



N7512285

**MEASUREMENTS OF GAS COMPONENT AND DURATION  
TIME IN THE LIQUID PHASE OF TWO AND THREE  
COMPONENT SYSTEMS IN BUBBLE COLUMN  
REACTORS GASANTEIL- UND  
VERTEILZEITMESSUNGEN IN DER FLUESSIGEN  
PHASE AN ZWEI- UND DREIPHASENSYSTEMEN IN  
BLASENSAEULEN-REAKTOREN**

**TECHNISCHE UNIVERSITAET, HANOVER (WEST  
GERMANY)**

**08 FEB 1974**

**GASANTEIL- UND VERWEILZEITMESSUNGEN  
IN DER FLÜSSIGEN PHASE  
AN ZWEI- UND DREIPHASENSYSTEMEN  
IN BLASENSÄULEN-REAKTOREN**

Von der Fakultät für Maschinenwesen  
der Technischen Universität Hannover  
zur Erlangung des akademischen Grades

**Doktor-Ingenieur**

genehmigte

**Dissertation**

von

**Dipl.-Ing. Jörn Todt**

aus Graudenz

1974

Hauptberichter: Prof. Dr.-Ing. F. Mayinger  
Mitberichter: Prof. Dr. rer. nat. K. Schügerl  
Tag der Promotion: 8. Februar 1974

Diese Arbeit wurde in der Zeit vom Mai 1970 bis November  
1973 im Institut für Technische Chemie der Technischen  
Universität Hannover unter der Leitung von Herrn Prof. Dr.  
K. Schügerl angefertigt, dem ich für die vielseitige Unter-  
stützung bei der Durchführung der Arbeit danke.

<u>INHALTSVERZEICHNIS</u>	Seite
1. Einleitung	3
2. Theoretische Grundlagen	4
2.1 Die Beschreibung von systemspezifischen Parametern mit Hilfe von Modellgleichungen	4
2.1.1 Experimentelle Eingabe-Ausgabe-Techniken	5
2.1.2 Die idealen Grenzfälle des Verweilzeitverhaltens	8
2.1.3 Das axiale Dispersions-Pfropfenströmungsmodell	10
2.1.4 Das allgemeine Zellenmodell mit Rückströmung	15
2.2 Die Ermittlung der Modellparameter im Zeitbereich	18
2.2.1 Die Anpassung der Verweilzeitdichtefunktion	18
2.2.2 Die Momentenmethode	19
2.3 Die Bestimmung der Modellparameter im LAPLACE-Raum	21
2.3.1 Die Anpassung der Übertragungsfunktionen	21
2.3.2 Die modifizierte Momentenmethode	23
3. Versuchsdurchführung und Auswertung	24
3.1 Die Versuchsanordnung	24
3.2 Die Ermittlung des relativen Gasanteils	31
3.3 Die relative Geschwindigkeit zwischen Gas- und Flüssigkeitsphase	39
3.4 Die Bestimmung der Modellparameter mit Hilfe vier ausgewählter Auswertmethoden	45
3.4.1 Die Momentenmethode	45
3.4.2 Die modifizierte Momentenmethode für das Dispersionsmodell	49
3.4.3 Die Anpassung der logarithmierten Übertragungsfunktion des Dispersionsmodells	52

3.4.4 Die Anpassung der Übertragungsfunktionen durch nichtlineare Regression	54
3.4.5 Die Auswahl der LAPLACE-Variablen	56
3.4.6 Vergleich der nach den verschiedenen Methoden ermittelten Parameter	57
3.5 Die mittlere Verweilzeit in der Flüssigkeitsphase	64
3.6 Die PECLET-Zahl und die Dispersion der Flüssigkeitsphase	69
3.7 Die Verwendung einer modifizierten PECLET-Zahl	77
3.8 Erörterung der Ergebnisse hinsichtlich der in Blasensäulen durchzuführenden Fermentationen	82
4. Zusammenfassung	84
5. Symbolverzeichnis	86
6. Literaturverzeichnis	89
7. Anhang	95

## 1. Einleitung

In der industriellen Praxis werden viele Gas-Flüssigkeitsoperationen wie Absorption, Desorption mit und ohne chemische Reaktion zwischen den vorliegenden Phasen in Blasensäulen-Reaktoren durchgeführt. Beispiele für solche Prozesse sind: Oxidation von Acetaldehyd mit Luft zu Essigsäure, die Chlorierung von Kohlenwasserstoffen oder die FISCHER-TROPSCH-Synthese, bei der sich gasförmige Reaktanden an einem in der flüssigen Phase suspendierten Katalysator umsetzen.

Unter einer Blasensäule versteht man ein vertikal angeordnetes Rohr, bei dem die Gasphase über einen Verteiler den Reaktor kontinuierlich von unten nach oben entweder durch eine ruhende oder eine im Gleich- bzw. Gegenstrom zum Gas geführte Flüssigkeit durchströmt. Die Flüssigkeit kann dabei Reaktand oder inert (Suspensions- oder Lösungsmittel für einen Katalysator) sein. Wegen ihrer einfachen und billigen Konstruktion sowie wegen ihrer Vorteile wie Ausgleich großer Temperaturunterschiede, gute Regelbarkeit und große Leistung werden Blasensäulen-Reaktoren auch neuerdings als sogenannte Turm-Fermenter in der modernen Biotechnik [1] eingesetzt. Diese benötigen zur Vermischung kein Rührwerk, und außerdem kann konstruktive Maßnahmen (Einbau von Zwischenböden, Veränderung der Anzahl der Abschnitte, Rückführung eines Teiles des Produktes, verschiedene Möglichkeiten für die Zuführung der Nährlösung) die Prozeßführung variabel gestaltet werden. Da Blasensäulen-Reaktoren infolge ihres hohen Gasanteils eine relativ große Austauschfläche zwischen Gas und Flüssigkeit bewirken, bieten sie sich in der Biotechnik vor allem für Fermentationen mit besonders hohem Sauerstoffbedarf (aerobe Reaktionen) an.

Die Dimensionierung einer kontinuierlich betriebenen Blasensäule gestaltet sich sehr schwierig, da das Verhalten der Mehrphasensysteme von einer zu großen Anzahl von Parametern (Gasanteil, Vermischung, Stoffaustausch, Mikrokinetik) bestimmt wird. So beeinflusst beispielsweise eine Änderung des Gasdurchsatzes die Blasenverteilung, die Vermischung in

der Gas- und Flüssigkeitsphase, den Stoff- und den Wärmeübergang und die Reaktionsgeschwindigkeit. Deshalb muß man sich wegen der Komplexität dieser Systeme bei deren Auslegung auf die Behandlung von Teilproblemen beschränken.

In dieser Arbeit werden die hydrodynamischen Einflußgrößen relativer Gasanteil und Verweilzeitverteilung in der flüssigen Phase für verschiedene Mehrphasensysteme als Funktion der Betriebsparameter (Gas- und Flüssigkeitsdurchsatz) untersucht. Bei diesen Systemen handelt es sich um ein einstufiges Zweiphasensystem (Luft-Wasser) im Gleich- und Gegenstrombetrieb, um eine Zweiphasen-Gleichstrom-Kaskade und um ein einstufiges Dreiphasensystem (Luft-Wasser-Glashohlkugeln) im Gegenstrombetrieb. Das Ziel dieser Arbeit ist, zur Beschreibung des Strömungszustandes in der Blasensäule geeignete Modelle aufzustellen, deren Parameter mit Hilfe verschiedener Auswertmethoden bestimmt werden. Die erzielten Ergebnisse werden hinsichtlich der möglichen Anwendung der verschiedenen Reaktortypen für bestimmte, kontinuierlich durchgeführte Fermentationen erörtert.

## 2. Theoretische Grundlagen

### 2.1 Die Beschreibung von systemspezifischen Parametern mit Hilfe von Modellgleichungen

Zur Charakterisierung von Systemen werden Modelle benötigt, deren Aufstellung entweder auf physikalischen und chemischen Grundsätzen beruht oder die empirischer Natur sind. Modelle - basierend auf den Transporteigenschaften von Systemen - gewinnt man aus Bilanzgleichungen, die die Erhaltung von Masse, Impuls und Energie beschreiben. Jede Bilanz kann folgendermaßen mit Worten formuliert werden:

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{Änderung im} \\ \text{Systemvolumen} \end{array} \right\} = \left\{ \begin{array}{l} \text{Transport über} \\ \text{die Systemgrenze} \\ \text{in das System} \end{array} \right\} - \left\{ \begin{array}{l} \text{Transport über} \\ \text{die Systemgrenze} \\ \text{aus dem System} \end{array} \right\} + \left\{ \begin{array}{l} \text{Erzeugung inner-} \\ \text{halb des Systems} \end{array} \right\} - \left\{ \begin{array}{l} \text{Verbrauch inner-} \\ \text{halb des Systems} \end{array} \right\}$$

Mit der allgemeinen Transportgröße  $\psi$ , die als Masse, Impuls oder als Molmenge pro Volumeneinheit dargestellt werden kann, erhält man in Vektorschreibweise als mathematischer Ausdruck für die allgemeine Transportbilanzgleichung [2]:

$$\frac{\partial \psi}{\partial t} = - \text{div} \cdot (\omega \psi) + \text{div} \cdot (\bar{D} \cdot \text{grad} \psi) - \alpha \Delta \psi + Q \quad (2.1)$$

①
②
③
④
⑤

Der Term ① in (2.1) stellt die zeitliche Änderung der Transportgröße  $\psi$  pro Volumeneinheit dar, die Ausdrücke ② - ⑤ jeweils die Änderung pro Zeit- und Volumeneinheit infolge Konvektion, Diffusion, Stoffübergang und durch das Vorhandensein einer Quelle. Die Größe  $\alpha$  ist die spezifische Austauschfläche pro Volumeneinheit und  $\Delta \psi$  die Differenz der Transportgröße  $\psi$ . Voraussetzung für die Gültigkeit von (2.1) ist, daß der Gesamtdruck innerhalb des Systems während des Transportvorganges konstant ist und der Transportkoeffizient  $\bar{D}$  eine Konstante darstellt. Ist  $\bar{D}$  dagegen abhängig von der Temperatur, dem Druck, der Zeit oder der Konzentration, muß eine Matrix für diese Größe eingeführt werden. Die Bilanzgleichung (2.1) enthält systemspezifische Parameter ( $\omega$  = Geschwindigkeitsvektor,  $\bar{D}$  = Transportkoeffizient,  $\alpha$  = Übergangskoeffizient), die mit Hilfe einer experimentellen Befragungstechnik und einer sich daran anschließenden mathematischen Auswertmethode so exakt bestimmt werden müssen, daß die Vorgänge im System genügend genau beschrieben werden.

### 2.1.1 Experimentelle Eingabe-Ausgabe-Techniken

Die Ermittlung der Parameter erfolgt nach der dynamischen Prozeßanalyse [3]. Dabei wird im Eingangsabschnitt dem System eine Störung - beispielsweise eine Konzentrationsänderung - aufgezungen und die im Ausgangsabschnitt gemessene Antwort der aus dem Modell berechneten durch Regression angepaßt. Die verwendete Markierungssubstanz soll dabei die gleichen physikalischen Eigenschaften aufweisen wie der Prozeßstrom. Als

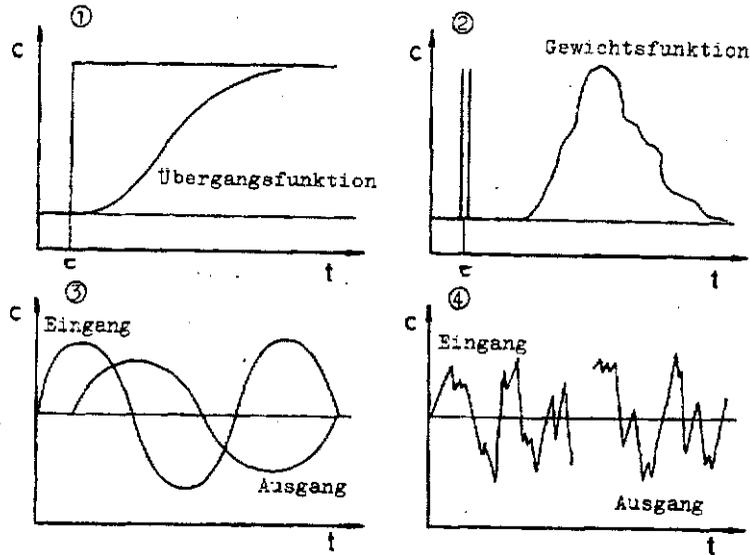


Abb.1: Typische Störsignale: ① Einheitssprung  
② Einheitsimpuls  
③ Sinusfunktion  
④ Stochastisches Signal

Eingangssignal kann jedes beliebige Störsignal benutzt werden. Die gebräuchlichsten sind die Sprungfunktion, der Einheitsimpuls, das harmonische (z.B. Sinusfunktion) und das stochastische Signal (Abb.1). Die idealen Störsignale (Einheitssprung mit der Übergangs- und der DIRAC'sche  $\delta$ - Impuls mit der Gewichtsfunktion als Antwort) haben einen wesentlichen Nachteil : Beide lassen sich experimentell schwer erzeugen. Es ist unmöglich, einen idealen Sprung herzustellen oder bei der  $\delta$ - Funktion dem System eine definierte Spurstoffmenge zur Zeit  $t=0$  zuzuführen. Der Vorteil dieser beiden Eingangssignale besteht darin, daß die gesamte Information über die Systemeigenschaften in der Übergangs- bzw. Gewichtsfunktion für ein einziges Störsignal enthalten ist, da diese eine große Bandbreite haben. Im Vergleich dazu erfordert das sinusförmige Eingangssignal mit einer schmalen Band-

breite einen komplizierteren experimentellen Aufwand, und außerdem müssen zur Parameterbestimmung mehrere Versuche mit verschiedenen Frequenzen durchgeführt werden.

Wenn die Aufgabe eines deterministischen Signals wegen der Zufallsbewegung der Teilchen im Reaktor keine eindeutige und reproduzierbare Antwortfunktion liefert, verwendet man zweckmäßigerweise stochastische Eingangssignale mit großer Bandbreite, die mit den von Turbulenzen verursachten Störungen nicht korreliert sind. Mit Hilfe der Korrelationsanalyse bestimmt man dann eine das System charakterisierende Funktion (Gewichtsfunktion, Übertragungsfunktion, Frequenzgang) ohne Störanteil.

ARIS [4] und BISCHOFF [5] umgingen die experimentelle Schwierigkeit bei der Aufgabe von idealen Sprung- und Impulsfunktionen dadurch, daß sie die zeitliche Konzentrationsveränderung an zwei verschiedenen Stellen innerhalb der Reaktionszone bestimmten (Abb.3). Ein weiterer Vorteil dieser Methode stellt die Elimination des Einflusses der Detektordynamik dar, vorausgesetzt, daß Detektoren mit gleichen Übertragungseigenschaften benutzt werden. Da außerdem die Eingabestelle für das Störersignal stromaufwärts beliebig wählbar ist, werden sämtliche Ortskoordinaten auf den Meßstellenabstand  $L$  bezogen.

Führt man dem Reaktionsvolumen  $V$ , das von einem konstanten Volumenstrom  $\dot{V}$  durchströmt wird, eine bestimmte Menge  $m$  einer Markierungssubstanz zu, so liefert eine Materialbilanz [3]:

$$\frac{m}{V} = \int_{t=0}^{\infty} C_E(t) \cdot dt = \int_{t=0}^{\infty} C_A(t) \cdot dt = C_0 \cdot \bar{t} \quad (2.2)$$

wobei  $C_E(t)$  und  $C_A(t)$  jeweils Spurstoffkonzentrationen an den Detektoren 1 (Eingang) und 2 (Ausgang) darstellen.  $C_0$  bedeutet die mittlere Konzentration des Tracers im Reaktionsvolumen  $V$  und  $\bar{t}$  die mittlere Verweilzeit des Stoffstroms zwischen den Meßstellen. Der Zahlenwert dieser beiden Integrale muß

auf Grund der Kontinuität der Masse identisch sein. Die Konzentrationsverteilungen  $C_E(t)$  und  $C_A(t)$ , die nur vom Strömungszustand des Systems abhängen, lassen sich nach Division der Gleichung (2.2) durch  $C_0 \cdot \bar{t}$  in Wahrscheinlichkeitsdichte-Verteilungen umformen.

$$\int_{t=0}^{\infty} E_E(t) \cdot dt = \int_{t=0}^{\infty} E_A(t) \cdot dt = 1 \quad (2.3)$$

$E_A(t) \cdot dt$  ist der Anteil der Markierungssubstanz, der den Detektor 2 in der Zeit zwischen  $t$  und  $t+dt$  passiert. Mit  $C_A^*(\theta) = \bar{t} \cdot E_A(t)$ ,  $C_E^*(\theta) = \bar{t} \cdot E_E(t)$  und  $\theta = t/\bar{t}$  lautet Gleichung (2.3) in dimensionsloser Form

$$\int_{\theta=0}^{\infty} C_E^*(\theta) \cdot d\theta = \int_{\theta=0}^{\infty} C_A^*(\theta) \cdot d\theta = 1 \quad (2.4)$$

Bei einer Impulseingabe stellt  $C_A^*(\theta)$  die dimensionslose Verweilzeitverteilung oder die Altersverteilung des Spurstoffs an der Meßstelle 2 dar.

### 2.1.2 Die idealen Grenzfälle des Verweilzeitverhaltens

Bei der Systembeschreibung durch Verweilzeitverteilungen unterscheidet man zwischen zwei idealen Grenzfällen: das ideale Strömungsrohr und der ideale Rührkessel [6]. Bei dem ersten Grenzfall wird vorausgesetzt, daß die Strömungsgeschwindigkeit  $w_L$  in jedem Querschnitt des Reaktors konstant ist und daß keine Vermischung ( $D_L = 0 \text{ cm}^2/\text{sec}$ ) auftritt. Das Strömungsverhalten dieses idealen Reaktors kann beschrieben werden durch die Massenbilanz

$$\frac{\partial C}{\partial t} + w_L \cdot \frac{\partial C}{\partial x} = Q = \frac{m}{A} \cdot f(t) \cdot f(x) \quad (2.5)$$

mit der Anfangsbedingung  $C(0,x) = 0$  und der Randbedingung  $C(t,0) = 0$ . Die Einführung des Quellenterms  $Q$  bedeutet, daß dem System an der Stelle  $x = 0$  zur Zeit  $t = 0$  die Menge  $m$  einer Markierungssubstanz in Impulsform gleichmäßig über den Säulenquerschnitt  $A$  verteilt zugegeben wird. Mit  $C^*(\theta, x^*) = C(t,x)/C_0$ ,  $x^* = x/L$  und  $\theta = t/\bar{t}$  lautet Gleichung (2.5) in dimensionsloser Form.

$$\frac{\partial C^*}{\partial \theta} + \frac{\partial C^*}{\partial x^*} = \delta(\theta) \cdot \delta(x^*) \quad (2.6)$$

wobei  $\bar{t} = L/w_I$ ,  $C_0 = m/(A L)$ ,  $\delta(\theta) = \delta(t) \cdot \bar{t}$  und  $\delta(x^*) = \delta(x) \cdot L$  bedeuten. Eine bivariable LAPLACE-Transformation [7] hinsichtlich der dimensionslosen Zeit  $\theta$

$$s^* \bar{C}^*(s^*, x^*) + \frac{d\bar{C}^*(s^*, x^*)}{dx^*} = \delta(x^*) \quad (2.7)$$

$$\text{mit } \bar{C}^*(s^*, x^*) = \int_{\theta=0}^{\infty} e^{-s^* \theta} \cdot C^*(\theta, x^*) \cdot d\theta \quad s^* = s \cdot \bar{t} \quad (2.7a)$$

und hinsichtlich der dimensionslosen Ortskoordinate  $x^*$

$$s^* \bar{\bar{C}}^*(s^*, p^*) + p^* \bar{\bar{C}}^*(s^*, p^*) = 1 \quad (2.8)$$

$$\text{mit } \bar{\bar{C}}^*(s^*, p^*) = \int_{x^*=0}^{\infty} e^{-p^* x^*} \cdot \bar{C}^*(s^*, x^*) \cdot dx^* \quad p^* = p \cdot L \quad (2.8a)$$

liefert die Beziehung

$$\bar{\bar{C}}^*(s^*, p^*) = \frac{1}{s^* + p^*} \quad (2.9)$$

deren Rücktransformation in den  $x^*$ - und  $\theta$ -Raum folgend-  
Gleichung ergibt:

$$C^*(\theta, x^*) = f(\theta - x^*) \quad (2.10)$$

Die Interpretation von (2.10) besagt, daß beim idealen Strömungsrohr der an der Stelle  $x^* = 0$  zur Zeit  $\theta = 0$  aufgegebene Impuls am Ausgang des Systems  $x^* = 1$  ( $x = L$ ) zur Zeit  $\theta = 1$  ( $t = \bar{t}$ ) in unveränderter Form erscheint (Abb.2).

Bei dem Grenzfall des idealen Rührkessels wird der als Impuls eingeführte Spurstoff so vollständig vermischt, daß im gesamten Reaktionsvolumen überall die gleiche Konzentration vorliegt (grad  $C^* = 0$ ). Eine LAPLACE-Transformation der dimensionslosen Bilanzgleichung

$$\frac{dC^*(\theta)}{d\theta} + C^*(\theta) = f(\theta) \quad (2.11)$$

mit der Anfangsbedingung  $C^*(0) = 0$  ergibt die Beziehung

$$\bar{C}^*(s^*) = \frac{1}{1 + s^*} \quad (2.12)$$

deren inverse Transformation die Verweilzeitverteilung des idealen Rührkessels darstellt

$$C_A^*(\theta) = e^{-\theta} \quad (2.13)$$

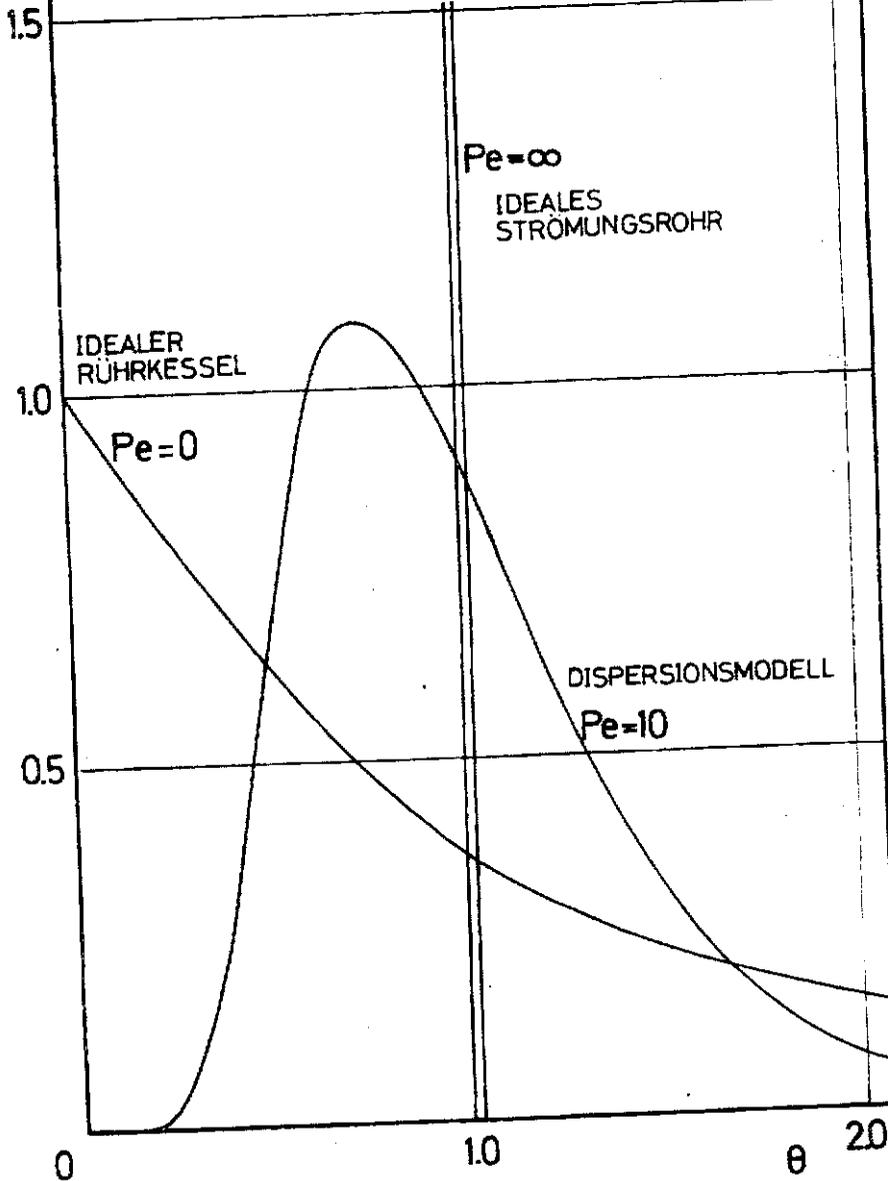
Durch (2.13) wird ausgedrückt, daß die Verweilzeit eines Markierungselementes in dem System zwischen null und unendlich variieren kann (Abb.2).

### 2.1.3 Das axiale Dispersions-Pfropfenströmungsmodells

Da die beiden idealen Strömungsmodelle kaum in der Praxis vorkommen, benutzt man zur Beschreibung der realen Mischungsvorgänge in einem kontinuierlich durchströmten

$C_A^*(\theta, 1)$

Abb.2 Verweilzeitverteilungen



Rohrreaktor das axiale Dispersions-Pfropfenströmungsmodell, zu dessen Ableitung aus Gleichung (2.1) folgende Annahmen getroffen werden (Abb.5):

1. Es findet keine Reaktion und kein Stoffaustausch zwischen den Phasen statt.
2. Es soll nur eine eindimensionale Strömung in einem zylindrischen Rohr betrachtet werden. In diesem Fall sind die Strömungsgeschwindigkeit  $w_L$ , die Durchmischungskoeffizienten  $D_L$  in axialer Richtung und  $D_R$  in radialer Richtung Funktionen des Säulenradius R.
3. Es liegt kein Konzentrationsgradient in radialer Richtung vor, und es wird angenommen, daß  $D_L$ ,  $D_R$  und  $w_L$  in jedem Querschnitt des Reaktors konstant sind.
4. Die Vernachlässigung des radialen Durchmischungskoeffizienten führt zum axialen Dispersions-Pfropfenströmungsmodell, dessen Bilanzgleichung

$$\frac{\partial C}{\partial t} + w_L \frac{\partial C}{\partial x} = D_L \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (2.14)$$

nur die beiden Parameter  $w_L$  und  $D_L$  enthält.

Mit dieser Modellvorstellung allein lassen sich Totzonen oder Bypass-Strömungen in einem Reaktor nicht erklären. Der Vorteil dieser Betrachtungsweise liegt in der allgemeinen Anwendbarkeit von (2.14) auf die verschiedensten Reaktortypen. Mit  $C^* = C/C_0$ ,  $\theta = \tau/\bar{t}$  und  $x^* = x/L$  lautet (2.14) in dimensionsloser Form:

$$\frac{\partial C^*}{\partial \theta} + \frac{\partial C^*}{\partial x^*} = \frac{1}{Pe} \frac{\partial^2 C^*}{\partial x^{*2}} \quad (2.15)$$

Die effektive Strömungsgeschwindigkeit  $w_L$  und der Durchmischungskoeffizient  $D_L$  sind zu einer dimensionslosen Kennzahl, der PECLET-Zahl (mit der BODENSTEIN-Zahl identisch)

$$Pe = w_L \cdot L / D_L \quad (2.16)$$

zusammengefaßt, die das Verhältnis zwischen Konvektion und Dispersion berücksichtigt.

Die analytische Lösung der partiellen Differential-Gleichung (2.14) liefert für verschiedene Rand- und Übergangsbedingungen gemäß der experimentellen Anordnung im Reaktor die entsprechenden Verweilzeitverteilungskurven [8].

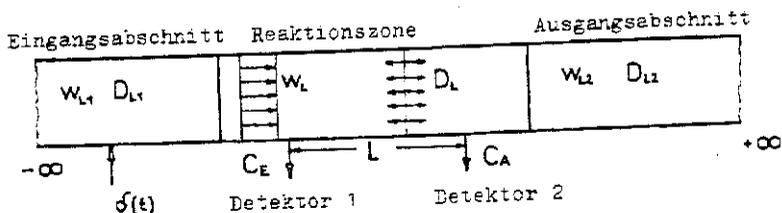


Abb.3: Das axiale Dispersionspfeifenströmungsmodell

Es sei der spezielle Fall betrachtet, daß sich die Teilchen ungehindert in einem beidseitig unendlich ausgedehnten, offenen System bewegen ( $D_{L1} = D_{L2} = D_L$ ) und in der Reaktionszone zwischen  $x^* = 0$  und  $x^* = 1$  betrachtet werden. Läßt man alle Teilchen zur Zeit  $\theta = 0$  an der Stelle  $x^* = 0$  starten, so entartet die Eingabefunktion zur DIRAC'schen  $\delta$ -Funktion. Eine LAPLACE-Transformation hinsichtlich der Zeit  $\theta$  für (2.15) und für die Anfangs- und Randbedingungen

$$C^*(0, x^*) = 0 \quad \bar{C}^*(0, x^*) = 0 \quad (2.17)$$

$$C^*(\theta, 0) = \delta(\theta) \quad \bar{C}^*(s^*, 0) = 1 \quad (2.18)$$

$$\lim_{x^* \rightarrow \pm\infty} C^*(\theta, x^*) = 0 \quad \lim_{x^* \rightarrow \pm\infty} \bar{C}^*(s^*, x^*) = 0 \quad (2.19)$$

liefert die gewöhnliche Differential-Gleichung

$$\frac{1}{Pe} \frac{d^2 \bar{C}^*}{dx'^2} - \frac{d\bar{C}^*}{dx'} - s^* \bar{C}^* = 0 \quad (2.20)$$

deren allgemeine Lösung

$$\bar{c}^*(s^*, x^*) = B_1 \cdot \exp(\lambda_1 \cdot x^*) + B_2 \cdot \exp(\lambda_2 \cdot x^*) \quad (2.21)$$

lautet, wobei  $\lambda_1$  und  $\lambda_2$  die Grundlösungen der charakteristischen Gleichung

$$\lambda^2 - Pe \cdot \lambda - Pe \cdot s^* = 0 \quad (2.22)$$

$$\lambda_{1,2} = \frac{Pe}{2} \cdot (1 \pm q) \quad q = (1 + 4s^*/Pe)^{1/2} \quad (2.23)$$

sind. Mit (2.18) und (2.19) ergibt sich aus (2.21) an der Stelle  $x^* = 1$

$$\bar{c}^*(s^*, 1) = \exp\left[\frac{Pe}{2} \cdot (1 - q)\right] \quad (2.24)$$

Dieser Ausdruck ist identisch mit der Übertragungsfunktion  $F(s^*, Pe)$  des Dispersionsmodells zwischen dem Eingang ( $x^* = 0$ ) und dem Ausgang ( $x^* = 1$ ). Man erhält für eine Rücktransformation in den Zeitraum mit  $L^{-1}\{\exp(-a\sqrt{s^*})\} = a/2\sqrt{\pi\theta^3} \cdot \exp(-a^2/4\theta)$  [7]:

$$c^*(\theta, 1) = \sqrt{Pe/(4\pi\theta^3)} \cdot \exp[-Pe(1 - \theta)^2/4\theta] \quad (2.25)$$

Bei der Beschreibung des Strömungszustandes mit dem axialen Dispersions-Pfropfenströmungsmodell erhält man als Antwort an der Stelle  $x^* = 1$  auf die Aufgabe eines  $\delta$ -Signals am Systemanfang  $x^* = 0$  die Verweilzeitverteilungsfunktion (2.25) (Abb.2).

Der in  $x^* = 0$  gestartete Prozeß kann beschrieben werden durch eine gleichförmige Geschwindigkeit  $w_u$  und durch eine dieser konstanten Bewegung überlagerten Zufallsbewegung (Abb.4). Dabei wird die gemessene Konzentrationsverteilung

mit der Verweilzeitverteilung (2.25) oder die tatsächliche Verweilzeit mit der Erstpassagezeit  $\tau_E$  umso besser übereinstimmen, je kleiner Die Rückdiffusion der die Stelle  $x^* = 1$  passierenden Teilchen in die Reaktionszone ist [9].

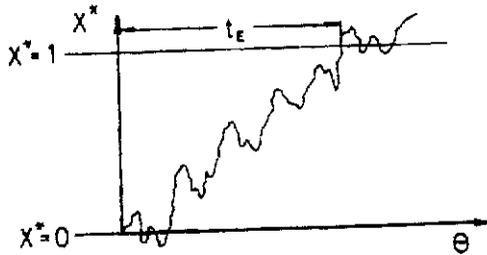


Abb.4: Prozeßbeschreibung

#### 2.1.4 Das allgemeine Zellenmodell mit Rückströmung

Beim Zellenmodell wird der Mischungsvorgang durch die Anzahl der hintereinandergeschalteten Idealmischer beschrieben. Dabei lassen sich nur für den Grenzfall der idealen Vermischung in den einzelnen Zellen quantitative Aussagen über den axialen Durchmischungskoeffizienten  $D_L$  machen. Da die ideale Rührkesselkaskade als Ersatzmodell nur für hohe Pe-Zahlen geeignet ist, wird ein Modell verwendet [10], das die Intensität der Rückvermischung zwischen den benachbarten Zellen berücksichtigt (Abb.5).

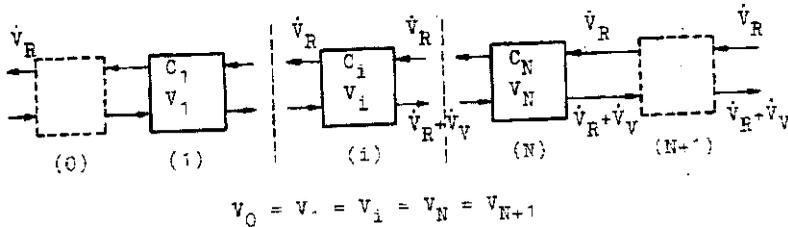


Abb.5: Allgemeines Zellenmodell mit Rückfluß.

Dieses Modell besteht aus N hintereinandergeschalteten Rührkesseln gleichen Volumens ( $V_i = V/N$ ), die von einem konstanten Strom  $\dot{V}_V$  durchflossen werden. Außerdem tritt ein dem Nettovolumenstrom entgegengesetzter Rückwärtsvolumenstrom  $\dot{V}_R$  auf, der in jeder Querschnittsfläche des Reaktors konstant ist und der als zusätzlicher Parameter neben der Zellenzahl N den Grad der Vermischung beschreibt. Die gestrichelt gezeichneten Zellen (0) und (N+1) in Abb.5 stellenfiktive Zellen mit vernachlässigbarem Volumen dar, die dem Eingangs- und Ausgangsabschnitt des Dispersionsmodells entsprechen. Eine Massenbilanz für eine Komponente in der Flüssigkeitsphase der i-ten Zelle ergibt folgende gewöhnliche Differential-Gleichung:

$$V_i \cdot \frac{dC_i}{dt} = (\dot{V}_V + \dot{V}_R) \cdot C_{i-1} - (\dot{V}_V + 2\dot{V}_R) \cdot C_i + \dot{V}_R \cdot C_{i+1} \quad (2.26)$$

Mit Einführung des Rücklaufverhältnisses  $B = \dot{V}_R / \dot{V}_V$ , der dimensionslosen Konzentration  $C_i^* = C_i / C_0$  und der dimensionslosen Zeit  $\theta = \tau / \bar{\tau} = (\dot{V}_V \cdot \tau) / (V_i \cdot N)$  erhält man (2.26) in dimensionsloser Form:

$$\frac{1}{N} \cdot \frac{dC_i^*}{d\theta} = (1+B) \cdot C_{i-1}^* - (1+2B) \cdot C_i^* + B \cdot C_{i+1}^* \quad (2.27)$$

Das durch Bilanzierung der Massenströme erhaltene System von N gewöhnlichen Differential-Gleichungen kann mit Hilfe einer LAPLACE-Transformation in ein System von N Differenzen-Gleichungen 2.Ordnung umgewandelt werden. Unter Verwendung der Anfangsbedingung  $C_i^*(0) = 0$  lautet (2.27):

$$\frac{1}{N} \cdot s^* \cdot \bar{C}_i^* = 3 \cdot \bar{C}_{i+1}^* - (1+2B) \cdot \bar{C}_i^* + (1+B) \cdot \bar{C}_{i-1}^* \quad (2.28)$$

mit  $s^* = s \cdot N \cdot V_i / \dot{V}_V = s \cdot N \cdot \bar{\tau}_i$ . Als allgemeine Lösung dieser Differenzen-Gleichung erhält man:

$$\bar{C}_i^* = B_1 \cdot \bar{F}_1^i + B_2 \cdot \bar{F}_2^i \quad (2.29)$$

wobei  $\bar{F}_1$  und  $\bar{F}_2$  die Wurzeln der charakteristischen Gleichung

$$\bar{F}^2 - \frac{1}{3} \cdot (1+2B+s^*/N) \cdot \bar{F} + \frac{1}{B} \cdot (1+B) = 0 \quad (2.30)$$

$$\bar{F}_{1;2} = \frac{1}{2B} \left[ (1+2B+s^*/N) \pm \sqrt{(1+2B+s^*/N)^2 - 4B(1+B)} \right] \quad (2.31)$$

sind. Die Konstanten  $B_1$  und  $B_2$  in (2.29) werden aus den Bedingungen ermittelt, daß es sich um ein beidseitig unendlich ausgedehntes, offenes System handelt und daß zur Zeit  $\theta = 0$  in der Zelle  $i = 0$  eine DIRAC'scher  $\delta$ - Impuls aufgegeben wird. Für die Stelle  $i = N$  ergibt sich dann die Beziehung

$$\bar{C}_N^*(s^*) = \bar{F}_2^N \quad (2.32)$$

die mit der Modellübertragungsfunktion  $F(s^*, N, \theta)$  zwischen  $i = 0$  und  $i = N$  übereinstimmt. Gleichung (2.32) entnimmt man, daß  $C_N^*(\theta)$  die  $N$ -fache Faltung der Funktion  $L^{-1}\{\bar{F}_2\}$  ist. Eine Rücktransformation von (2.32) in den Zeitraum stellt die Verweilzeitverteilung in der  $N$ -ten Zelle dar als Antwort auf ein  $\delta$ - Signal in der nullten Zelle. Mit  $I_N^* = L^{-1}\left\{ \frac{(s - \sqrt{s^2 - 1})}{\sqrt{s^2 - 1}} \right\}$  ergibt sich

$$C_N^*(\theta) = \frac{N}{\theta} \cdot \left[ \frac{1+B}{B} \right]^{N/2} \cdot I_N^* \cdot (2 \cdot \sqrt{B(1+B)} \cdot N\theta) \cdot \exp[-N\theta(1+2B)] \quad (2.33)$$

Hier bedeutet  $I_N^*$  die modifizierte BESSEL-Funktion 1. Art und  $N$ -ter Ordnung. Für  $B = 0$  erhält man mit (2.31) aus (2.32)

die Übertragungsfunktion zwischen  $i = 0$  und  $i = N$  für das einfache Zellenmodell ohne Rückströmung

$$\bar{C}_N^*(s^*) = F(s^*, N) = 1 / (1 + s^*/N)^N \quad (2.34)$$

Eine Rücktransformation liefert die Verweilzeitverteilung der idealen Rührkesselnkaskade.

$$C_N^*(\theta) = \frac{e^{N-\theta} \cdot N^N}{(N-1)!} \cdot \exp(-N \cdot \theta) \quad (2.35)$$

Setzt man in (2.34) und (2.35)  $N = 1$ , erhält man wiederum die Übertragungsfunktion bzw. die Verweilzeitverteilung des idealen Rührkessels (siehe: (2.12), (2.13)).

## 2.2 Die Ermittlung der Modellparameter im Zeitbereich

### 2.2.1 Die Anpassung der Verweilzeitdichtefunktionen

Bei der Ermittlung der Modellparameter schließt sich der experimentellen Befragungstechnik eine mathematische Auswertmethode an, bei der in der Regel eine Zielfunktion als Maß für die Abweichung zwischen experimentell und theoretisch bestimmter Antwort benutzt wird. Dabei wird gemäß dem GAUSS'schen Prinzip gefordert, daß bei der Funktion

$$\vartheta(\bar{P}) = \int_{\theta=0}^{\infty} [C_{AGM}^*(\theta) - C_A^*(\theta, \bar{P})]^2 \cdot d\theta - \int_{\theta=0}^{\infty} f(\theta, \bar{P})^2 \cdot d\theta \quad (2.36)$$

das Integral des Fehlerquadrats  $f(\theta, \bar{P})^2$  ein Minimum wird. Voraussetzung zur Lösung von (2.36) ist die Kenntnis der aus dem Modell berechneten Konzentrationsverteilung  $C_A^*(\theta, \bar{P})$ , die mit der Eingabefunktion  $C_N^*(\theta)$  und der Gewichtsfunktion

$G(\theta - \tau^*, \bar{F})$  durch das für jedes lineare Strömungssystem gültige Faltungsintegral verknüpft ist [7]:

$$C_A^*(\theta, \bar{F}) = \int_{\tau^*.0}^{\theta} G(\theta - \tau^*, \bar{F}) \cdot C_E^*(\tau^*) \cdot d\tau^* \quad (2.37)$$

Das Integral (2.37) bedeutet, daß das eingegebene Störsignal  $C_E^*(\theta)$  mit der Gewichtsfunktion  $G(\theta - \tau^*, \bar{F})$ , die vom Parametervektor  $\bar{F}$  und vom Zeitintervall zwischen dem Zeitpunkt  $\tau^*$  der Aufgabe für das Testsignal und dem Zeitpunkt  $\theta$  der Beobachtung für das Antwortsignal abhängt, zu multiplizieren ist. Bei der Aufgabe eines DIRAC'schen  $\delta$ -Impulses als Störsignal braucht das Faltungsintegral (2.37) nicht gelöst zu werden, und die Antwortfunktion  $C_A^*(\theta, \bar{F})$  entspricht dann der Gewichtsfunktion

$$C_A^*(\theta, \bar{F}) = G(\theta, \bar{F}) \quad (2.38)$$

Die Impulsantworten (2.10), (2.15), (2.25) und (2.33) stellen also Gewichtsfunktionen dar. Bei der Verwendung eines nichtidealen  $\delta$ -Impulses muß das Eingangssignal mitgemessen werden. Dabei erfolgt die Bestimmung der Modellparameter über die Gleichungen (2.37) und (2.36). Da die analytische Lösung für  $C_A^*(\theta, \bar{F})$  aus den Bilanzgleichungen sehr schwierig oder oft unmöglich ist, versucht man die Zielfunktion so zu vereinfachen, daß man nur einen Teil der in der Antwort enthaltenen Information benutzt.

### 2.2.2 Die Momentenmethode

Jede Impulsantwort kann durch ihre Momente beschrieben werden. Das N-te normierte Nullmoment lautet [3]:

$$M^{N,0} = \frac{\int_{\theta=0}^{\infty} \theta^N \cdot c^*(\theta) \cdot d\theta}{\int_{\theta=0}^{\infty} c^*(\theta) \cdot d\theta} \quad (2.39)$$

Der Nenner, der das nullte Moment  $M^{0,0}$  um den Ursprung darstellt, ist laut Definition (2.4) eins. Meistens genügen schon zwei Momente zur Charakterisierung von Konzentrationsverteilungen. Das erste normierte Nullmoment oder der Mittelwert

$$M^{1,0} = \int_{\theta=0}^{\infty} \theta \cdot c^*(\theta) \cdot d\theta \quad (2.40)$$

ist ein Maß für die Lage des Schwerpunktes der Meßwerte, während das zweite normierte Zentralmoment oder die Varianz

$$M^{2,0} = \int_{\theta=0}^{\infty} (\theta - M^{1,0})^2 \cdot c^*(\theta) \cdot d\theta \quad (2.41)$$

ein Maß für die Abweichung der Meßdaten vom Mittelwert bedeutet. Mit der von VAN DER LAAN [11] angegebenen Beziehung

$$(-1)^N \cdot \lim_{s^* \rightarrow 0} \left[ \frac{d^N c^*(s^*, \bar{F})}{ds^{*N}} \right] = \int_{\theta=0}^{\infty} \theta^N \cdot c^*(\theta, \bar{F}) \cdot d\theta \quad (2.42)$$

lassen sich die Momente mit den Modellparametern aus der LAPLACE-transformierten Bilanzgleichung verknüpfen. Gleichung (2.42) erhält man dadurch, daß man für die N-te Ableitung der LAPLACE-Transformation (2.7a) nach  $s^*$  den Grenzwert  $s^* \rightarrow 0$  bildet. Bei der zur Parameterbestimmung verwendeten Zielfunktion werden die experimentell ermittelten Momente denen aus dem Modell mit (2.42) berechneten angepaßt.

$$\begin{aligned} \vartheta(\bar{P}) &= \sum_{n=1}^N \left[ \int_{\theta=0}^{\infty} c_{AGM}^*(\theta) \cdot \theta^n \cdot d\theta - \int_{\theta=0}^{\infty} c_A^*(\theta, \bar{P}) \cdot \theta^n \cdot d\theta \right]^2 \\ &= \sum_{n=1}^N \int_{\theta=0}^{\infty} [f(\theta, \bar{P}) \cdot \theta^n \cdot d\theta]^2 = \text{MIN} \end{aligned} \quad (2.43)$$

Die Momentenmethode führt nur dann zu eindeutigen Ergebnissen, wenn die gemessene Impulsantwort dem Typ der GAUSS'schen Verteilungskurve entspricht. Andernfalls stimmen gemessene und berechnete Antwortfunktion nur in den zur Parameterbestimmung gewählten Momenten überein. Die Wahl höherer Momente führt dann zu anderen Parameterwerten.

Gleichung (2.43) entnimmt man, daß die Fehlerfunktion  $f(\theta, \bar{P})$  mit der Gewichtsfunktion  $\theta^N$  multipliziert wird. Dies ergibt aber für größere Zeitwerte besonders bei hohen Momenten eine zu starke Gewichtung. Da aber bei einem Prozeß mit starker Vermischung gerade das "Tailing" einer Verteilungskurve wegen der geringen Spurstoffkonzentration der am ungenauesten zu messende Teil ist, kann die Parameterbestimmung mit der Momentenmethode zu ernsthaften Fehlern führen. Eine weitere Fehlerquelle stellt das Driften der Nulllinie bei hohen Zeiten dar. Eine Korrektur dieser Fehler entweder durch die Beschreibung des "Tailings" mit einer Exponentialfunktion kann zu negativen Parameterwerten führen oder durch das Abschneiden der Antwortkurve zu einem Informationsverlust über die Systemeigenschaften.

## 2.3 Die Bestimmung der Modellparameter im LAPLACE-Raum

### 2.3.1 Die Anpassung der Übertragungsfunktionen

Da eine analytische Lösung der Bilanzgleichungen im Zeitbereich oft unmöglich ist und die Momentenmethode bei Prozessen mit starker Vermischung ihre Aussagekraft verliert, kann die Parameterbestimmung durch Anpassung der

Übertragungsfunktionen erfolgen. Die zu jedez linearen Modell existierende Übertragungsfunktion ist definiert als das Verhältnis des LAPLACE-transformierten Ausgangssignals zur LAPLACE-transformierten Eingabefunktion [12]:

$$F(s^*) = \bar{C}_A^*(s^*) / \bar{C}_E^*(s^*) \quad (2.44)$$

Eine inverse LAPLACE-Transformation beider Seiten von (2.44) ergibt das Faltungintegral (2.37). Für den Spezialfall eines idealen  $\delta$ -Impulses als Eingabe wird  $L\{\delta(\theta)\} = \bar{C}_E^*(s^*) = 1$ , so daß die LAPLACE-transformierte Antwortfunktion  $\bar{C}_A^*(s^*)$  mit der Übertragungsfunktion übereinstimmt (siehe: (2.12), (2.24), (2.32)). Eine Rücktransformation in den Zeitbereich liefert in diesem Fall direkt die Gewichtsfunktion  $G(QF) = C_A^*(\theta, F)$ .

Die Zielfunktion zur Anpassung der Übertragungsfunktionen durch Regression lautet:

$$\begin{aligned} Q(F) &= \int_{s^*=c}^{\infty} [F_{GM}(s^*) - F(s^*, F)]^2 \cdot ds^* \\ &= \int_{s^*=c}^{\infty} \left[ \int_{\theta=0}^{\infty} f(\theta, F) \cdot e^{-s^*\theta} \cdot d\theta \right]^2 \cdot ds^* \end{aligned} \quad (2.45)$$

Dabei wird bei der komplexen Variablen  $s^*$  nur der Realteil berücksichtigt, so daß die durch Anpassung im Bildraum ermittelten Parameter nicht unbedingt mit den im Zeitraum bestimmten übereinstimmen müssen. Die in (2.45) vorkommende Gewichtsfunktion  $\exp(-s^*\theta)$  gewährleistet zwar im LAPLACE-Raum eine gleichmäßige Bewertung der Abweichung  $f(\theta, F)$ , aber nicht im Zeitbereich. Vielmehr werden hier die Fehler bei kleinen Zeiten stärker gewichtet als bei hohen Zeiten und zwar umso mehr, je größer der positive reelle Wert von  $s^*$  ist [13]. Deshalb kommt der Auswahl des Bereiches für die  $s^*$ -Werte eine besondere Bedeutung zu [14].

### 2.3.2 Die modifizierte Momentenmethode

Die bei der Momentenmethode vor allem bei hohen Zeiten zu starke Gewichtung der Fehler kann durch Verwendung der Gewichtsfunktion  $\theta^N \cdot \exp(-s^* \cdot \theta)$  an Stelle von  $\theta^N$  verbessert werden. Mit Einführung des N-ten gewichteten, normierten Momentes [12,15,16]

$$M^N, s^* = \int_{\theta=0}^{\infty} C^*(\theta) \cdot \theta^N \cdot e^{-s^* \cdot \theta} \cdot d\theta = (-1)^N \cdot \frac{d^N \bar{C}^*(s^*)}{ds^{*N}} \quad (2.46)$$

das man dadurch erhält, daß man die N-te Differentiation der LAPLACE-Transformation für die Konzentrationsverteilung nach  $s^*$  bildet, ergibt sich für die Parameterbestimmung folgende Zielfunktion

$$\phi(\bar{P}) = \sum_{n=1}^N \left[ \int_{s^*=0}^{\infty} \int_{\theta=0}^{\infty} [(C_{AGM}^*(\theta) - C_A^*(\theta, \bar{P}))] \cdot \theta^n \cdot e^{-s^* \cdot \theta} \cdot d\theta \cdot ds^* \right]^2 \quad (2.47)$$

Bildet man den Grenzwert  $s^* \rightarrow 0$ , so modifizieren sich die Gleichungen (2.46), (2.47) zu (2.42), (2.43), und man erhält wiederum die ungewichteten Momente. Das nullte gewichtete Moment  $M^0, s^*$  ist gemäß (2.46) identisch mit der Definition der LAPLACE-Transformation (2.7a).

Da die analytische Berechnung des Antwortsignals  $C_A^*(\theta, \bar{P})$  aus den Bilanzgleichungen oft nicht durchführbar ist, wohl aber die Ermittlung der Übertragungsfunktion  $F(s^*, \bar{P})$ , versucht man diese mit den gewichteten Momenten in Beziehung zu bringen. Die erste, zweite....N-te Ableitung von (2.44) liefert die Beziehungen

$$\frac{F'}{F} = \frac{\bar{C}_A''}{\bar{C}_A} - \frac{\bar{C}_E''}{\bar{C}_E} = \frac{\bar{C}''}{\bar{C}} \left| \begin{matrix} A \\ E \end{matrix} \right. = - \frac{M^1, s^*}{M^0, s^*} \left| \begin{matrix} A \\ E \end{matrix} \right. \quad (2.48)$$