liegen Bedingungen ohne Reaktionsablauf vor, so daß mit diesen Informationen die Wärmetransportparameter entkoppelt in zwei unterschiedlichen Geometrien und mit Unterscheidung zwischen Abkühlung und Aufheizung modelliert werden können. Im Bauelement 13 bei adiabatischer und im Bauelement 17 bei thermoneutraler Betriebsweise werden Reaktionszustände realisiert, die radiale Temperaturgradienten ausschalten. Dadurch kann der Reaktionsablauf entkoppelt vom radialen Wärmetransport direkt proportional dem axialen Temperaturverlauf bzw. nahezu isotherm modelliert werden. Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren war es möglich, bis zu 10 Modellparameter zu ermitteln.

**Tabelle 1:** Erfindungsgemäßer Aufbau des Integralversuchsreaktors

| Bauelement | | Hauptabmessungen | |
|---|---|---|---|
| Pos. in Figur 1 | Bezeichnung | Radien mm | Länge mm |
| 1 | Temperierter Reaktorschuß | 51 | 150 |
| 2 | Vermischungs-schuß | 51 auf 33 | 150 |
| 3 | Temperierter Reaktorschuß | 33 | 250 |
| 4 | Vermischungs-schuß | 33 auf 80 | 250 |
| 5 | Temperierter Reaktorschuß | 80 | 200 |
| 6 | Vermischungs-schuß | 80 auf 51 | 150 |
| 7 | Temperierter Reaktorschuß | 51 | 150 |
| 8 | Temperierter Reaktorschuß | 51 | 250 |
| 9 | Vermischungsschuß mit Zwischeneinsp. | 51 auf 80 | 150 |
| 10 | Temperierter Reaktorschuß | 80 | 250 |
| 11 | Vermischungs-schuß | 80 auf 51 | 150 |
| 12 | Temperierter Reaktorschuß | 51 | 200 |
| 13 | Nichttemperierter Reaktorschuß | 51 | 200 |
| 14 | Temperierter Reaktorschuß | 51 | 250 |
| 15 | Temperierter Reaktorschuß | 51 | 200 |
| 16 | Vermischungs-schuß | 51 auf 33 | 150 |
| 17 | Temperierter Reaktorschuß | 33 | 350 |

**Tabelle 2:** Betriebsweise „Thermische Reaktionsführung"

| Pos. gem. Figur 1 | Partikel-füllung | Thermische Reaktionsführung Betriebsweise | Temperierung Eintritt °C | Austritt °C |
|---|---|---|---|---|
| 1 | Katalysator | polytrop | 95 | 97 |
| 2 | Glaskugeln | Glättung | vollständig isoliert | |
| 3 | Katalysator | polytrop | 90 | 95 |
| 4 | Glaskugeln | Glättung | vollständig isoliert | |
| 5 | Aktivkohle | Abkühlung ohne Reaktion | 50 | 52 |
| 6 | Glaskugeln | Glättung | vollständig isoliert | |
| 7 | Katalysator | polytrop | 86 | 90 |
| 8 | Katalysator | polytrop | 82 | 86 |
| 9 | Glaskugeln | Glättung mit Zwischeneinsp. | vollständig isoliert | |
| 10 | Katalysator | polytrop | 78 | 82 |
| 11 | Glaskugeln | Glättung | vollständig isoliert | |
| 12 | Aktivkohle | Abkühlung ohne Reaktion | 48 | 50 |
| 13 | Katalysator | adiabatisch | vollständig isoliert | |
| 14 | Katalysator | polytrop | 76 | 78 |
| 15 | Aktivkohle | Aufheizung ohne Reaktion | 250 | 248 |
| 16 | Glaskugeln | Glättung | vollständig isoliert | |
| 17 | Katalysator Aktivkohle | polytrop | 74 | 76 |

**Tabelle 3:** Betriebsweise „Strömung, Transportwege"

| Pos. gem. Figur 1 | Flächenbezogener Massenstrom normiert | radialer Wärmetransportweg normiert |
|---|---|---|
| 1 | 1,00 | 1,00 |
| 2 | 1,00 auf 2,39 | 1,00 auf 0,65 |
| 3 | 2,39 | 0,65 |
| 4 | 2,39 auf 0,41 | 0,65 auf 1,57 |
| 5 | 0,41 | 1,57 |
| 6 | 0,41 auf 1,00 | 1,57 auf 1,00 |
| 7, 8 | 1,00 | 1,00 |
| 9 | 1,30 auf 0,53 | 1,00 auf 1,57 |
| 10 | 0,53 | 1,57 |
| 11 | 0,53 auf 1,30 | 1,57 auf 1,00 |
| 12, 13, 14, 15 | 1,30 | 1,00 |
| 16 | 1,30 auf 3,10 | 1,00 auf 0,65 |
| 17 | 3,10 | 0,65 |

**Tabelle 4:** Charakterisierung des Informationsanfalles

| Position gemäß Figur 1 | Spezifischer axialer Temperaturgradient K/cm |
|---|---|
| 1 | 8,01 |
| 3 | 4,03 |
| 5 | 7,52 |
| 7 | 4,13 |
| 8 | 2,41 |
| 10 | 3,28 |
| 12 | 9,10 |
| 13 | 8,05 |
| 14 | 4,85 |
| 15 | 7,51 |
| 17 | 4,92 |

**Tabelle 5:** Meßtechnische Ausrüstung

| Bauelement gemäß Fig. 1 Bezeichnung | | Aufbaulänge mm | Meßsondenzahl Temperatur | Konzentration | Druck |
|---|---|---|---|---|---|
| A | gemischte Meßzelle am Eintritt | 20 | 5 | 2 | 1 |
| B | gemischte Meßzelle —1/2 | 190 | 18 | 5 | 1 |
| C | Temperaturmeßzelle —2/3 | 360 | 10 | — | 1 |
| D | Konzentrationsmeßzelle —3/4 | 630 | 2 | 5 | 1 |
| E | Temperaturmeßzelle —4/5 | 900 | 16 | — | 1 |
| F | Temperaturmeßzelle —5/ZR 1 | 1 120 | 23 | — | 1 |
| G | Zwischenring 1 (ZR 1) | 1 145 | ausgefüllt mit Glaskugeln | | |
| H | Temperaturmeßzelle —ZR 1/6 | 1 165 | 2 | — | 1 |
| I | Temperaturmeßzelle —6/ZR 2 | 1 335 | 2 | — | 1 |
| J | Zwischenring 2 (ZR 2) | 1 360 | ausgefüllt mit Glaskugeln | | |
| K | gemischte Meßzelle —ZR 2/7 | 1 380 | 18 | 5 | 1 |
| L | gemischte Meßzelle —7/8 | 1 550 | 18 | 5 | 1 |

**Fortsetzung von Tabelle 5**

| Bauelement gemäß Fig. 1 Bezeichnung | | Aufbaulänge mm | Meßsondenzahl Temperatur | Konzentration | Druck |
|---|---|---|---|---|---|
| M | gemischte Meßzelle —8/ZR 3 | 1820 | 18 | 5 | 1 |
| N | Zwischenring 3 (ZR 3) | 1845 | ausgefüllt mit Glaskugeln | | |
| O | Temperaturmeßzelle ZR 3/9 | 1865 | 5 | — | 1 |
| P | gemischte Meßzelle —9/10 | 2035 | 16 | 6 | 1 |
| Q | gemischte Meßzelle —10/11 | 2305 | 16 | 6 | 1 |
| R | Temperaturmeßzelle —11/12 | 2475 | 22 | — | 1 |
| S | gemischte Meßzelle —12/13 | 2695 | 18 | 5 | 1 |
| T | gemischte Meßzelle —13/14 | 2915 | 18 | 5 | 1 |
| U | Temperaturmeßzelle —14/15 | 3185 | 23 | — | 1 |
| V | gemischte Meßzelle —15/16 | 3405 | 21 | 2 | 1 |
| W | Temperaturmeßzelle —16/17 | 3575 | 8 | 4 | 1 |
| X | gemischte Meßzelle am Austritt | 3945 | 6 | 2 | 1 |
| Summe | | 3945 | 285 | 57 | 21 |

**Tabelle 6:** Radiale und axiale Verteilung der Meßsondenköpfe

| Axiale Position mm | Druckmessung | Temperaturmessung radiale Position (normiert) | | | | | Konzentrationsmessung radiale Position (normiert) | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | 0 | 0,28 | 0,46 | 0,76 | 0,98 | 0 | 0,65 | 0,75 | 0,98 |
| 0 | — | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | — | 1 | — | — |
| 10 | 1 | — | — | — | — | — | — | — | — | — |
| 40 | — | 1 | 1 | 1 | 1 | — | — | 1 | — | — |
| 80 | — | 1 | 1 | 1 | 1 | — | — | — | — | — |
| 120 | — | 1 | 1 | 1 | 1 | — | 1 | 1 | 1 | 1 |
| 160 | — | 1 | 1 | 1 | 1 | — | — | — | — | — |
| 180 | 1 | — | — | — | — | — | — | 1 | — | — |
| 195 | — | 1 | — | — | — | 1 | — | — | — | — |
| 335 | — | 1 | — | — | — | 1 | — | — | — | — |
| 350 | 1 | — | — | — | — | — | — | — | — | — |
| 425 | — | 1 | — | — | — | 1 | — | 1 | — | — |
| 485 | — | 1 | — | — | — | 1 | — | 1 | — | — |
| 545 | — | 1 | — | — | — | 1 | — | 1 | — | — |
| 605 | — | 1 | — | — | — | 1 | — | 1 | — | — |
| 620 | 1 | — | — | — | — | — | — | — | — | — |
| 635 | — | 1 | — | — | — | 1 | — | 1 | — | — |
| 875 | — | 1 | — | — | — | 1 | — | — | — | — |
| 890 | 1 | — | — | — | — | — | — | — | — | — |
| 905 | — | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | — | — | — | — |
| 935 | — | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | — | — | — | — |
| 965 | — | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | — | — | — | — |
| 995 | — | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | — | — | — | — |
| 1025 | — | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | — | — | — | — |
| 1055 | — | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | — | — | — | — |
| 1085 | — | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | — | — | — | — |
| 1110 | 1 | — | — | — | — | — | — | — | — | — |
| 1135 | — | 1 | — | — | — | 1 | — | — | — | — |
| 1155 | 1 | — | — | — | — | — | — | — | — | — |
| 1170 | — | 1 | — | — | — | 1 | — | — | — | — |
| 1310 | — | 1 | — | — | — | 1 | — | — | — | — |

**Fortsetzung von Tabelle 6**

| Axiale Position mm | Druck messung | Temperaturmessung radiale Position (normiert) | | | | | Konzentrationsmessung radiale Position (normiert) | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | 0 | 0,28 | 0,46 | 0,76 | 0,98 | 0 | 0,65 | 0,75 | 0,98 |
| 1325 | 1 | — | — | — | — | — | — | — | — | — |
| 1355 | — | 1 | — | — | — | 1 | — | — | — | — |
| 1370 | 1 | — | — | — | — | — | — | — | — | — |
| 1385 | — | 1 | 1 | 1 | 1 | — | — | 1 | — | — |
| 1425 | — | 1 | 1 | 1 | 1 | — | — | — | — | — |
| 1465 | — | 1 | 1 | 1 | 1 | — | 1 | 1 | 1 | 1 |
| 1505 | — | 1 | 1 | 1 | 1 | — | — | — | — | — |
| 1540 | 1 | — | — | — | — | — | — | — | — | — |
| 1555 | — | 1 | 1 | 1 | 1 | — | — | 1 | — | — |
| 1585 | — | 1 | — | — | 1 | — | — | — | — | — |
| 1615 | — | 1 | 1 | 1 | 1 | — | — | 1 | — | — |
| 1645 | — | 1 | — | — | 1 | — | — | — | — | — |
| 1675 | — | 1 | — | — | 1 | — | — | 1 | — | — |
| 1705 | — | 1 | 1 | 1 | 1 | — | — | 1 | — | — |
| 1735 | — | 1 | 1 | 1 | 1 | — | 1 | 1 | 1 | 1 |
| 1765 | — | 1 | 1 | 1 | 1 | — | — | 1 | — | — |
| 1795 | — | 1 | 1 | 1 | 1 | — | — | — | — | — |
| 1810 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | — | — | 1 | — | — |
| 1825 | — | 1 | — | — | — | 1 | — | — | — | — |
| 1855 | 1 | — | — | — | — | — | — | — | — | — |
| 1870 | — | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | — | — | — | — |
| 2010 | — | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| 2025 | 1 | — | — | — | — | — | — | — | — | — |
| 2040 | — | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | — | 1 | — | — |
| 2100 | — | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| 2160 | — | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | — | 1 | — | — |
| 2220 | — | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | — | 1 | — | — |
| 2280 | — | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | — | 1 | — | — |
| 2295 | 1 | — | — | — | — | — | — | — | — | — |
| 2310 | — | 1 | — | — | — | 1 | — | — | — | — |
| 2450 | — | 1 | — | — | — | 1 | — | — | — | — |
| 2465 | 1 | — | — | — | — | — | — | — | — | — |
| 2480 | — | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | — | — | — | — |
| 2520 | — | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | — | — | — | — |
| 2560 | — | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | — | — | — | — |
| 2600 | — | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | — | — | — | — |
| 2640 | — | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | — | — | — | — |
| 2685 | 1 | — | — | — | — | — | — | — | — | — |
| 2700 | — | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | — | 1 |
| 2740 | — | 1 | — | — | — | 1 | — | — | — | — |
| 2780 | — | 1 | — | — | — | 1 | — | 1 | — | — |
| 2820 | — | 1 | — | — | — | 1 | — | — | — | — |
| 2860 | — | 1 | — | — | — | 1 | — | 1 | — | — |
| 2905 | 1 | — | — | — | — | — | — | — | — | — |
| 2920 | — | 1 | 1 | 1 | 1 | — | — | 1 | — | — |
| 2980 | — | 1 | 1 | 1 | 1 | — | — | 1 | — | — |
| 3040 | — | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | — | 1 | — | — |
| 3100 | — | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | — | 1 | — | — |
| 3160 | — | 1 | 2 | 4 | 16 | — | — | 1 | — | — |
| 3175 | 1 | — | — | — | — | — | — | — | — | — |
| 3190 | — | 1 | — | 1 | — | 1 | — | 1 | — | — |
| 3225 | — | 1 | — | — | — | 1 | — | — | — | — |
| 3260 | — | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | — | — | — | — |
| 3295 | — | 1 | — | — | — | 1 | — | — | — | — |
| 3330 | — | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | — | — | — | — |
| 3365 | — | 1 | — | — | — | 1 | — | 1 | — | — |
| 3395 | 1 | — | — | — | — | — | — | — | — | — |
| 3410 | — | 1 | — | — | — | 1 | — | — | — | — |
| 3540 | — | 1 | — | — | — | 1 | — | — | — | — |
| 3565 | 1 | — | — | — | — | — | — | — | — | — |
| 3580 | — | 1 | — | — | — | 1 | — | 1 | — | — |

**Fortsetzung von Tabelle 6**

| Axiale Position mm | Druck messung | Temperaturmessung radiale Position (normiert) | | | | | Konzentrationsmessung radiale Position (normiert) | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | 0 | 0,28 | 0,46 | 0,76 | 0,98 | 0 | 0,65 | 0,75 | 0,98 |
| 3640 | — | 1 | — | — | — | 1 | — | 1 | — | — |
| 3700 | — | 1 | — | — | — | 1 | — | 1 | — | — |
| 3760 | — | 1 | — | — | — | 1 | — | 1 | — | — |
| 3820 | — | 1 | — | — | — | 1 | — | 1 | — | — |
| 3880 | — | 1 | — | — | — | 1 | — | — | — | — |
| 3935 | 1 | — | — | — | — | — | — | — | — | — |
| 3945 | — | 1 | — | — | — | 1 | — | 1 | — | — |

257 396

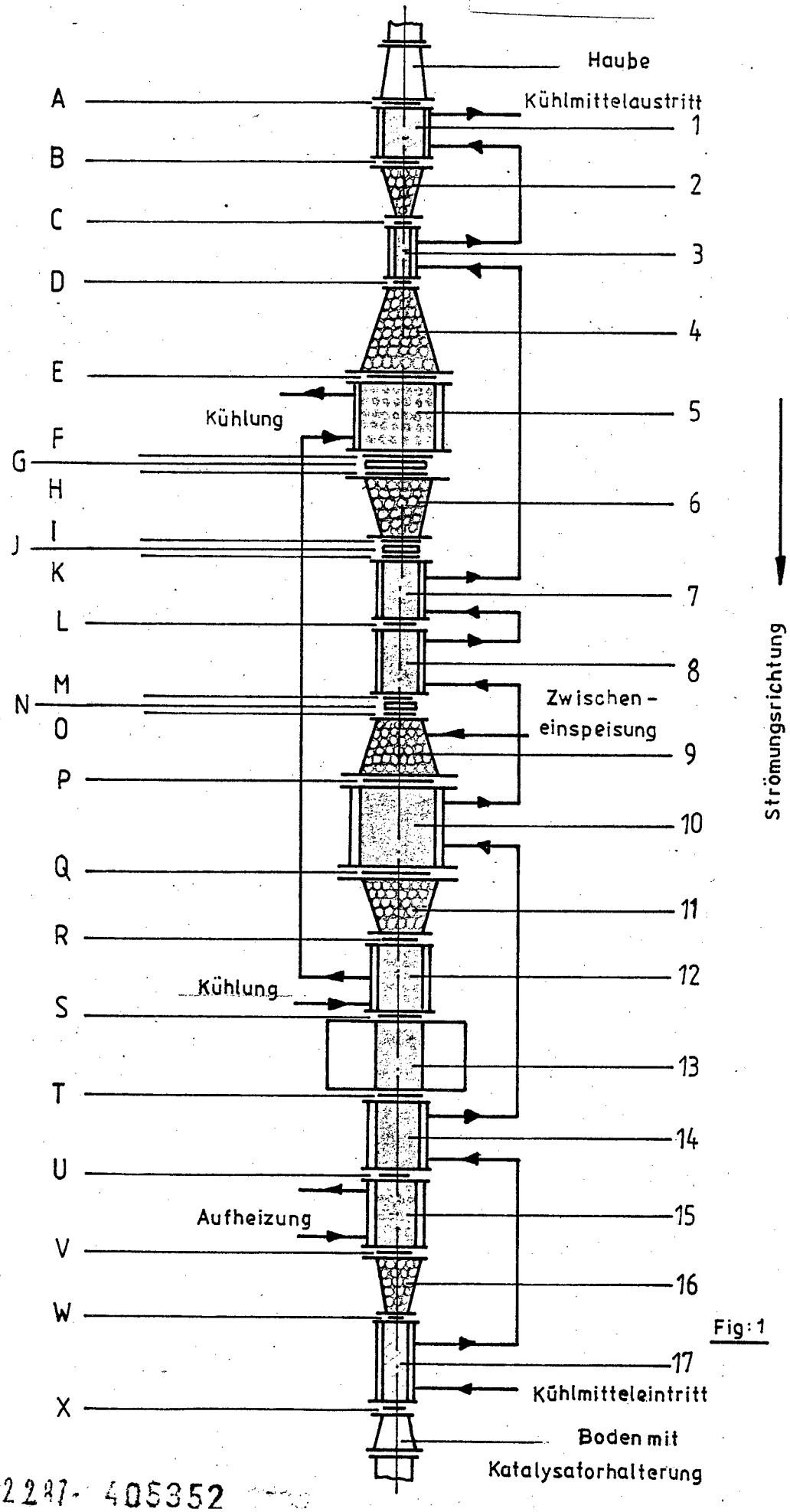



Fig: 1

-2247- 405352