

Max-Planck-Institut  
für Dynamik komplexer  
technischer Systeme



## **Studienarbeit**

# Vergleichende Bewertung von Rohr- und Membranreaktoren am Beispiel der Oxidativen Dehydrierung von Ethan

Christian Kunde

geboren am 05.05.1986

in Schkeuditz

OvGU Magdeburg

Matrikelnummer 172233

verantwortlicher Hochschullehrer

Prof. Dr.-Ing. Achim Kienle

Betreuer

Dr.-Ing. habil. Michael Mangold

# Inhaltsverzeichnis

1. Einführung	2
2. Modell	
2.1. Reaktionsnetzwerk	6
2.2. Reaktor	7
2.3. Wahl eines Kostenfunktional für die Optimierungsrechnung	12
3. Implementierung	
3.1. Übersicht	16
3.2. Umsetzung in GAMS	19
3.3. Schnittstelle zwischen GAMS und Matlab	22
3.4. Umsetzung in Matlab	23
4. Ergebnisse	
4.1. Konzentrationsverläufe im Membranreaktor bei üblichen Betriebsbedingungen	24
4.2. Einige Eigenschaften der Reaktionskinetik	26
4.3. Schlussfolgerungen zur Optimierung	28
4.4. Optimale Profile bei verschiedenen Volumenströmen	29
4.5. Erweitertes Kostenfunktional	38
5. Zusammenfassung	43
6. Literatur	44
7. Anhang	46

## 1. Einführung

Membranreaktoren bieten eine hervorragende Möglichkeit, die stoffliche Zusammensetzung eines Reaktionsgemisches während der Reaktion gezielt zu beeinflussen. Dazu wird der Reaktionsraum eines kontinuierlich durchströmten Reaktors - getrennt von einer Membran - mit einem zweiten Raum verbunden, in den bestimmte Produkte entweichen (Extraktor-Prinzip) oder aus dem Edukte zur Verfügung gestellt werden können (Distributor-Prinzip). Mit Hilfe des Austauschstroms über die Membran können Stoffkonzentrationen innerhalb der Reaktionszone so verändert werden, dass gewünschte Reaktionen günstiger ablaufen oder unerwünschte Reaktionen unterdrückt werden. Daraus resultiert, dass Membranreaktoren bessere Werte bezüglich Selektivität und Ausbeute des Zielproduktes erzielen können als konventionelle co-feed-Reaktoren [3].

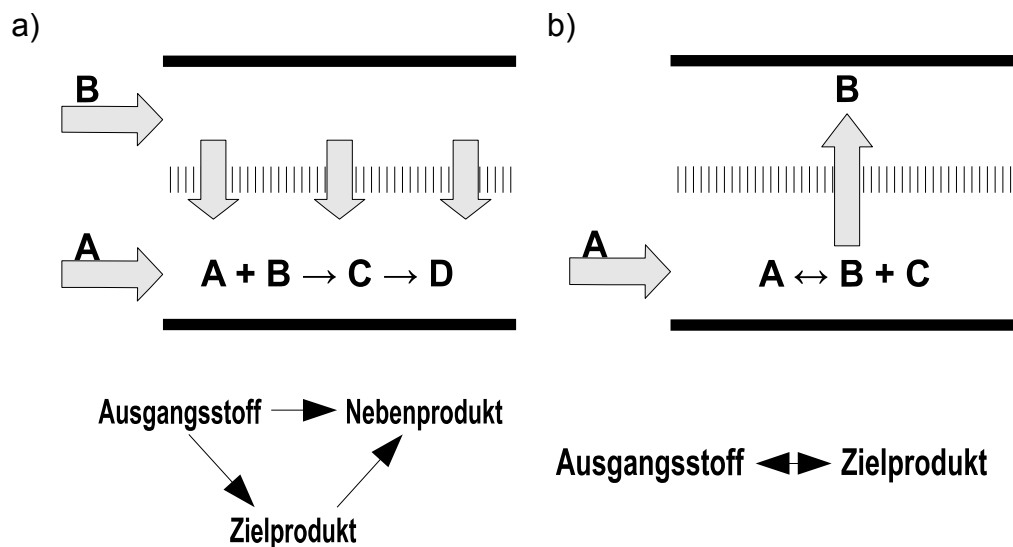


Abb. 1.1 **Reaktorschemata** b) Netzwerk mit Parallel- und Folgereaktion. Die hier behandelte oxidative Dehydrierung von Ethan entspricht diesem Schema. Das Edukt B wird über die Membran dosiert. a) Gleichgewichtslimitierte Reaktion. Das gewünschte Produkt B wird über die Membran selektiv abgezogen.

Im Einzelnen betrachtet, kann der Extraktor-Membranreaktor die inhibierende Wirkung einer hohen Produktkonzentration aufheben, indem genau dieses Zielprodukt über die Membran abgeführt wird. Eine Gleichgewichtsreaktion, die in einem konventionellen Reaktor zum Erliegen käme, kann so bis zum vollständigen Umsatz eines der Edukte fortgeführt werden.

Die Forderung an die Membran, die für den Extraktor eingesetzt wird, ist

damit eine hohe Selektivität bezüglich des Zielproduktes, da nur dieses aus der Reaktionszone entfernt werden soll. Insbesondere, wenn sich die chemischen und physikalischen Eigenschaften von Zielprodukt und Ausgangsstoff ähneln, ist die Umsetzung der Anforderung schwierig.

Das Verfahren wird bei Dehydrierungsreaktionen eingesetzt. Der dabei entstehende Wasserstoff kann über eine Palladiummembran selektiv abgezogen werden.

In dieser Arbeit wird ein Distributor-Membranreaktor behandelt. Dadurch, dass ein Edukt verteilt über der Membran dosiert wird, kann im Reaktor genau die Konzentration dieses Eduktes eingestellt werden, die gewünschte Reaktionen am stärksten begünstigt und die Geschwindigkeit unerwünschter Reaktionen reduziert. Im Fall einer Oxidationsreaktion hieße das, dass die Sauerstoffkonzentration in der Reaktionszone so vorgegeben wird, dass die Totaloxidation unterdrückt und die gewünschte Teiloxidation im Verhältnis dazu begünstigt wird.

Für den Distributor-Membranreaktor eignen sich nichtselektive Membranen. Diese stellen dem Reaktionsraum Stoffe in der Zusammensetzung zur Verfügung, wie sie außerhalb des Reaktors vorliegen. Falls eine Reaktion zum Beispiel reinen Sauerstoff benötigt, kann dieser unabhängig vom Membranreaktor aufbereitet werden. Wenn auf der anderen Seite die Anwesenheit von Luft der Reaktion und dem Katalysator nicht schadet, kann Luft über die Membran dosiert und der Luftsauerstoff verwendet werden.

Ein robustes und im Vergleich zu selektiven Membranen günstiges Material ist poröses  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Eigenschaften und Verwendungsmöglichkeiten verschiedener Membranreaktortypen wurden in der Literatur ausführlich behandelt [6],[4], [12].

Zusätzlich kann die kontrollierte Beeinflussung der Zusammensetzung des Reaktionsgemisches die Einhaltung von Betriebsparametern erleichtern. Die verteilte Dosierung von Edukten kann z.B. bei exothermen Reaktionen Hotspots abschwächen, indem an genau diesen Stellen weniger Edukt bereitgestellt wird, und die Bildung explosiver Gemische verhindern [3].

Andererseits wird das Reaktorsystem durch den Einsatz von Membranen komplexer, wodurch neue und auch unerwünschte Effekte entstehen können.

So wurde von Zhang et. al [2] die mögliche Herausbildung von stationären, örtlich periodischen und aperiodischen Konzentrations- und Temperaturprofilen in Membranreaktoren untersucht.

In der Regel sind Membranreaktoren in der Anschaffung und im Betrieb teurer als konventionelle Reaktoren. Sie sind komplizierter aufgebaut und die Membran muss gegebenenfalls innerhalb der Betriebszeit regelmäßig erneuert werden. Dies und die Kosten von Edukten und Produkten müssen beachtet werden, um zu bestimmen, wann sich der Einsatz eines Membranreaktors rentiert.

Diese Studie beschäftigt sich damit, wie ein Distributor-Membranreaktor optimal betrieben wird und unter welchen Bedingungen sein Einsatz dem eines konventionellen Reaktors vorzuziehen ist.

Der hier untersuchte Fall ist die Oxidative Dehydrierung von Ethan, im weiteren als ODE bezeichnet. Die ODE entspricht einem Reaktionsschema mit Parallel- und Folgereaktion, wobei das gewünschte Zwischenprodukt Ethen ist.

Optimierungen bezüglich der Ausbeute wurden für dieses Reaktionsschema unter Annahme einer vereinfachten Reaktionskinetik, sowie isothermen und isobaren Bedingungen bereits von Sascha Thomas durchgeführt [11].

Das Edukt konnte ausschließlich über die Membran dosiert werden. In den Untersuchungen wurde unter Annahme eines Potenzansatzes für die Kinetik eine optimale Konzentration des Eduktes im Reaktor ermittelt. Die numerischen Berechnungen erfolgten mit maximal zehn Diskretisierungsintervallen.

In der Arbeit wurde erwähnt, aber nicht näher behandelt, dass das Edukt für einzelne Parametersätze bei optimiertem Betrieb nur unmittelbar am Reaktoreingang dosiert wird.

In der Gruppe um Andreas Seidel-Morgenstern wurden verschiedene Dosierungskonzepte von Membranreaktoren theoretisch und experimentell untersucht [13],[14]. Das Konzept der kontinuierlichen Dosierung über der Membran und der diskreten Dosierung an bestimmten Punkten des Reaktors wurde numerisch sowie für Sonderfälle auch analytisch behandelt. Es wurde festgestellt, dass durch verteilte Edukt dosierung Ausbeutesteigerungen ermöglicht werden können.

Offene Fragen sollen in der hier vorliegenden Arbeit geklärt und die in anderen Arbeiten getroffenen Vereinfachungen gelockert werden.

Für die ODE soll in dieser Studie eine von Frank Klose et al. [1] experimentell ermittelte Reaktionskinetik verwendet werden.

Die Bewertung des Prozesses wird um Betriebskosten des Reaktors und Preise für Ethan und Ethen ergänzt.

Neben dem Sauerstoffstrom über die Reaktormembran sind der Sauerstoffanteil im feed-Strom und das Temperaturprofil des Reaktors Gegenstand der Optimierung.

Die Berechnungen werden in einem weiten Bereich für den Volumenstrom am Eingang des Reaktors durchgeführt und mit den Ergebnissen eines gleichermaßen optimierten co-feed-Rohrreaktors verglichen.

## 2. Modell

### 2.1. Reaktionsnetzwerk

Das verwendete Reaktionsnetzwerk für die ODE wurde von F. Klose et al. [1] aufgestellt und wird hier übernommen. Die Reaktionsraten sind auf die Katalysatormasse bezogen und enthalten die Temperaturabhängigkeit in Form des Arrhenius-Ansatzes.

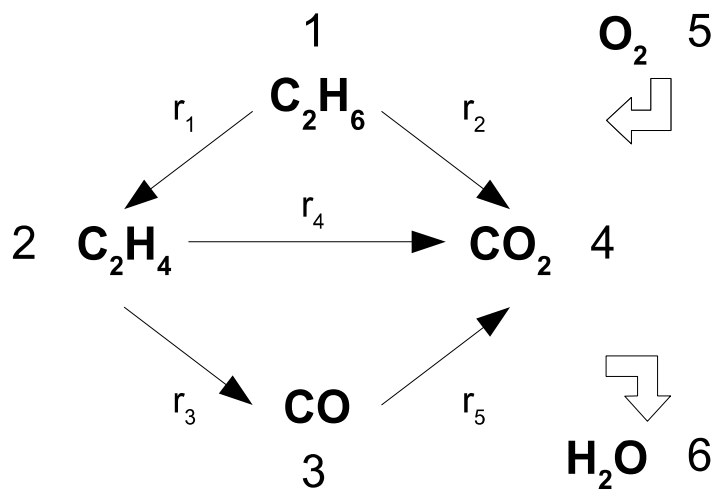


Abb. 2.1 Reaktionsschema für ODE nach Klose et al. [1]

$$r_1 = \exp(-E_1/R/T) \cdot \frac{k_{0\text{red}} c_1 \cdot k_{0\text{ox}} c_5^{0.5}}{k_{0\text{red}} c_1 + k_{0\text{ox}} c_5^{0.5}}$$

$$r_2 = k_{02} \exp(-E_2/R/T) \cdot \frac{K_1 c_1}{1 + K_1 c_1 + K_4 c_4} \cdot \frac{K_5^{0.5} c_5^{0.5}}{1 + K_5^{0.5} c_5^{0.5}}$$

$$r_3 = k_{03} \exp(-E_3/R/T) \cdot \frac{K_2 c_2}{1 + K_2 c_2 + K_3 c_3} \cdot \frac{K_5^{0.5} c_5^{0.5}}{1 + K_5^{0.5} c_5^{0.5}}$$

$$r_4 = k_{04} \exp(-E_4/R/T) \cdot \frac{K_2 c_2}{1 + K_2 c_2 + K_4 c_4} \cdot \frac{K_5^{0.5} c_5^{0.5}}{1 + K_5^{0.5} c_5^{0.5}}$$

$$r_5 = k_{05} \exp(-E_5/R/T) \cdot \frac{K_3 c_3 \cdot K_5^{0.5} c_5^{0.5}}{1 + K_3 c_3 + K_4 c_4 + K_5^{0.5} c_5^{0.5}}$$

Tabelle 2.1 Ansätze für die Reaktionsraten der ODE Die Raten gelten für Konzentrationen bei 25°C und 1atm. Sie sind bezogen auf die Katalysatormasse. Nach Klose et al. [1]

$k_{0\text{red}} = 1194.4 \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1} \text{ s}^{-1}$	$k_{0\text{ox}} = 966.25 (\text{mol} \cdot \text{m}^3)^{0.5} \text{ kg}^{-1} \text{ s}^{-1}$
$k_{02} = 4444.4 \text{ mol kg}^{-1} \text{ s}^{-1}$	$k_{03} = 5.5556 \text{ mol kg}^{-1} \text{ s}^{-1}$
$k_{04} = 0.2778 \text{ mol kg}^{-1} \text{ s}^{-1}$	$k_{05} = 3055.6 \text{ mol kg}^{-1} \text{ s}^{-1}$
$K_1 = 4.7698 \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$	$K_2 = 3.0256 \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$
$K_3 = 3.2339 \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$	$K_4 = 3.4558 \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$
$K_5 = 1.0026 \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$	
$E_1 = 94000 \text{ J mol}^{-1}$	$E_2 = 114000 \text{ J mol}^{-1}$
$E_3 = 51000 \text{ J mol}^{-1}$	$E_4 = 51000 \text{ J mol}^{-1}$
$E_5 = 118000 \text{ J mol}^{-1}$	

Tabelle 2.2 **Reaktionskonstanten für ODE** nach Klose et al. [1]

Die Reaktionsraten gelten für Konzentrationen bei Normbedingungen von 25°C und 1atm. Die Umrechnung der Konzentrationen im Reaktor in die für die Reaktionsraten benötigten Konzentrationen bei Normbedingungen erfolgt über das Idealgasgesetz (2.1) mit der Gleichung (2.2).

$$p \cdot V = n \cdot R \cdot T \quad (2.1)$$

$$c_{i, \text{norm}} = c_i \cdot \frac{p_{\text{norm}}}{p} \cdot \frac{T}{T_{\text{norm}}} \quad (2.2)$$

## 2.2. Reaktor

Es wird ein Festbett-Rohrreaktor betrachtet. Die Rohrwand besteht aus einer porösen Membran, durch die der Reaktionszone im Inneren reiner Sauerstoff aus dem äußeren Behälter zugeführt werden kann (vgl. Abb. 2.2). Hierbei wird angenommen, dass der Stoffstrom durch die Membran an jeder Stelle des Rohres frei vorgegeben werden kann und dass keine Rückvermischung aus dem Rohrrinnern in den äußeren Behälter stattfindet. Es kann im Reaktor also jedes Konzentrationsprofil, das durch Zugabe von Stoffen möglich ist, eingestellt werden. Dies ist eine idealisierte Betrachtungsweise, die Aufschluss darüber geben soll, was ein Membranreaktor prinzipiell leisten kann.

Für die vereinfachenden Annahmen gibt es Ansätze der technischen Realisierung. So kann durch eine variable Membrandicke deren

Permeabilität beeinflusst und durch hohe Druckgradienten über der Membran die Rückvermischung reduziert werden.

Alternativ zur kontinuierlichen Dosierung könnte auch durch die Zufuhr von Sauerstoff an diskreten Stellen des Reaktors ein Konzentrationsprofil approximiert werden. Diese Variante wird im Folgenden nicht thematisiert, da durch die kontinuierliche Zugabe glattere Sauerstoffkonzentrationsprofile erzeugt werden können.

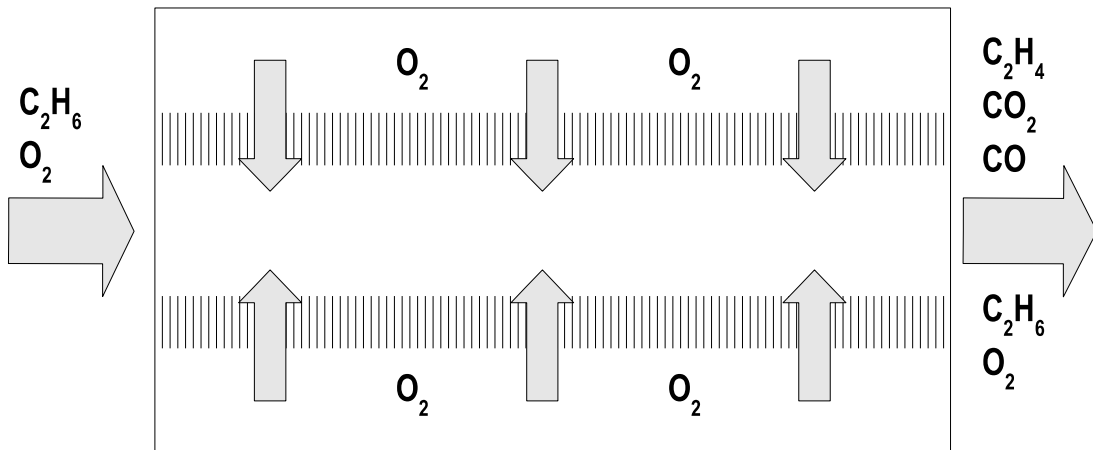


Abb. 2.2 **Reaktoraufbau** Der Reaktionszone wird über die poröse Membran Sauerstoff zugeführt.

Für die Reaktionszone wird eine eindimensionale, diffusionsfreie Strömung angenommen. Das Gas sei in radialer Richtung ideal durchmischt. Die Druckgradienten, die innerhalb der Reaktionszone auftreten, werden vernachlässigt. Die Temperatur des Festbettes entspricht der des Gases und soll an jeder Stelle frei vorgegeben werden können, um die Bestimmung eines optimalen Temperaturprofils zu ermöglichen. Das Gasgemisch besteht aus Inertgas und den an der Reaktion beteiligten Komponenten. Alle Komponenten des Gases verhalten sich nach dem Idealgasgesetz. Nur Sauerstoff wird über die Membran dosiert.

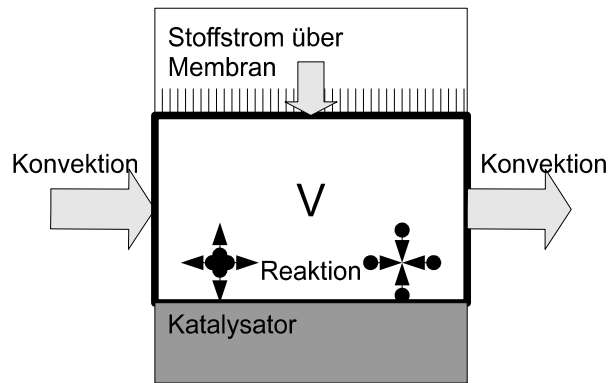


Abb. 2.3 **Bilanzvolumen** Betrachtet wird ein Gasvolumenelement im Festbett mit homogen verteilten Reaktionsquellen und -senken.

Streng genommen finden die chemischen Reaktionen an der Katalysatoroberfläche statt. Da das Gas in einem kleinen Volumenelement ideal durchmischt sein soll und der Katalysator als gleichmäßig verteilt betrachtet wird, sei angenommen, dass die chemischen Quellen und Senken homogen im Gasvolumen verteilt sind.

Das Verhältnis von Gas- zu Gesamtvolumen betrage  $\epsilon = \frac{V^{Gas}}{V^{gesamt}}$ .

Für ein festes Gasvolumenelement ergibt sich die Stoffbilanz zu

$$Konvektion + Reaktion + Stoffstrom durch Membran = Akkumulation$$

Unter der Annahme einer eindimensionalen Strömung ergibt sich für das Gasvolumenelement mit konstantem Querschnitt  $A$  und Länge  $\Delta z$  die Bilanz des Stoffes  $i$  zu

$$\int_z^{z+\Delta z} \frac{\partial c_i}{\partial t} A \cdot dz = \dot{n}_i^{ein} - \dot{n}_i^{aus} + \int_z^{z+\Delta z} \tilde{n}_i^{Membran} A \cdot dz + \int_z^{z+\Delta z} \tilde{\sigma}_i^{Reaktion} A \cdot dz \quad (2.2)$$

Dabei sind  $\tilde{n}_i^{Membran}$  und  $\tilde{\sigma}_i^{Reaktion}$  volumenbezogene Größen des Stoffstroms über die Membran und des Reaktionsterms in  $mol \cdot s^{-1} \cdot m^{-3}$ .

Für die konvektiven Ströme gilt mit  $\dot{n} = c \cdot u \cdot A$  und der Zwischenkorngeschwindigkeit  $u$  weiterhin

$$\dot{n}_i^{ein} - \dot{n}_i^{aus} = (A u c_i)_{z,t} - (A u c_i)_{z+\Delta z,t} = \int_z^{z+\Delta z} -A \frac{\partial u c_i}{\partial z} \cdot dz \quad (2.3)$$

Durch Zusammenführen der Gleichungen (2.2) und (2.3) ergibt sich die integrale Stoffbilanz eines Volumenelementes.

$$\int_z^{z+\Delta z} \left\{ \frac{\partial c_i}{\partial t} + \frac{\partial u c_i}{\partial z} - \tilde{n}_i^{Membran} - \tilde{\sigma}_i^{Reaktion} \right\} A \cdot dz = 0 \quad (2.4)$$

Da die Gleichung (2.4) für sämtliche Volumenelemente gilt, folgt für die lokale Stoffmengenbilanz

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} + \frac{\partial u c_i}{\partial z} - \tilde{\sigma}_i^{Reaktion} - \dot{\tilde{n}}_i^{Membran} = 0 \quad (2.5)$$

Mit der Gleichung für den Reaktionsterm und unter der Annahme eines stationären Zustandes ergibt sich

$$\frac{\partial u c_i}{\partial z} = \sum_j v_{ij} \cdot r_j \cdot \rho_{cat} + \dot{\tilde{n}}_i^{Membran} \quad (2.6)$$

Die Katalysatordichte  $\rho_{cat}$  wird hier benötigt, da die Reaktionskinetik nach der Formulierung von Frank Klose nicht auf das Volumen, sondern auf die Katalysatormasse bezogen ist.

Als Randbedingungen werden die Konzentrationen und die Gasgeschwindigkeit am Eingang des Reaktors vorgegeben.

$$c_i(z=0) = c_i^{Eingang} \quad (2.7) \quad u(z=0) = u^{Eingang} \quad (2.8)$$

Die Gleichungen gelten, wie man sich leicht verdeutlichen kann, analog für die dimensionslose Länge  $\xi = \frac{z}{l}$  und die zugehörige Geschwindigkeit

$$\hat{u} = \frac{u}{l}.$$

Die Gleichungen (2.6), (2.7) und (2.8) bilden zusammen mit dem Idealgasgesetz und der Reaktionskinetik ein vollständiges, implizites System zur Bestimmung des stationären Geschwindigkeits- und Konzentrationsprofils in axialer Richtung. Dieses System kann in diskretisierter Form in GAMS implementiert werden.

Für die Implementierung in Matlab sind dagegen explizite Gleichungen für die Ortsableitungen von Geschwindigkeit und Konzentration vorteilhaft. Da Matlab dem Optimierer lediglich Startwerte zur Verfügung stellen soll, kann hier zusätzlich eine örtlich konstante Reaktortemperatur vorausgesetzt werden. Das tatsächlich verwendete Temperaturprofil wird dann durch die Optimierung in GAMS erzeugt.

Nach der Produktregel gilt

$$\frac{\partial u c_i}{\partial z} = c_i \frac{\partial u}{\partial z} + u \frac{\partial c_i}{\partial z} \quad (2.9)$$

Mit  $p=\textit{konstant}$  und  $T=\textit{konstant}$  folgt aus dem Idealgasgesetz  $\frac{\partial c}{\partial z}=0$  und damit nach Aufsummieren von Gleichung (2.9)

$$\frac{\partial u}{\partial z} = \frac{\sum_i \frac{\partial u c_i}{\partial z}}{\sum_i c_i} \quad (2.10)$$

Aus Gleichung (2.9) folgt außerdem

$$\frac{\partial c_i}{\partial z} = \frac{\frac{\partial u c_i}{\partial z} - c_i \frac{\partial u}{\partial z}}{u} \quad (2.11)$$

Die Gleichungen (2.6), (2.10) und (2.11) bilden mit den Randbedingungen das Differentialgleichungssystem, das in Matlab genutzt wurde.

Sofern es nicht anders angegeben wird, wurden in den Simulationen folgende Werte für die Parameter verwendet.

$p$	100000 Pa	$p_{\text{norm}}$	101325 Pa
$T$	1000K	$T_{\text{norm}}$	298.15 K
$\rho_{\text{cat}}$	585 kg m <sup>-3</sup>	$\epsilon$	0.4
$x_{\text{Ethan,in}}$	0.07	$x_{\text{CO}_2,\text{CO,in}}$	0.00
$x_{\text{Ethen,in}}$	0.00		
$r$	0.015 m	$l$	0.03 m

Tabelle 2.3 **verwendete Parameter** soweit nicht explizit anders angegeben

### 2.3 Wahl eines Kostenfunktionalis für die Optimierungsrechnung

Das Kostenfunktional sei das Verhältnis von erzieltm Wert des Produktes zu eingesetztem Aufwand und soll maximiert werden.

Wert des Produktes: Es sei hier vereinfachend angenommen, dass

$$\text{Produktwert} = \text{erzeugte Produktmenge} \cdot \text{Produktpreis} \quad (2.12)$$

Der Produktpreis  $P_{\text{Ethan}}$  ist hier in € mol<sup>-1</sup> angegeben und die erzeugte Produktmenge entspricht dem Ethenmolenstrom am Reaktorausgang in mol s<sup>-1</sup>. Nicht berücksichtigt wird hierbei eine variierende Produktqualität, die sich auf den Preis auswirken kann. Stark verdünntes Produkt ist in der Regel weniger wert als konzentriertes Produkt, da Aufreinigung zusätzliche Kosten verursacht. Das wird vernachlässigt.

Die Kosten des Reaktors setzen sich sowohl aus Investitionskosten, als auch aus Betriebskosten zusammen. Die Investitionskosten umfassen hier den Preis des Reaktors  $P_{\text{reactor}}$  in €. Die Betriebskosten ergeben sich aus den Kosten für den Energieverbrauch und das eingesetzte Ethan, sowie aus den laufenden Kosten für die Wartung und Reparaturen des Reaktors.

Es wird angenommen, dass die Betriebskosten aus einem konstanten Anteil  $BK_{\text{fix}}$  bestehen und aus einem Anteil  $BK_{\text{prop}}$ , der proportional zur eingesetzten Ethanmenge ist. Ein Beispiel für den proportionalen Anteil ist der

Energieverbrauch des Reaktors.

Weiter wird angenommen, dass der Reaktor eine begrenzte Lebensdauer  $T_{\text{lifespan}}$  hat, nach der die eingesetzten Investitionen keinen Wert mehr haben.

Damit ergibt sich für die Kosten pro Zeiteinheit:

$$Kosten = \dot{n}_{Ethan} \cdot P_{Ethan} + \dot{n}_{Ethan} \cdot BK_{\text{prop}} + BK_{\text{fix}} + \frac{P_{\text{reactor}}}{T_{\text{lifespan}}} \quad (2.13)$$

Das verallgemeinertes Kostenfunktional folgt aus (2.12) und (2.13):

$$KF = \frac{\dot{n}_{Ethen}^{Ausgang} \cdot P_{Ethen}}{\dot{n}_{Ethan}^{Eingang} \cdot (P_{Ethan} + BK_{\text{prop}}) + BK_{\text{fix}} + \frac{P_{\text{reactor}}}{T_{\text{lifespan}}}} \quad (2.14)$$

Es kann umgeformt werden zu

$$KF = \frac{\dot{n}_{Ethen}^{Ausgang}}{\dot{n}_{Ethan}^{Eingang} + \frac{BK_{\text{fix}} + P_{\text{reactor}}/T_{\text{lifespan}}}{P_{Ethan} + BK_{\text{prop}}}} \cdot \frac{P_{Ethen}}{P_{Ethan} + BK_{\text{prop}}} \quad (2.15)$$

Da die Stelle des Maximums gesucht wird, kann das Verhältnis  $P_{Ethen}/(P_{Ethan} + BK_{\text{prop}})$  willkürlich auf 1 gesetzt werden, ohne dass sich am Ergebnis der Optimierungsrechnung etwas ändert.

Mit den normierten Betriebskosten

$$\widetilde{BK} = \frac{BK_{fix} + P_{reactor} / T_{lifespan}}{P_{Ethan} + BK_{prop}} \quad (2.16)$$

folgt aus Gleichung (2.15)

$$\widetilde{KF} = \frac{\dot{n}_{Ethen}^{Ausgang}}{\dot{n}_{Ethan}^{Eingang} + \widetilde{BK}} \quad (2.17)$$

Für einen technisch aufwändigen Reaktor und preisgünstiges Ethan nimmt  $\widetilde{BK}$  große Werte an.

Dagegen wird  $\widetilde{BK}$  klein, wenn der Reaktor billig und die Edukte teuer sind. Typischerweise wird  $\widetilde{BK}$  für einen Membranreaktor größere Werte annehmen als für einen Rohrreaktor.

Dieses Kostenfunktional kann in Relation zu gängigen Bewertungskriterien für einen chemischen Reaktor gesetzt werden, wie im Folgenden gezeigt wird.

Die Selektivität  $S$  erfasst, zu welchem Anteil das gewünschte Produkt entstanden ist, und der Umsatz  $C$  betrachtet, wie viel des eingesetzten Eduktes tatsächlich genutzt wurde.

$$S = \frac{\dot{n}_{Ethen}^{Ausgang}}{\dot{n}_{Ethan}^{Eingang} - \dot{n}_{Ethan}^{Ausgang}} \quad (2.18)$$

$$C = \frac{\dot{n}_{Ethan}^{Eingang} - \dot{n}_{Ethan}^{Ausgang}}{\dot{n}_{Ethan}^{Eingang}} \quad (2.19)$$

Die Ausbeute  $Y$ , das Produkt von Selektivität und Umsatz, umfasst beide Aspekte.

$$Y = \frac{\dot{n}_{Ethen}^{Ausgang}}{\dot{n}_{Ethan}^{Eingang}} \quad (2.20)$$

Die Ausbeute betrachtet nur die Effektivität der stofflichen Umsetzung des Ausgangsmaterials. Kosten und Anforderungen an das Verfahren oder an das Produkt sowie der Gesamtdurchsatz der Anlage werden nicht behandelt.

Die Ausbeute  $Y$  ist identisch mit dem Kostenfunktional  $\widetilde{KF}$  für den Fall  $\widetilde{BK}=0$  .

Weiterhin führt eine Optimierung bezüglich  $\widetilde{KF}$  dann zum gleichen Ergebnis wie eine Optimierung bezüglich  $Y$ , wenn der Eingangsmolenstrom  $\dot{n}_{Ethan}^{Eingang}$  konstant gehalten wird. Da für einen festen Eingangsvolumenstrom der Eingangsmolenstrom von Ethan ebenfalls konstant ist, ist eine Maximierung von  $\widetilde{KF}$  gleichbedeutend mit der Maximierung der entstehenden Menge Ethen, und zwar unabhängig davon, ob für  $KF$  die Ausbeute oder das verallgemeinerte Kostenfunktional angesetzt wird. Daher ändern sich die optimalen Konzentrationsprofile bei festgehaltener Durchflussmenge nicht, wenn von einer Maximierung der Ausbeute auf das verallgemeinerte Kostenfunktional übergegangen wird.

### 3. Implementierung

#### 3.1. Übersicht

Die Optimierungsaufgabe wurde in GAMS implementiert. Das General Algebraic Modeling System bietet die Möglichkeit, algebraische Optimierungsprobleme einheitlich zu formulieren und sie mit einer ganzen Reihe verfügbarer Optimierer zu lösen [8]. Der hier eingesetzte Algorithmus ist Conopt v3 von ARKI Consulting & Development A/S [9].

Zur Verwaltung und Visualisierung der Simulationen wurde Matlab eingesetzt. Die Anbindung von GAMS an Matlab funktioniert über eine von M. C. Ferris programmierte Schnittstelle für Microsoft Windows und verschiedene Unix-Betriebssysteme [10].

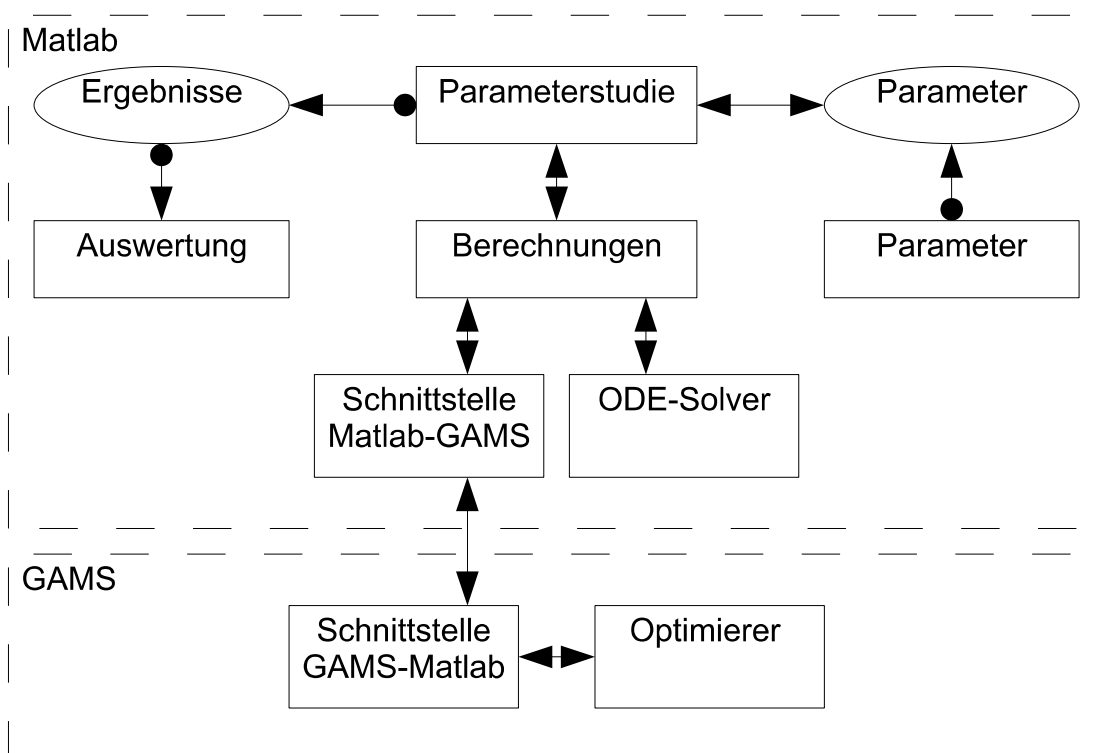


Abb. 3.1 **Programmaufbau** Die funktionalen Elemente sind horizontal nach Aufgabenbereichen getrennt und vertikal hierarchisiert. Die Schnittstellen zwischen Matlab und GAMS sind in den zugehörigen Programmen integriert.

Die Vorteile von GAMS sind der Zugriff auf verschiedene Optimierer mit einer einzigen Modellsyntax und die Möglichkeit der bequemen Weiterverarbeitung und Visualisierung der Daten über Matlab.

Die Nachteile ergeben sich zum einen daraus, dass das Gleichungssystem

diskretisiert werden muss. Bei einer Änderung der Diskretisierungsmethode muss das Programm umgeschrieben werden. Zum anderen können nicht triviale Startwerte für die Lösung des Optimierungsproblems erforderlich sein. Für die Erzeugung dieser Konzentrationsprofile ist eine zweite Implementierung des Modells z.B. in Matlab notwendig. Matlab bietet sich in diesem Fall an, da eine Schnittstelle zu GAMS existiert und die Startwerte somit direkt an den Optimierer übergeben werden können.

Die Differentialgleichung für GAMS wurde mittels Finite-Volumen-Methode auf gleichgroßen Volumenelementen diskretisiert. Unter der Profilannahme von konstanten physikalischen Größen innerhalb der Volumina resultiert dies in der Approximation der Differentiale durch Rückwärtsdifferenzen. Dabei bezeichnet  $s$  die Stelle des betrachteten Volumenelements.

Gleichung (2.6) lautet in diskretisierter Form

$$\frac{u^{(s)} c_i^{(s)} - u^{(s-1)} c_i^{(s-1)}}{\Delta z} = \sum_j v_{ij} \cdot r_j^{(s)} \cdot \rho_{cat} + \dot{n}_i^{Membran, (s)} \quad (3.1)$$

Die Randbedingungen sind

$$c_i(s=1) = c_i^{Eingang} \quad (3.2) \quad u(s=1) = u^{Eingang} \quad (3.3)$$

Diese Gleichungen wurden zusammen mit den Reaktionsraten und dem Idealgasgesetz in der GAMS-Syntax implementiert.

Die Temperatur sowie der Sauerstoffstrom über die Membran auf der gesamten Reaktorlänge und die Sauerstoffkonzentration am Reaktoreingang wurden als Stellgrößen für die Optimierung festgelegt.

Die Eingangskonzentrationen der anderen, an der Reaktion beteiligten Komponenten, wurden neben Druck und Eingangsvolumenstrom konstant gehalten. Alle restlichen Größen ergeben sich aus den Zwangsbedingungen. Das optimale Profil für den Sauerstoffstrom über die Membran resultiert in einem optimalen Sauerstoffkonzentrationsprofil.

Der Stoffstrom ist in Richtung der Reaktionszone immer positiv. Die Optimierung der Sauerstoffkonzentration in der Reaktionszone steht im Folgenden also unter der Bedingung, dass Sauerstoff ausschließlich

zugeführt werden kann.

Für die Simulationen wurde zur Einsparung von Rechenzeit eine Diskretisierung mit mindestens 50 Stützstellen vorgenommen. Durch Berechnungen mit bis zu 1000 Stützstellen konnte der Diskretisierungsfehler für Werte am Ausgang des Reaktors in allen betrachteten Fällen auf den niedrigen einstelligen Prozentbereich abgeschätzt werden.

### 3.2. Umsetzung in GAMS

Das Herzstück eines GAMS-Programms, der Quelltext, wird in einer Datei der Endung *.gms* hinterlegt und kann mit der GAMS-Entwicklungsumgebung oder beliebigen Textbearbeitungsprogrammen geschrieben werden.

Jedes Programm enthält wenigstens die Definition von Konstanten, Variablen und Zwangsbedingungen sowie die zu optimierende Größe und Steuerbefehle. Das Programm umfasst also die Formulierung eines Optimierungsproblems und die verwendete Lösungsmethode.

Im folgenden Abschnitt werden die verwendeten Bestandteile jeweils an einem Beispiel erklärt.

Informationen über die Dimensionen, in denen Konstanten und Variablen definiert werden können, sind in den *Sets* hinterlegt. Diese *Sets* dienen dazu, gleichartige Daten in einer Größe zusammenzufassen und effektiv darauf zuzugreifen.

Beispiele für *Sets* sind die Menge der Stoffe, die im Reaktor vorliegen, und die Menge der Stützstellen, an denen diskretisiert wurde.

```
Sets
Stoff / Ethan, Ethen, Sauerstoff /
Stuetzstelle    / 1*50 / ;
```

Konstante Größen werden als *Scalar* definiert. Mehrere Konstanten, die über einem Set definiert sind, lassen sich in *Parameters* zusammenfassen.

```
Scalars
T_norm    / 298 /
p_in / 100000 / ;
```

```
Parameters
c0(Stoff) / Ethan 0.02, Ethen 0.01, Sauerstoff 0.1 / ;
```

Variablen können ebenfalls über Sets definiert sein.

```
Variables  
k(Stuetzstelle)  
Ausbeute ;
```

Variablen in GAMS haben verschiedene Eigenschaften wie den aktuellen Wert, Oberschränken und Unterschränken. Auf diese Eigenschaften kann mit einem Punkt hinter der Variable und der entsprechenden Bezeichnung zugegriffen werden.

Dies wird genutzt, um zum Beispiel Startwerte für Berechnungen oder feste Schranken für Variablen festzulegen.

```
Ausbeute.l=0;  
k.l(Stuetzstelle)=k0(Stuetzstelle);  
  
T.up(Stuetzstelle)=1000;  
k.lo(Stuetzstelle)=0;
```

Das Steuerzeichen *.l* steht für "level" und bietet Zugriff auf den aktuellen Wert der Variable. Die Zeichen *.up* und *.lo* legen obere bzw. untere Schranken für Variablen fest.

Zwangsbedingungen in Form von Gleichungen und Ungleichungen müssen zuerst deklariert werden, bevor sie definiert werden können. Hierbei können wieder Sets genutzt werden, um mehrere Objekte zusammenzufassen.

```
Equations  
ausbeuteequ  
kequ(Stuetzstelle);
```

Nach der Deklaration können Gleichungen auf dem gesamten oder auf einem Teil des deklarierten Sets definiert werden.

```
kequ(Stuetzstelle) .. k(Stuetzstelle) =e= k0 * exp( -E / Rg / T(Stuetzstelle) );  
ausbeuteequ .. Ausbeute =e= npunkt('Ethen','50') / npunkt('Ethan','1');
```

Das Zeichen `..` zeigt die Definition einer Gleichung an. `=e=` bedeutet Gleichheit zwischen der rechten und der linken Seite des Symbols. Für die anderen Relationen existieren ebenfalls Symbole. Auf eine Variable an einer bestimmten Stelle eines Sets wird mit `npunkt('Ethen','1')` zugegriffen. Dieses Beispiel stellt den Ethenmolenstrom an der ersten Diskretisierungsstützstelle im Reaktor dar.

Zur Lösung des Optimierungsproblems wird noch vorgegeben, welche Gleichungen einbezogen werden, welche Variable optimiert wird und mit welchem Algorithmus dies geschehen soll.

```
Model Membranreaktor /all/ ;  
solve Membranreaktor using nlp maximizing Ausbeute ;
```

In dem hier untersuchten Beispiel besteht das Gleichungssystem aus den diskretisierten Differentialgleichungen und Ansätzen für die Reaktionsraten sowie dem Idealgasgesetz und dem Kostenfunktional.

Für Variablen wie die Konzentration und die Geschwindigkeit ergibt sich eine untere Grenze von null, da negative Konzentrationen nicht existieren und das Gas vorwärts strömen soll.

Die dargestellten Bestandteile sind die elementaren Bausteine von GAMS-Programmen, die in sich noch komplexer sind als hier erklärt und durch weitere Elemente ergänzt werden können.

So kann modular programmiert werden, indem Programmabschnitte mit `$include` eingefügt werden. Es gibt die Möglichkeit, die Struktur des Programms durch logische Bedingungen oder globale Konstanten zu verändern. Diese werden vor der Kompilierung ausgewertet und ändern den Quelltext.

Die GAMS-Syntax ist sehr ausführlich und anschaulich dokumentiert, wobei auch für unterschiedlichen Kenntnisstand der Nutzer verschieden anspruchsvolle Versionen der Dokumentation zur Verfügung stehen [8].

### 3.3. Schnittstelle zwischen GAMS und Matlab

Das GAMS-Programm kann über die eigene Entwicklungsumgebung bedient werden. Dieser fehlen allerdings wesentliche Elemente zur Auswertung und Verarbeitung der Daten. Diese Funktionen können von Matlab übernommen werden.

Die von M. C. Ferris programmierte Schnittstelle zwischen GAMS und Matlab erweitert die beiden Programme um Bibliotheken, die einen Aufruf von GAMS durch Matlab und die Übergabe von Daten über Programmbefehle ermöglichen. Der entsprechende Matlab-Befehl lautet:

```
[gams_out1 gams_out2] = gams('Membranreaktor', param1, param2);
```

Dieser Befehl schreibt Parameter in von GAMS lesbare Dateien, die über *\$include* eingebunden werden, und ruft GAMS auf. GAMS wiederum schreibt Berechnungsergebnisse über

```
$libinclude matout k.l Stuetzstelle
```

in eine Datei, die von Matlab ausgewertet wird. Diese Daten werden von dem Aufrufbefehl zurückgegeben.

Mit Hilfe dieser Schnittstelle muss der fertige Quelltext des GAMS-Programms nicht mehr geöffnet werden, da Strukturparameter und Daten von Matlab übergeben werden können.

### 3.4. Umsetzung in Matlab

Für Matlab wurde ein Programm geschrieben, das Parameter und Beschreibungen zu diesen erzeugt und in einer Datei hinterlegt. Die Parameterdatei darf nur von dem Programm verändert werden, das die jeweilige Parameterstudie verwaltet und als oberste Hierarchieebene zu sehen ist.

Die Parameterstudie ruft ein Programm auf, das eine einzelne Optimierung organisiert.

Die Ermittlung der Startwerte wurde in ein untergeordnetes Matlab-Programm ausgegliedert und die Optimierung erfolgt durch Aufruf der GAMS-Routinen über die schon erläuterte Schnittstelle.

Die berechneten Ergebnisse werden an die Parameterstudie zurückgegeben und zusammen mit den jeweils verwendeten Parametern in einer Datei gespeichert.

Durch einen Programmdurchlauf wird also ein Datensatz erzeugt, der die Optimierungsergebnisse sowie den vollständig dokumentierten Ausgangspunkt dafür enthält und separat ausgewertet werden kann.

Alle relevanten Quelltexte stehen im Anhang auskommentiert zur Verfügung.

## 4. Ergebnisse

### 4.1. Konzentrationsverläufe im Membranreaktor bei üblichen Betriebsbedingungen

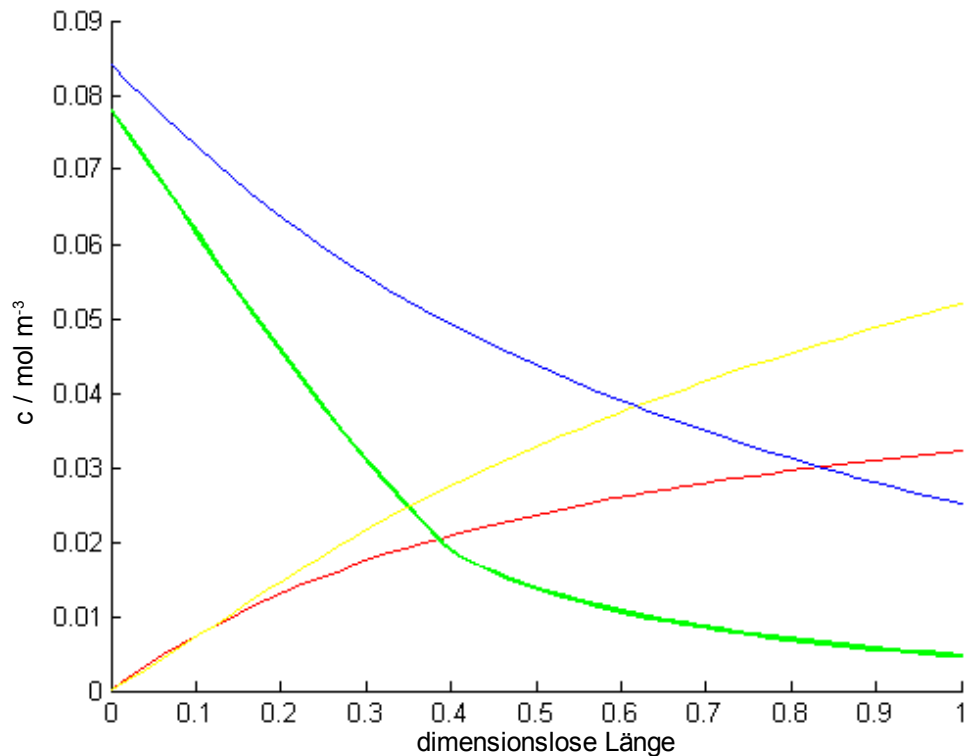


Abb. 4.1 **Konzentrationsprofile** im Reaktor für  $GHSV=7000\text{h}^{-1}$ ,  $T=1000\text{K}$

blau: Ethan rot: Ethen grün: Sauerstoff gelb: Kohlendioxid

Zu Beginn soll ein typischer Konzentrationsverlauf über der Reaktorlänge dargestellt werden, der die Interpretationen der folgenden Abbildungen erleichtern soll. Der Durchsatz des Reaktors wird von hier an in Abhängigkeit

der Gas Hourly Space Velocity  $GHSV = \frac{\dot{V}^{norm}}{V_{Reaktor}}$  angegeben, also des auf das Reaktorvolumen normierten Eingangsvolumenstroms bei  $25^\circ\text{C}$  und  $1\text{atm}$ .

In Abb. 4.1 sind die Konzentrationen der wichtigsten Edukte und Produkte für einen Satz von Betriebsparametern zu sehen. Die in blau dargestellte Ethankonzentration nimmt im Reaktor ab.

Sämtliche Reaktionsschritte laufen bei hohen Sauerstoffkonzentrationen schneller ab als bei niedrigen. So ist also auch der Ethanumsatz von der Sauerstoffkonzentration abhängig.

Eine hohe Kohlendioxidkonzentration im Reaktor wirkt dagegen inhibierend für die Reaktionsschritte 2, 4 und 5. Der Verlauf des Kohlendioxidanteils ist für Interpretationen nicht unmittelbar von Bedeutung. Daher wird Kohlendioxid im Folgenden nicht mehr dargestellt.

Wichtig für die Bewertung des Prozesses ist die in rot dargestellte Ethenkonzentration am Ausgang des Reaktors, da dieser Wert darstellt, welche Menge des Zielproduktes im Reaktor entstanden ist.

Optimalität wird in diesen Studien über das verallgemeinerte Kostenfunktional definiert, welches für jedes feste GHSV zu den gleichen Optimierungsergebnissen führt, wie die Ausbeute und der maximale Ethenmolenstrom am Ausgang.

Der hier nicht dargestellte Sauerstoffstrom über die Membran weist für verschiedene Betriebsbereiche des Reaktors große qualitative Unterschiede auf und wird daher später genau beschrieben.

#### 4.2. Einige Eigenschaften der Reaktionskinetik

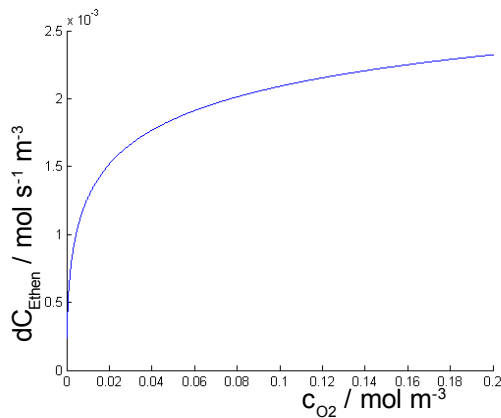
Zur Deutung der Optimierungsergebnisse ist es nützlich, grundlegende Eigenschaften der Reaktionskinetik zu kennen. Zu diesem Zweck wird die Umsatzgeschwindigkeit von Ethan  $dC_{Ethen}$

$$dC_{Ethen} = r_1 + r_2 \quad (4.1)$$

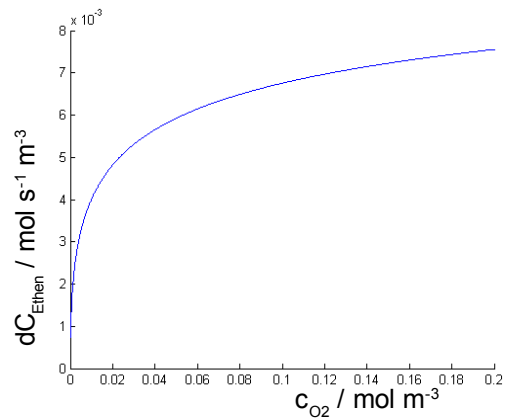
sowie die differentielle Selektivität von Ethen  $dS_{Ethen}$  betrachtet.

$$dS_{Ethen} = \frac{r_1 - r_3 - r_4}{r_1 + r_2} \quad (4.2)$$

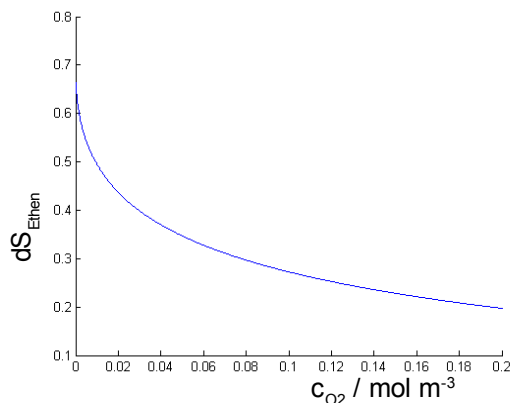
Im Folgenden werden die Selektivität von Ethen und der Umsatz von Ethan für zwei verschiedene Temperaturen bei einem typischen Reaktorzustand dargestellt, d.h. einem Parametersatz aus Konzentrationen und Druck, wie er bei einer Simulation mit üblichen Betriebsbedingungen in der Mitte des Reaktors aufgetreten ist.



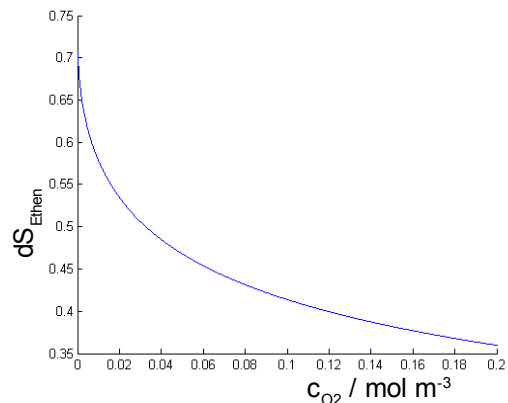
a)  $dC_{Ethen}$  bei 1000K



b)  $dC_{Ethen}$  bei 1100K



c)  $dS_{Ethen}$  bei 1000K



d)  $dS_{Ethen}$  bei 1100K

Abb. 4.2 **Umsatzgeschwindigkeit und Selektivität** In a) und b) ist die Umsatzgeschwindigkeit von Ethen über die Sauerstoffkonzentration bei 1000K und 1100K dargestellt. In c) und d) ist die Selektivität von Ethen bei den selben Temperaturen abgebildet. Höhere Temperaturen begünstigen sowohl Umsatz als auch Selektivität. Der Parametersatz stammt aus einer der Simulationen für den Membranreaktor bei üblichen Betriebsparametern.

$$c_{Ethen} = 0.039337 \text{ mol m}^{-3} \quad c_{Ethen} = 0.025797 \text{ mol m}^{-3} \quad c_{CO} = 0.00061304 \text{ mol m}^{-3} \\ c_{CO2} = 0.037023 \text{ mol m}^{-3} \quad GHSV = 7000 h^{-1}$$

Die Selektivität von Ethen fällt und der Umsatz von Ethen wächst mit steigender Sauerstoffkonzentration.

Der potentielle Vorteil des Membranreaktors für dieses Reaktionsschema besteht darin, dass durch Absenken der Sauerstoffkonzentration im Reaktor die Selektivität von Ethen ansteigt. Im Rohrreaktor würde das Absenken zu einem Sauerstoffmangel führen und dadurch mit geringerem Gesamtumsatz bestraft werden. Der Membranreaktor dagegen kann jede Stelle der Reaktionszone über die Membran mit Sauerstoff versorgen.

Dieses Verhalten wird an der entsprechenden Stelle bei den Optimierungsergebnissen näher erläutert.

#### 4.3. Schlussfolgerungen zur Optimierung

Höhere Temperaturen fördern sowohl die Selektivität von Ethen als auch die Umsatzgeschwindigkeit von Ethan. Aus diesem Grund würde die Optimierung des Temperaturprofils bezüglich des Ethenstroms am Reaktorausgang ohne Schranken im technisch relevanten Bereich nicht konvergieren. Die Optimierung des Temperaturprofils wurde trotzdem für alle Simulationen durchgeführt, da dieses Vorgehen zu einer deutlich besseren Konvergenz des Lösungsalgorithmus führte. Die obere Schranke für die Temperatur wurde bei 1000K festgelegt. Dies ist eine willkürlich gewählte, aber technisch realisierbare Marke. Durch Wahl einer anderen Temperatur ändert sich am qualitativen Reaktorverhalten nichts. Die obere Schranke wurde für alle Optimierungen erreicht, was die Annahme zum optimalen Temperaturprofil bekräftigt.

Zur Ermittlung des maximalen Ethenstroms am Ausgang des Reaktors muss also ein Kompromiss zwischen hohem Umsatz und hoher Selektivität gefunden werden. Die lokale Betrachtung ist dabei nicht vollständig, da ein mitbewegtes Gasvolumen sich nur eine endliche Zeit im Reaktor befindet und dieses Volumen lediglich eine endliche Menge Ethan enthält. Lokale Optimierung könnte hier dazu führen, dass das Ethan verbraucht ist, bevor das Gas den Reaktor verlässt. Ein Teil des Reaktors bliebe ungenutzt, obwohl die Selektivität bei gleichem Gesamtumsatz größer sein könnte. Auf der anderen Seite kann der Fall auftreten, dass die lokal optimale Reaktion so langsam abläuft, dass der Umsatz des Reaktors verschwindend gering wird.

Zusätzlich besteht die Einschränkung, dass Sauerstoff nur zugegeben, aber nicht wieder abgeführt werden kann. Daraus folgt, dass die Umsetzung einer optimalen, hohen Sauerstoffkonzentration am Eingang des Reaktors eine optimale, niedrige Konzentration von Sauerstoff in der Mitte des Reaktors unmöglich machen kann.

Da diese Problemstellung komplex ist, wird dafür das Optimierungsverfahren eingesetzt.

#### 4.4. Optimale Profile bei verschiedenen Volumenströmen

In den Simulationen wird jeweils der gleiche Eingangsmolenbruch für Ethan von 0.07 genutzt. Der Stoffstrom von Ethan wird demnach nur mit dem Gesamtvolumenstrom verändert. Der auf das Reaktorvolumen normierte Volumenstrom GHSV wird bezogen auf 25°C und 1atm angegeben. Das optimierte Temperaturprofil entspricht bei allen Optimierungen einer örtlich konstanten Temperatur an der oberen Schranke von 1000K.

Das Temperaturprofil ist zwar Gegenstand der Optimierung, da das Ergebnis allerdings immer eine örtlich konstante Temperatur ist, sollen die Optimierungsergebnisse des Membranreaktors denen eines isothermen co-feed-Rohrreaktors bei 1000K gegenübergestellt werden. Für diesen kann zur Optimierung der Ausbeute lediglich die Sauerstoffkonzentration am Reaktoreingang verändert werden. Durch diesen Vergleich werden die Unterschiede zwischen den Betriebsweisen herausgearbeitet.

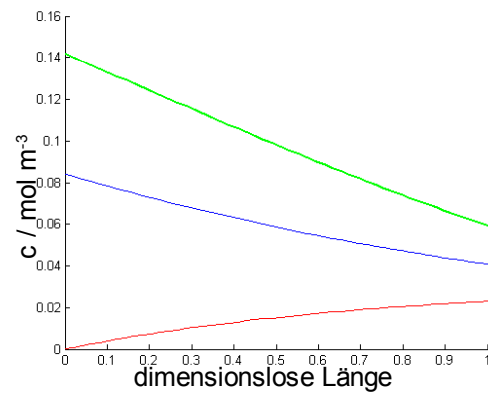
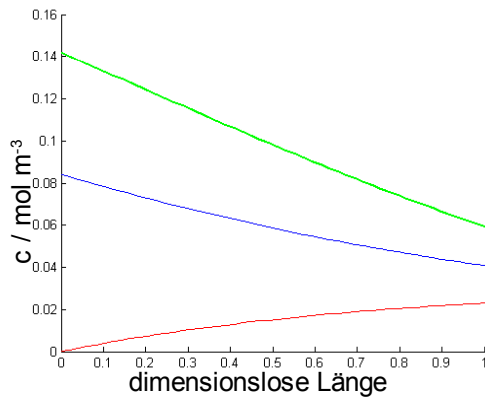
##### Bereich hohen Durchsatzes – kein Vorteil für den Membranreaktor

Für hohen Durchsatz ergeben sich entsprechend niedrige Verweilzeiten des Gases im Reaktionsraum, was die Umsatzgeschwindigkeit des Ausgangsstoffes zum begrenzenden Faktor für die Ausbeute macht.

Der eigentliche Vorteil des Membranreaktors, durch verringerte Eduktkonzentrationen die Selektivität zu erhöhen, wird hier durch den bei niedrigen Eduktkonzentrationen geringeren Umsatz zunichte gemacht.

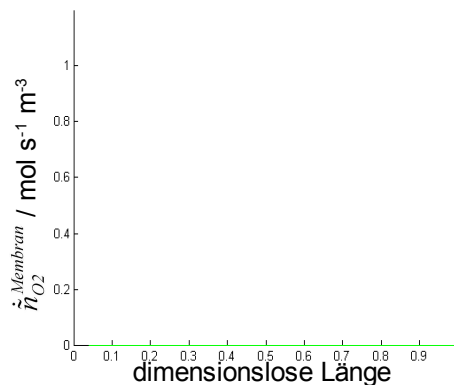
Um die Geschwindigkeiten der Reaktionen zu erhöhen, wird im Reaktor eine hohe Sauerstoffkonzentration eingestellt, die sich hier proportional zur GHSV verhält.

Der bereits im feed-Strom große Anteil an Sauerstoff bildet einen Vorrat für die Reaktion, der nicht so schnell aufgebraucht wird, dass eine zusätzliche Zufuhr über die Membran von Vorteil wäre. Der Membranreaktor wird als Rohrreaktor betrieben und die Profile beider Reaktoren sind identisch.



a) Konzentrationsprofile Membranreaktor  
grün: Sauerstoff blau: Ethan rot: Ethen

b) Konzentrationsprofile Rohrreaktor  
grün: Sauerstoff blau: Ethan rot: Ethen



c) Sauerstoffstrom über die Membran

Abb. 4.3 **Optimale Profile bei GHSV 16000h<sup>-1</sup>** Es ergeben sich verhältnismäßig hohe Sauerstoffkonzentrationen in den Reaktoren. Die Profile beider Reaktoren sind identisch. Die Membran wird nicht genutzt.

### Bereich mittleren Durchsatzes – gemischter Betrieb

In diesem Bereich wird genug Sauerstoff verbraucht, dass sich das qualitative Aussehen des optimalen Konzentrationsprofils verändert. Das Gasgemisch befindet sich so lange im Reaktor, dass der gesamte Sauerstoffvorrat aus dem feed-Strom aufgebraucht werden kann.

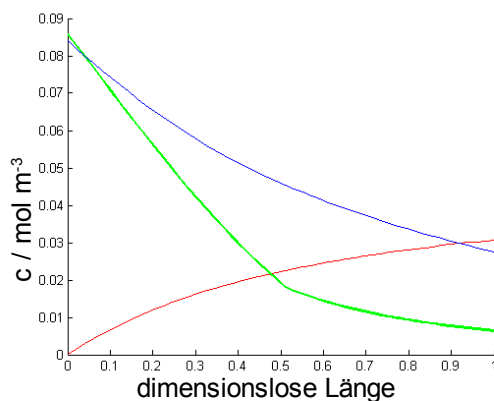
Der optimierte Rohrreaktor reagiert auf den potentiellen Sauerstoffmangel im hinteren Reaktorbereich mit einer Erhöhung der Eingangskonzentration von Sauerstoff. Der Sauerstoffvorrat wird also soweit vergrößert, dass die Reaktionen im gesamten Reaktor Sauerstoff aus dem feed-Strom zur Verfügung haben.

Der Membranreaktor hingegen senkt zugunsten der Selektivität die Sauerstoffkonzentration im feed und damit im Reaktor weiter ab und gleicht

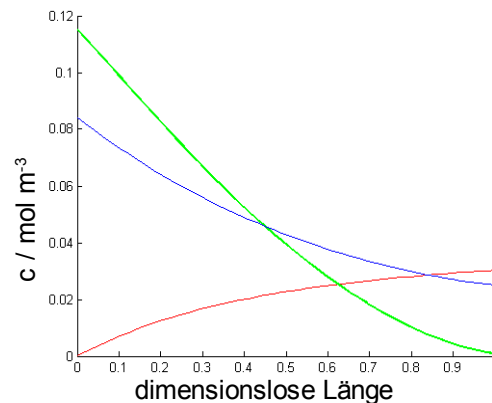
den potentiellen Mangel durch einen Sauerstoffstrom über die Membran aus. Statt über den Sauerstoffvorrat im feed-Strom, können die Reaktionen also direkt an der Stelle des Bedarfs mit Sauerstoff versorgt werden.

Der Umsatz des Membranreaktors wird aufgrund der verringerten Sauerstoffkonzentration in diesem Bereich der GHSV kleiner als der des Rohrreaktors. Die deutlich höhere Selektivität von Ethen führt aber trotzdem zu einer höheren Ausbeute.

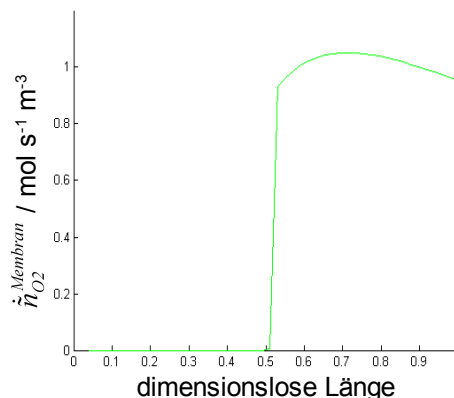
Es bilden sich zwei Abschnitte im Membranreaktor aus. Im ersten Abschnitt lebt die Reaktion von dem im feed-Strom enthaltenen Sauerstoff. Eine Sauerstoffzugabe über die Membran erfolgt nicht. Wenn die Sauerstoffkonzentration eine bestimmte Grenze unterschreitet, wird die Reaktion von einem Sauerstoffstrom über die Membran versorgt. Nur in diesem zweiten Abschnitt wird der Membranreaktor auch als solcher betrieben.



a) Konzentrationsprofile Membranreaktor  
grün: Sauerstoff blau: Ethan rot: Ethen



b) Konzentrationsprofile Rohrreaktor  
grün: Sauerstoff blau: Ethan rot: Ethen



c) Sauerstoffstrom über die Membran

Abb. 4.4 **Optimale Profile bei GHSV 8000h<sup>-1</sup>** Die Sauerstoffkonzentrationen im Membranreaktor liegen unterhalb derer im Rohrreaktor. Der Membranreaktor setzt weniger Ethan um, hat aber die höhere Ausbeute. Die Membran wird für diese GHSV erst ab der Hälfte des Reaktors genutzt. Das Profil des Sauerstoffstroms ist in der zweiten Reaktorhälfte verhältnismäßig flach.

Die Stelle, an der die Betriebsweise des Reaktors umschlägt, liegt für kleiner werdende GHSV näher am Reaktoreingang.

Sollte für eine Anlage dieser Betriebsbereich angestrebt werden, käme zur Verringerung der Kosten eine Reihenschaltung von Rohr- und Membranreaktor in Frage, da Rohr- und Membranreaktorabschnitt scharf voneinander getrennt sind. Der Rohrreaktorabschnitt kann dann kostengünstiger ohne Membran ausgeführt werden.

Da die Sauerstoffstromprofile für diesen Bereich relativ flach sind, kann auch eine Membran mit konstantem Stoffstrom über der gesamten Länge in Betracht gezogen werden. Die aufgrund der Abweichungen vom optimalen Profil entstehenden Verluste können durch geringere Anforderungen an die Membran und einfachere Betriebsführung ausgeglichen werden.

#### Bereich niedrigen Durchsatzes – vollständige Membrannutzung

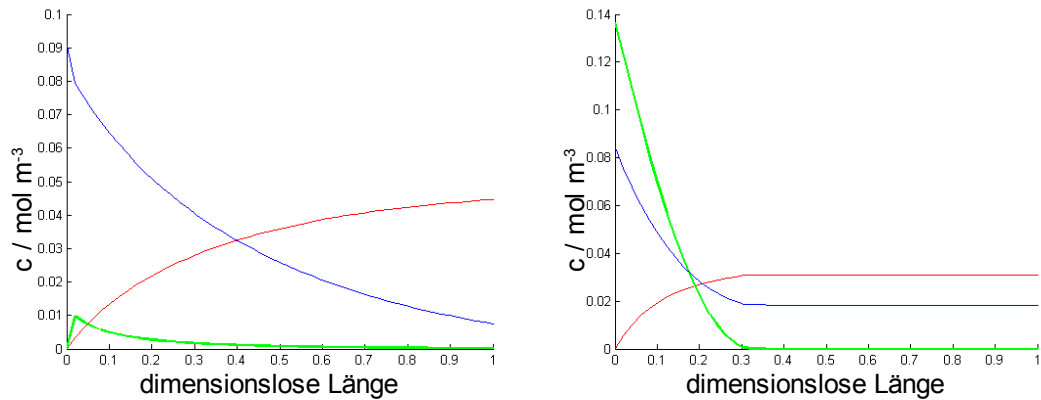
Hier sind die Vorteile des Membranreaktors gegenüber dem Rohrreaktor am stärksten ausgeprägt.

Unterhalb eines bestimmten Durchsatzes ist für den Rohrreaktor ein konstantes Verhältnis von Sauerstoff zu Ethan im Eingangsstrom optimal. Die Ausbeute kann durch Vergrößerung der Verweilzeit im Rohrreaktor nicht mehr gesteigert werden. Die gesamte Reaktion findet in einem kurzen Abschnitt nahe des Reaktoreingangs statt. Der Rest des Reaktors bleibt ungenutzt.

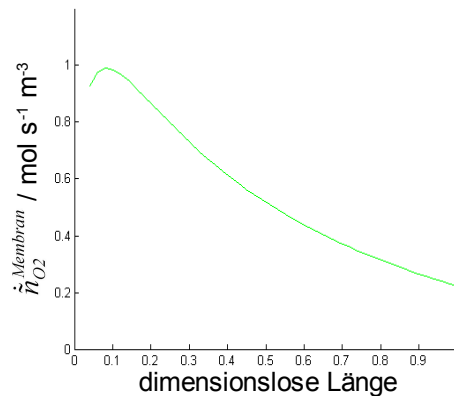
Im Membranreaktor hingegen kann die lokale Selektivität von Ethen theoretisch bis zu ihrem durch das Reaktionsnetzwerk vorgegebenen Maximum erhöht werden, da der Umsatz aufgrund hoher Verweilzeiten kaum noch einschränkend auf die Ausbeute wirkt. Dazu wird die Sauerstoffkonzentration weiter abgesenkt und der von der Reaktion verbrauchte Sauerstoff über die gesamte Membran hinzugegeben.

Der Grenzfall dieses Verhaltens bei sehr hohen Verweilzeiten ist, dass die Sauerstoffkonzentration auf nahezu null eingestellt und der hinzugegebene Sauerstoff sofort verbraucht wird.

Der Membranreaktor erzielt also bei großen Verweilzeiten die besten Ergebnisse bezüglich der Ausbeute.



a) Konzentrationsprofile Membranreaktor      b) Konzentrationsprofile Rohrreaktor  
grün: Sauerstoff    blau: Ethan    rot: Ethen



c) Sauerstoffstrom über die Membran

Abb. 4.5 **Optimale Profile bei GHSV 1950h<sup>-1</sup>** Für den Rohrreaktor besteht ein optimales Verhältnis von Sauerstoff zu Ethan im feed-Strom. Nachdem der Sauerstoff aufgebraucht ist, erlischt die Reaktion. Im Membranreaktor liegen sehr niedrige Sauerstoffkonzentrationen vor. Die Reaktion wird auf der gesamten Reaktorlänge über die Membran mit Sauerstoff versorgt. Das Profil des Sauerstoffstroms weist starke Gradienten auf. Die Ausbeute des Membranreaktors ist wesentlich höher als die des Rohrreaktors.

Das Maximum der Sauerstoffzufuhr befindet sich nahe dem Reaktoreingang. Eine Membran mit örtlich konstantem Sauerstoffstrom kommt kaum in Frage, da das optimale Profil von einem solchen stark abweicht.

Zusätzlich weist der ausbeuteoptimierte Membranreaktor niedrige Ausgangskonzentrationen von Ethan auf, für kleine GHSV unter 500h<sup>-1</sup> wird das Ethan fast vollständig verbraucht. Das heißt, dass der Membranreaktor optimal bezüglich der Ausbeute betrieben und der Aufreinigungsaufwand des Produktgases gleichzeitig gering gehalten werden kann. Der ausbeuteoptimierte Rohrreaktor dagegen weist immer einen relevanten Anteil an Ethan auf.

Im Bereich sehr niedrigen Durchsatzes flacht das Maximum der Sauerstoffzufuhr über die Membran ab und befindet sich im Reaktor wieder weiter hinten.

Die folgenden Übersichtsgrafiken 4.6 bis 4.9 stellen die Ergebnisse über dem gesamten untersuchten Parameterbereich von GHSV  $50\text{h}^{-1}$  bis  $18000\text{h}^{-1}$  dar. Die drei herausgearbeiteten Bereiche sowie die Unterschiede zwischen Rohr- und Membranreaktor sind deutlich zu erkennen. Der Sauerstoffstrom über die Membran wird zusätzlich normiert auf GHSV dargestellt, um die unterschiedlichen Durchsatzbereiche besser vergleichen zu können. Die einzelnen Simulationen wurden für feste GHSV durchgeführt, also entsprechen in der sich ergebenden Fläche Kurven mit konstantem GHSV den Profilen für einen Reaktor.

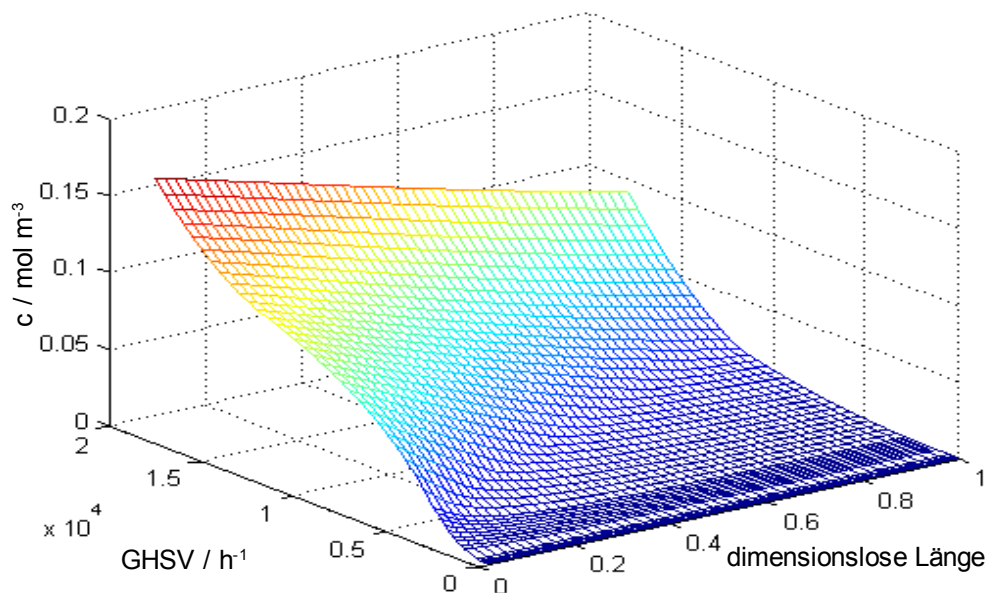


Abb. 4.6 **Membranreaktor Sauerstoffkonzentration** Optimale Profile der Sauerstoffkonzentration über der Reaktorlänge für untersuchte GHSV. Die Konzentrationen fallen für kleiner werdende GHSV. Sauerstoff wird nicht nur über die Membran, sondern auch über den feed-Strom bereitgestellt. Die Sauerstoffkonzentrationen liegen unterhalb derer im Rohrreaktor, wodurch höhere Ethenselektivitäten erzielt werden.

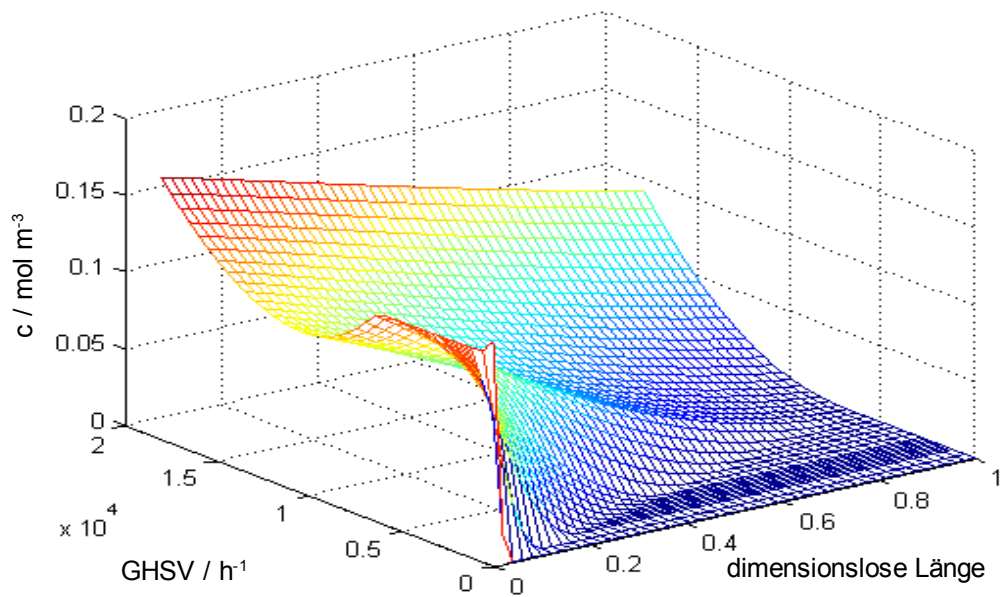


Abb. 4.7 **Rohrreaktor Sauerstoffkonzentration** Die Sauerstoffkonzentrationen werden für kleinere GHSV zugunsten der Selektivität von Ethen zunächst auch kleiner. Potentieller Sauerstoffmangel im hinteren Reaktorbereich lässt die feed-Konzentration wieder ansteigen bis ein optimales Verhältnis von Sauerstoff zu Ethan im feed-Strom erreicht ist. Durch kleinere GHSV lässt sich der Rohrreaktor nicht weiter verbessern.

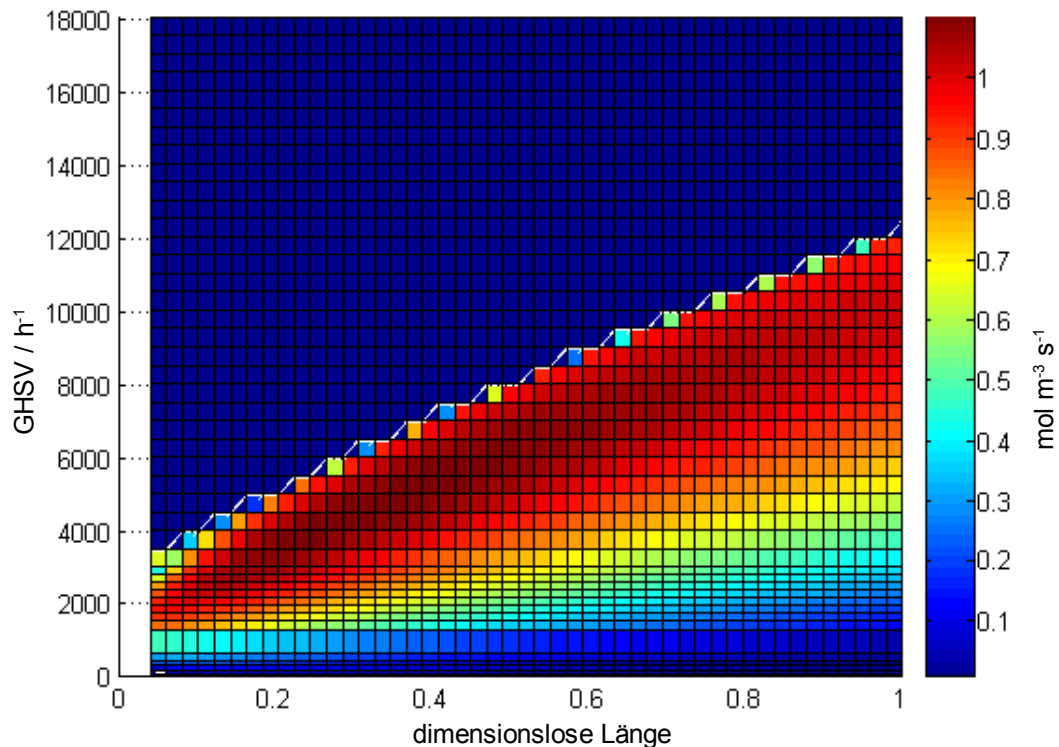


Abb. 4.8 **Membranreaktor Sauerstoffstrom** Sauerstoffmolenstrom je Gasvolumen über die Reaktormembran. Im Bereich von hohem GHSV wird die Membran nicht genutzt. Die Reaktion wird vom Sauerstoff im feed-Strom ausreichend versorgt. Für mittlere GHSV wird ein Teil der Reaktormembran genutzt. Es existiert eine scharfe Grenze zwischen Rohr- und Membranreaktorabschnitt. Die Grenze verlagert sich für kleiner werdende GHSV zum Reaktoreingang und die Sauerstoffstromprofile werden steiler. Erst bei kleinen GHSV wird die Membran vollständig genutzt.

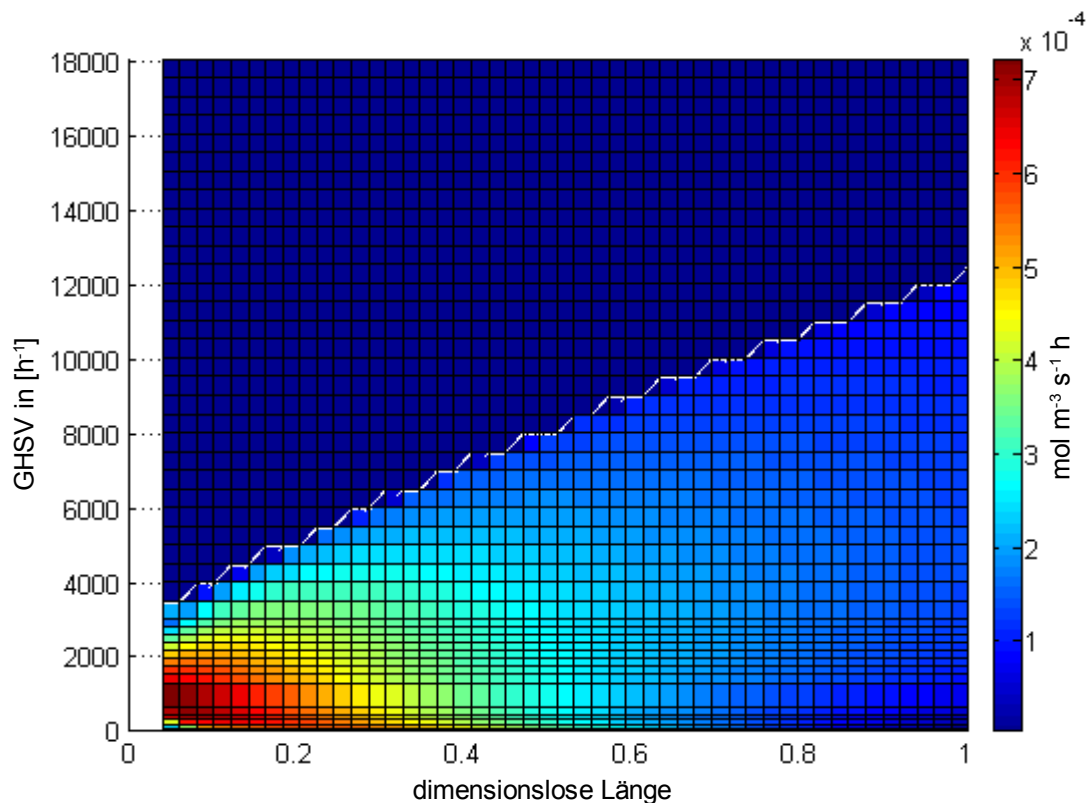


Abb. 4.9 **Membranreaktor Sauerstoffstrom normiert** Sauerstoffmolenstrom über die Membran analog zu Abb. 4.8, hier aber normiert auf GHSV. Da der Ethananteil im feed-Strom konstant bleibt, ist dieser normierte Sauerstoffstrom ein Maß für das Verhältnis des Membranmolenstroms von Sauerstoff zum Eingangsmolenstrom von Ethan. Daran ist gut zu erkennen, dass die Membran bei ausbeuteoptimiertem Betrieb bei kleineren GHSV eine wachsende Bedeutung für den Prozess hat.

Als gängiges Bewertungskriterium für chemische Prozesse wird nachfolgend die Ausbeute der beiden Reaktoren verglichen. Die Ausbeute entspricht dem verallgemeinerten Kostenfunktional für verschwindend geringe Betriebskosten bzw. sehr teure Edukte.

Besonders bei kleinen GHSV ist die Ausbeute des Membranreaktors wesentlich höher als die des Rohrreaktors, wie in Abb. 4.10 gezeigt wird. Ein wertvolles Edukt kann also mit einem Membranreaktor viel effizienter umgesetzt werden.

In Abb. 4.11 ist die verbleibende Ethankonzentration am Reaktorausgang für die Reaktoren bei optimiertem Betrieb dargestellt.

An der Restkonzentration von Ethan lässt sich abschätzen, wie hoch der zusätzliche Aufwand im Vergleich zum ausbeuteoptimierten Prozess sein wird, wenn eine Aufreinigung des Produktgases stattfinden soll. Der Membranreaktor weist, bei kleinen GHSV, bereits im ausbeuteoptimierten Betrieb geringere Ausgangskonzentrationen von Ethan auf.

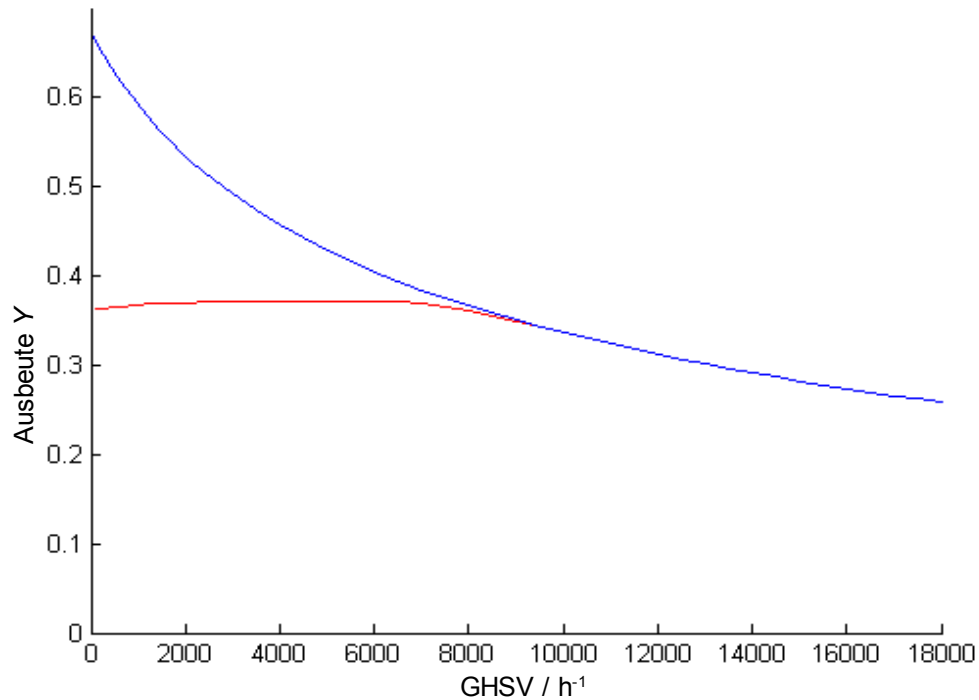


Abb. 4.10 **Ausbeute** rot: Rohrreaktor, blau: Membranreaktor. Das verallgemeinerte Kostenfunktional für verschwindendes  $\overline{BK}$  entspricht der Ausbeute. Während sich für den Rohrreaktor keine Verbesserungen ergeben, weist der Membranreaktor für sehr kleine GHSV seine beste Ausbeute auf.

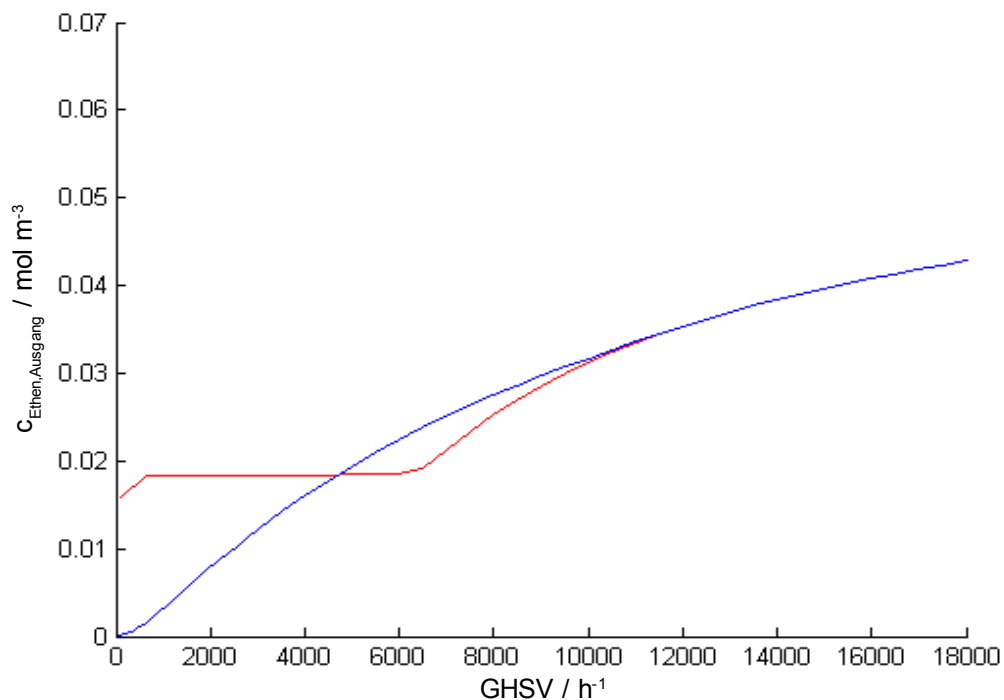


Abb. 4.11 **Ethankonzentration Reaktorausgang** rot: Rohrreaktor, blau: Membranreaktor. Die Ethankonzentration am Reaktorausgang ist ein Maß dafür, wie vollständig das Ethan umgesetzt wurde. Wenn das Gas aufgereinigt werden soll, besteht für den Membranreaktor die Möglichkeit, bei kleinen GHSV geringe Ethankonzentrationen zu erreichen. Für den optimierten Rohrreaktor ist dies nicht möglich, ohne Einbußen in dem hier verwendeten Kostenfunktional zu erleiden. Dies legt die Vermutung nahe, dass der Membranreaktor auch für solche Kostenfunktionale die besseren Ergebnisse liefert, die die Aufreinigung des Produktgases erfassen.

#### 4.5. Erweitertes Kostenfunktional

Mit dem erweiterten Kostenfunktional kann nun ein optimaler Durchsatz für die Reaktoren ermittelt werden.

Für verschiedene Betriebskosten  $\widetilde{BK}$  ergeben sich unterschiedliche Kurvenverläufe. Die Kurven weisen jeweils genau ein Maximum auf. Dieser höchste Wert bestimmt die GHSV, bei der der Reaktor am effizientesten betrieben wird. Niedrigere Werte gingen mit einem schlechteren Verhältnis von Nutzen zu Kosten einher.

Bei hohen Betriebskosten  $\widetilde{BK}$  liegen die Maxima, für Membran- und Rohrreaktor mit gleichen Betriebskosten, am selben Punkt. Das heißt, dass ein Membranreaktor mit hohen Reaktorkosten und preisgünstigem Edukt selbst dann keinen Vorteil gegenüber einem Rohrreaktor aufweisen würde, wenn dieser gleich hohe Reaktorkosten hätte. Die Maxima des hier verwendeten Kostenfunktionals stimmen überein.

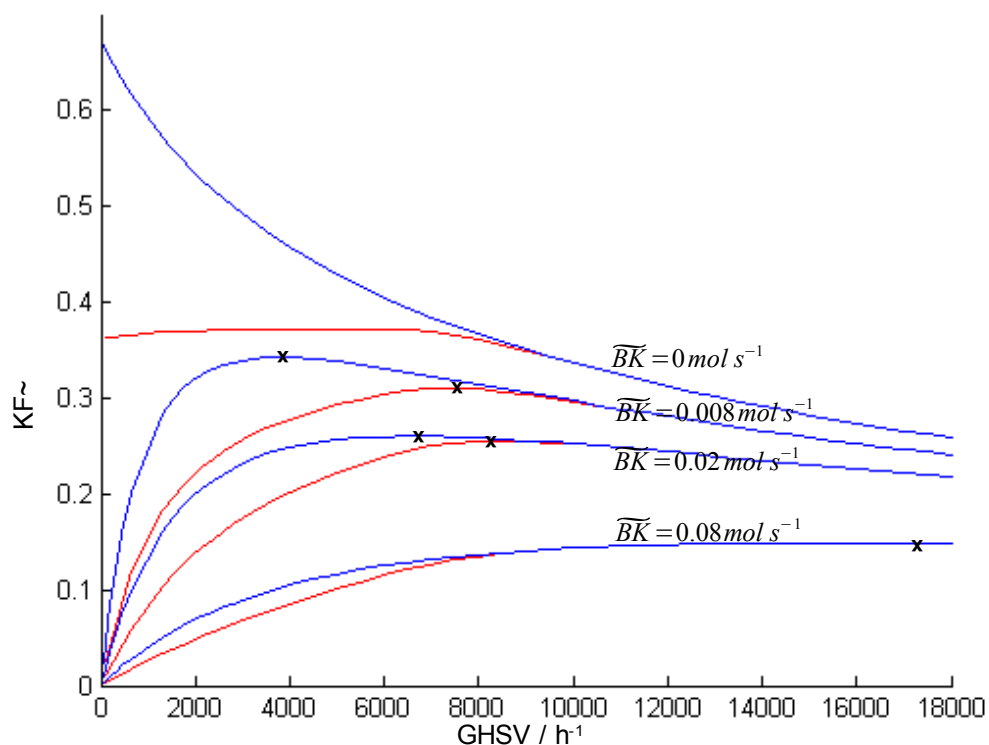


Abb. 4.12 **erweitertes Kostenfunktional** rot: Rohrreaktor, blau: Membranreaktor. Kostenfunktional  $\widetilde{KF}$  für verschiedene, normierte Betriebskosten  $\widetilde{BK}$ . Im Bereich kleinerer GHSV weist der Membranreaktor für die selben Betriebskosten wie der Rohrreaktor die besseren Werte auf. Das Maximum des Kostenfunktionals für den Membranreaktor stimmt bei hohen Betriebskosten mit dem Maximum des Rohrreaktors überein und liegt im Bereich großer GHSV.

Je höher die festen Betriebskosten  $\widetilde{BK}$  des Membranreaktors sind, desto stärker wird die Forderung nach höherem Durchsatz für optimalen Betrieb. Bei hohem Durchsatz wiederum hat der Membranreaktor in diesem Kostenfunktional keinen Vorteil gegenüber den in der Regel billigeren Rohrreaktoren.

Es stellt sich also die Frage, wie hoch die Betriebskosten des Membranreaktors im Vergleich zum Rohrreaktor sein dürfen, dass die Reaktoren im verallgemeinerten Kostenfunktional noch gleichwertig sind, dass also bei fester GHSV gilt:

$$\widetilde{KF}_{\text{Membranreaktor}} = \widetilde{KF}_{\text{Rohrreaktor}} \quad (4.3)$$

Im Folgenden steht das Symbol  $M$  für den Membranreaktor und  $R$  für den Rohrreaktor.

Aus der Definitionsgleichung für  $\widetilde{KF}$  und Gleichung (4.3) ergibt sich

$$\dot{n}_{\text{Ethen}}^M \cdot (\dot{n}_{\text{Ethan}}^R + \widetilde{BK}^R) = \dot{n}_{\text{Ethen}}^R \cdot (\dot{n}_{\text{Ethan}}^M + \widetilde{BK}^M) \quad (4.4)$$

Gleichung (4.4) lässt sich umformen zu

$$\frac{\dot{n}_{\text{Ethan}}^R}{\dot{n}_{\text{Ethen}}^R} + \frac{\widetilde{BK}^R}{\dot{n}_{\text{Ethen}}^R} = \frac{\dot{n}_{\text{Ethan}}^M}{\dot{n}_{\text{Ethen}}^M} + \frac{\widetilde{BK}^M}{\dot{n}_{\text{Ethen}}^M} \quad (4.5)$$

Nach der Definitionsgleichung für die Ausbeute gilt

$$\dot{n}_{\text{Ethen}}^R = Y^R \cdot \dot{n}_{\text{Ethan}}^R \quad (4.6) \quad \dot{n}_{\text{Ethen}}^M = Y^M \cdot \dot{n}_{\text{Ethan}}^M \quad (4.7)$$

Außerdem wird der Membranreaktor mit einem Rohrreaktor bei gleichem Eingangsmolenstrom von Ethan verglichen, es gilt also:

$$\dot{n}_{\text{Ethan}}^M = \dot{n}_{\text{Ethan}}^R = \dot{n}_{\text{Ethan}} \quad (4.8)$$

Nach Einsetzen von (4.6) bis (4.8) in Gleichung (4.5) ergibt sich

$$\frac{1}{Y^R} + \frac{\widetilde{BK}^R}{Y^R \dot{n}_{Ethan}} = \frac{1}{Y^M} + \frac{\widetilde{BK}^M}{Y^M \dot{n}_{Ethan}} \quad (4.9)$$

Dies wiederum kann nach dem gesuchten Betriebskostenverhältnis umgestellt werden:

$$\frac{\widetilde{BK}^M}{\widetilde{BK}^R} = \frac{1}{\widetilde{BK}^R} \cdot \left( \dot{n}_{Ethan} \left( \frac{Y^M}{Y^R} - 1 \right) + \widetilde{BK}^R \cdot \frac{Y^M}{Y^R} \right) \quad (4.10)$$

Da der Ethanmolenstrom auch vom Volumenstrom abhängt, soll er durch die GHSV ausgedrückt werden. Der Ethanmolenstrom ist proportional zur GHSV. Alle restlichen Faktoren wurden in dieser Studie konstant gehalten:

$$\dot{n}_{Ethan} = x_{Ethan} \cdot c_{norm, gesamt} \cdot V^{Reaktor} \cdot GHSV \quad (4.11)$$

Wird die Gesamtkonzentration in (4.11) mit Hilfe des Idealgasgesetzes ersetzt, ergibt sich aus den Gleichungen (4.10) und (4.11)

$$\frac{\widetilde{BK}^M}{\widetilde{BK}^R} = \frac{1}{\widetilde{BK}^R} \cdot \left[ V^{Reaktor} \cdot GHSV \cdot \frac{x_{Ethan}^{Eingang} p_{norm}}{RT_{norm}} \cdot \left( \frac{Y^M}{Y^R} - 1 \right) + \widetilde{BK}^R \cdot \frac{Y^M}{Y^R} \right] \quad (4.12)$$

Die Ausbeute  $Y$  ist ebenfalls abhängig der GHSV. Die Ausbeute der beiden Reaktortypen folgt aus den Optimierungsrechnungen.

Das Verhältnis der Betriebskosten stellt dar, um welchen Faktor  $\widetilde{BK}_M$  größer sein darf als  $\widetilde{BK}_R$ , wobei  $\widetilde{BK}_R$  dabei festgehalten wird. Das tatsächliche Verhältnis der Betriebskosten muss also kleiner sein als der Wert dieser Funktion, damit man den Membranreaktor dem Rohrreaktor vorziehen kann.

Der Wert ist abhängig von  $\widetilde{BK}_R$ , also den Betriebskosten des Rohrreaktors sowie dem Ethanpreis und es hat für GHSV über  $8000h^{-1}$  einen Wert von eins, da die Ausbeute der beiden Reaktortypen dort identisch ist.

Außerdem kann er nicht mehr unabhängig von der tatsächlichen Größe des Reaktors ausgedrückt werden, da das Reaktorvolumen explizit enthalten ist. Für den Vergleich der Reaktoren wird also wichtig, in welchem Maßstab sie gebaut werden sollen. Ein größeres Volumen begünstigt den Membranreaktor.

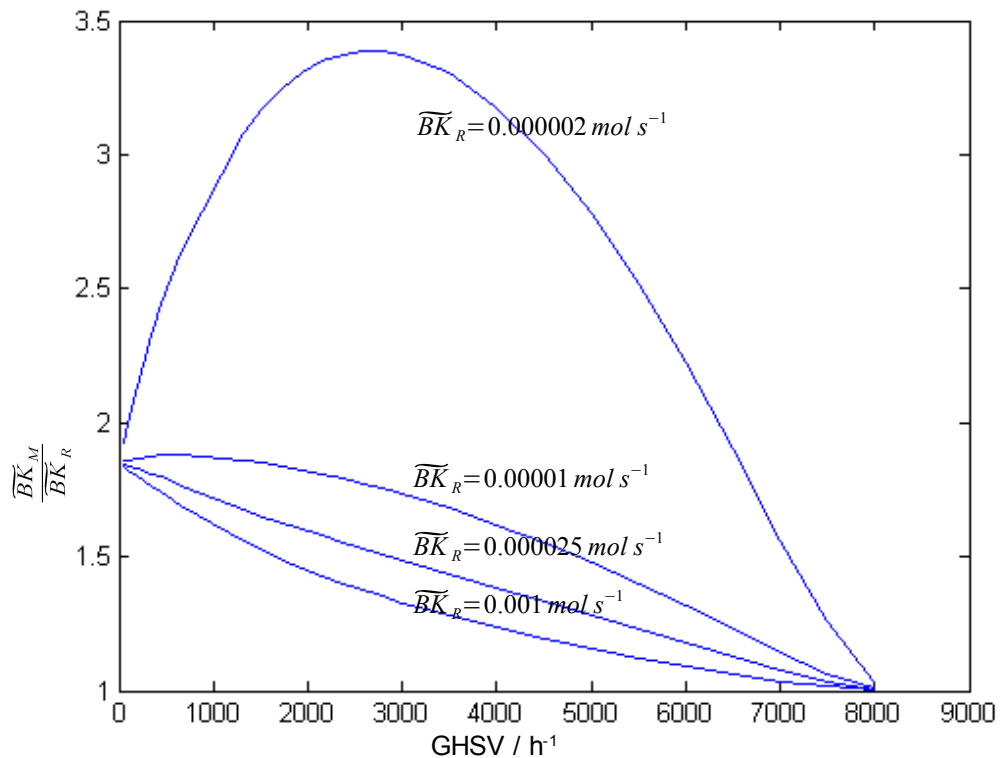


Abb. 4.13 **Betriebskostenverhältnis** von Membranreaktor zu Rohrreaktor so, dass der Wert des Kostenfunktional für den Membranreaktor gleich dem Wert für den Rohrreaktor ist. Der Scharparameter ist  $\widetilde{BK}_{Rohrreaktor}$ . Somit darf der Membranreaktor in diesem Bereich von GHSV genau dann deutlich teurer sein als der Rohrreaktor, wenn der Ethanpreis hoch ist. Für wertvolle Edukte hat der Membranreaktor also das größte Potential. Haben die Reaktoren ein größeres Volumen, setzen also auch größere Stoffmengen um, ergibt sich das qualitativ gleiche Verhalten. Die bessere Selektivität des Membranreaktors führt aufgrund des höheren Umsatzes allerdings schon bei niedrigerem Eduktpreis zu Vorteilen gegenüber dem Rohrreaktor.

Für ein kleines  $\widetilde{BK}_R$  darf der Membranreaktor mit einem ausgeprägtem Maximum vielfach teurer sein als der Rohrreaktor. An dem Maximum können die höheren Kosten des Membranreaktors am besten verkraftet werden.

Zu beachten ist, dass die Stelle des Maximums nicht zwingend der optimalen GHSV, in Bezug auf  $\widetilde{KF}$ , entspricht. Während nämlich unter hohen Betriebskosten das Maximum des Kostenfunktional bei hohen GHSV liegt, befindet sich das Maximum des Betriebskostenverhältnisses bei kleinen GHSV. Bei niedrigen Betriebskosten verhält es sich analog, aber umgekehrt.

Als Höhe der Betriebskosten wird dabei das Niveau beider Reaktoren bezeichnet, nicht die Kosten eines einzelnen Reaktors.

Für große  $\widetilde{BK}_{\text{Rohrreaktor}}$  entspricht das Betriebskostenverhältnis dem der Ausbeute der beiden Reaktortypen.

Schon an diesem recht einfachen Bewertungskriterium ist zu erkennen, dass Membranreaktoren dann den größten Nutzen bringen, wenn sie gezielt eingesetzt werden und keineswegs in allen möglichen Konfigurationen simpleren Lösungen vorzuziehen sind. Tendenziell bietet der Betrieb mit geringem Durchsatz und wertvollen Edukten das größte Potential für den Membranreaktor.

## 5. Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurden anhand der oxidativen Dehydrierung von Ethan optimale Temperatur- und Sauerstoffkonzentrationsprofile für einen Membranrohrreaktor gefunden und mit denen eines konventionellen co-feed-Rohrreaktors verglichen. Die Untersuchungen wurden in Matlab unter Nutzung des externen Optimierungswerkzeugs GAMS durchgeführt. Es wurde gezeigt, dass bei großem Volumendurchsatz der Einsatz einer Membran nicht sinnvoll ist, bei mittlerem bis kleinem Durchsatz allerdings deutlich bessere Selektivität und Ausbeute erreicht werden können. Bei mittlerem Durchsatz erwies sich ein gemischter Betrieb von Rohr- und Membranreaktor als optimal.

Anhand eines erweiterten Kostenfunktional für die Bewertung des Prozesses wurde verdeutlicht, bei welchen Betriebsparametern die im Vergleich zum Rohrreaktor höheren Betriebskosten des Membranreaktors am besten zu verkraften sind und somit ein rentabler Betrieb möglich wird.

Die Untersuchungen können noch weiter verfeinert werden, indem exaktere physikalische Modelle und detailliertere Kostenfunktionale für den Prozess genutzt werden. So können Diffusionseffekte, Eigenschaften der Membran oder mehrdimensionale Strömungen hinzugefügt werden. Die Bewertung des Prozesses kann um den Aufreinigungsaufwand des Produktgases sowie den Einfluss des Volumendurchsatzes und der tatsächlichen Größe des Reaktors auf die Betriebskosten erweitert werden.

Ebenso ist die Betrachtung weiterer Reaktorkonfigurationen, wie Reaktoren mit Katalysatorschicht direkt auf der Membran, möglich.

In der Kombination aus realistischeren Modellen und an der Praxis orientierten Bewertungsmaßstäben können so sukzessive Membranreaktoren und die zugehörige Betriebsweise identifiziert werden, die das Potential auf wirtschaftlichen Einsatz haben.

## 6. Literatur

- [1] F. Klose, M. Joshi, C. Hamel, A. Seidel-Morgenstern  
Applied Catalysis A: General 260 (2004) 101-110  
'Selective Oxidation of Ethane over a  $\text{VO}_x/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  Catalyst -  
Investigation of the Reaction Network'
- [2] F. Zhang, M. Mangold, A. Kienle  
Chemical Engineering Science 61 (2006) 7161-7170  
'Stationary spatially periodic and aperiodic solutions in membrane  
reactors'
- [3] A.L.Y. Tonkovich, J.L. Zilka, D.M. Jimenez, G.L. Roberts, J.L. Cox  
Chemical Engineering Science 51 (1996) 789-806  
'EXPERIMENTAL INVESTIGATIONS OF INORGANIC  
MEMBRANE REACTORS: A DISTRIBUTED FEED APPROACH  
FOR PARTIAL OXIDATION REACTIONS'
- [4] J. Caro  
Chemie Ingenieur Technik 78 (2006) 899-912  
'Membranreaktoren für die katalytische Oxidation'
- [5] F. Cavani, N. Ballarini, A. Cericola  
Catalysis Today 127 (2007) 113-131  
'Oxidative dehydrogenation of ethane and propane: How far from  
commercial implementation?'
- [6] A. Julbe, D. Farrusseng, C. Guizard  
Catalysis Today 104 (2005) 102-113  
'Limitations and potentials of oxygen transport dense and  
porous ceramic membranes for oxidation reactions'
- [7] F.T. Akin, Y.S. Lin  
Journal of Membrane Science 209 (2002) 457-467  
'Selective oxidation of ethane to ethylene in  
a dense tubular membrane reactor'
- [8] [www.gams.com](http://www.gams.com)
- [9] [www.conopt.com](http://www.conopt.com)
- [10] <http://pages.cs.wisc.edu/~ferris/matlab.html>

- [11] S. Thomas  
Logos Verlag Berlin (2004)  
'Kontrollierte Eduktzufuhr in Membranreaktoren zur Optimierung  
der Ausbeute gewünschter Produkte in Parallel- und  
Folgereaktionen'
- [12] G. Saracco, H.W.J.P. Neomagus, G.F. Versteeg, W.P.M. van Swaaij  
Chemical Engineering Science 54 (1999) 1997-2017  
'High-temperature membrane reactors: potential and problems'
- [13] A. Tóta, C. Hamel, S. Thomas, M. Joshi, F. Klose,  
A. Seidel-Morgenstern  
Chemical Engineering Research and Design 82(A2)  
(2004) 236-244  
'THEORETICAL AND EXPERIMENTAL INVESTIGATION OF  
CONCENTRATION AND CONTACT TIME EFFECTS IN  
MEMBRANE REACTORS'
- [14] A. Tóta, D. Hlushkou, E. Tsotsas, A. Seidel-Morgenstern  
WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA (2007)  
'Packed-bed Membrane Reactors'

## 7. Anhang

Für verbesserte Lesbarkeit wird es empfohlen, die Quelltexte in den Editor von Matlab zu kopieren.

Übersicht (vergleiche Abb. 3.1):

GHSV_Studie.m	-Parameterstudie
parameter.m	-Parameter
Membranreaktor.m	-Berechnungen
Membranreaktor_Solver.m	-ODE-Solver
Membranreaktor.gms	-Optimierer
GHSV_Auswertung.m	-Auswertung
KF_Auswertung.m	-Auswertung
KF.m	-Auswertung, Unterprogramm

Um den Umfang des Anhangs zu begrenzen sind nicht alle Auswertungen mit angefügt.

### GHSV\_Studie.m:

```
%%Membranrohrreaktor
%%Christian Kunde 2008
%%Parameter/Auswertung:    GHSV_Studie.m  ->  GHSV_Auswertung.m
%%Solver-Verwaltung:      Membranreaktor.m
%%Solver:    Membranreaktor_Solver.m Membranreaktor.gms
%%Modellgleichungen: in Solver integriert
%%Parameter: parameter.m -> parameter.mat
```

```
%GHSV=Volumenstrom/Reaktorvolumen @ 25°C 1atm
```

```
clear all;
```

```
clc;
```

```
    %Parameter laden
```

```
parameter();
```

```
load parameter.mat;
```

```
    %Versuchsablauf festlegen
```

```
u_variabel=1;    %veränderliche Geschwindigkeit, Druck konstant
```

```
T_variabel=1;    %veränderliche Temperatur
```

```

memdiff=1;      %Diffusion über Membran
%GHSV_i=[8000:1000:8000]; %5659 18863 37726
GHSV_i=[50 100 200 350 450 650 1311.1:211.1:3000 3000 3000:500:18000];
optimisation=1;
versuchsanzahl=length(GHSV_i);
      %Parameterfolge festlegen

u0_i=1/3600*p.l.*p.k_V*GHSV_i;
      %k_V Funktion von T, da diese in Optimierung
      %veränderlich Annahme T=1000, Ausgleich in GAMS-Code

for i1=1:versuchsanzahl;
      %Fortschrittsanzeige
pause(0.01);
disp(i1);
      %Parameter ändern
load parameter.mat
p.u_variabel=u_variabel;
p.memdiff=memdiff;
p.u_0=u0_i(i1);
p.T_variabel=T_variabel;
p.optimisation=optimisation;
save parameter.mat p;
      %Optimierung
Membranreaktor();
      %Ergebnisse laden
load Membranreaktor_temp.mat c cM z u TM;
      %GHSV berechnen
GHSV_temp=p.u_0/p.l/p.k_V*3600; %in [h^-1]
      %Datendatei schreiben

GHSV_data={};
if (exist('GHSV_datafile.mat')) load GHSV_datafile.mat; end;
GHSV_data{i1}.GHSV=GHSV_temp;
GHSV_data{i1}.diffusion=cM;
GHSV_data{i1}.c=c;
GHSV_data{i1}.z=z;
GHSV_data{i1}.u=u;
GHSV_data{i1}.T=TM;
GHSV_data{i1}.parameter=p;
GHSV_data{i1}.info.GHSV='GHSV [h^-1] @ 25°C, 1atm bezogen auf Reakorgesamtvolumen';
GHSV_data{i1}.info.diffusion='Maß für Diffusion [mol*m^-3*s^-1]';
GHSV_data{i1}.info.c='Konzentrationen [mol*m^-3]';
GHSV_data{i1}.info.z='Rohrkoordinaten [m]';
GHSV_data{i1}.info.u='Geschwindigkeit [m*s^-1]';
GHSV_data{i1}.info.T='Temperatur [K]';

```

```
GHSV_data{i1}.info.versuchsinfo="";
save GHSV_datafile.mat GHSV_data;
```

```
end;
```

```
    %Aufruf Standardauswertung
```

```
GHSV_auswertung();
```

### parameter.m:

```
%%Membranrohreaktor
```

```
%%Christian Kunde 2008
```

```
%%Erzeugung der Parameterdatei, diese darf nur von der Parameterstudie
```

```
%%verändert werden
```

```
%%Informationen zu verwendeten Parametern werden mit in die Struktur
```

```
%%geschrieben, Performanceverlust bei dieser Datenmenge nicht vorhanden,
```

```
%%aber Informationen dort abrufbar wo Parameter genutzt wird
```

```
function parameter();
```

```
p.optimisation=1;
```

```
p.info.optimisation='gams Aufruf ja/nein';
```

```
p.L=50;
```

```
p.info.L='Stufenanzahl, Diskretisierungsgenauigkeit';
```

```
p.cM=[0;.0101*ones(p.L-1,1)];
```

```
p.info.cM='O2-Diffusion Anfangswert für Optimierer [mol*m^-3*s^-1]; cM(1)=0 [mol*m^-3] für  
Eingangskonzentrationen';
```

```
p.T=863.15-100;
```

```
p.info.T='Temperatur [K] Annahme Katalysatortemperatur gleich Gastemperatur';
```

```
p.R=8.3144772;
```

```
p.info.R='allgemeine Gaskonstante [J/mol/K]';
```

```
p.p=100000;
```

```
p.info.p='Druck im Rohr [Pa] konstant';
```

```
p.p_norm=101325;
```

```
p.info.p_norm='Normdruck [Pa]';
```

```
p.T_norm=298.15;
```

```
p.info.T_norm='Normtemperatur';
```

```
p.radius=0.015;
```

```
p.info.radius='Rohrinnenradius [m] siehe *1**';
```

```
p.rho_cat=3.1e-3/5.3014e-6;% 585
```

```
p.info.rho_cat='Masse Katalysator/Reaktorvolumen [kg/m³] (3.1g in 53.014cm³ siehe *1*)';
```

```
p.l=0.03;
```

```

p.info.l='Rohrlänge [m] siehe *1*';
p.beta=0.0934;
p.info.beta='Diffusionskoeffizient [m*s^-1] siehe *2* entfällt';
p.ny=[-1 1 0 0 -0.5 1
      -1 0 0 2 -3.5 3
      0 -1 0 2 -3 2
      0 -1 2 0 -2 2
      0 0 -1 1 -0.5 0];
p.info.ny='Stöchiometrie C_2H_6 C_2H_4 CO CO_2 O_2 H_2O';
p.diff=[0 0 0 0 1 0];
p.info.diff='nur O2 wird über die Membran zugeführt';
p.inert=[0 0 0 0 0 1];
p.info.inert='die Inertialgase sind in der sechsten Komponente zusammengefasst';
p.memdiff=0;
p.info.memdiff='Diffusion über Membran An/Aus, Eingangskonzentration O2 wird immer optimiert';
p.u_variabel=1;
p.info.u_variabel='veränderliche Geschwindigkeit ja/nein->entweder Druck oder Geschwindigkeit konstant';
p.T_variabel=0;
p.info.T_variabel='veränderliche Temperatur ja/nein->über pV=nRT mit Systemgrößen gekoppelt';
p.E=[94 114 51 51 118]*1000;
p.info.E='Aktivierungsenergien [J] siehe *1*';
p.k0=[1 4444.44444 5.5555555 0.277777778 3055.555555];
p.info.k0='Reaktionskoeffizient siehe *1*';
p.k0_red=1194.444444;
p.info.k0_red='Reaktionskoeffizient siehe *1*';
p.k0_ox=966.2515;
p.info.k0_ox='Reaktionskoeffizient siehe *1*';
p.Kgross=[4.769761 3.025571 3.233911 3.455821 1.002581];
p.info.Kgross='Reaktionskoeffizient siehe *2*';
p.c_0=[0.007 0 0 0 0.21 0.783]*p.p/p.R/p.T;
p.info.c_0='Randbedingungen und Anfangswerte für Optimierung; O2 am Eingang wird immer optimiert';
p.u_0=1.754386;
p.info.u_0='Eingangsgeschwindigkeit [m*s^-1]';

%%abgeleitete Größen
p.k_V=1/0.4*p.T/p.T_norm*p.p_norm/p.p;
p.info.k_V='Volumen_gesamt/Volumen_Gas im Reaktor(Annahme: =1/0.4, GHSV normiert auf gesamtes Reaktorvolumen) * Umrechnung von Norm- auf Reaktorbedingungen (Volumenstrom @ 1atm,25°C)';
p.k=p.k0.*exp(-p.E/p.R/p.T);
p.info.k='Reaktionskoeffizienten inklusive Arrhenius';

p.info.Referenz='*1* F. Klose et al. / Applied Catalysis A: General 260 (2004) 101-110; *2* F. Zhang et al. / Chemical Engineering Science 61 (2006) 7161-7170';

```

```
save parameter.mat p;
```

### Membranreaktor.m:

```
%%Membranrohreaktor
```

```
%%Christian Kunde 2008
```

```
%%Verwaltung der Optimierung
```

```
%%Startwerte holen, diese und Parameter an GAMS übergeben und Ergebnisdaten
```

```
%%zurückgeben
```

```
function Membranreaktor();
```

```
gams_output='std'; %gams output nur Werte, nicht Namen
```

```
load parameter.mat; %Parameter holen
```

```
[p2gams]=Membranreaktor_Solver(); %Matlab-Solver, Parameter aus parameter.m
```

```
z=p2gams.z; %Stützstellen
```

```
% achse=[0 0.95 0 .5];
```

```
% figure(9);hold on; %Plot Anfangswerte für Optimierer
```

```
% plot(z,p2gams.c(2,:), 'r-', 'LineWidth', 1);
```

```
% plot(z,p2gams.c(5,:), 'g-', 'LineWidth', 2);
```

```
% plot(z,p2gams.c(4,:), 'y-', 'LineWidth', 1);
```

```
% plot(z,p2gams.c(1,:), 'b-', 'LineWidth', 1);
```

```
% axis(achse);
```

```
if (p.optimisation==1)
```

```
k=p.k; %s. parameter.m
```

```
Kgross=p.Kgross; %s. parameter.m
```

```
cnorm=p2gams.c*p.T/p.p*p.p_norm/p.T_norm; %Konzentrationen bei Normbedingungen
```

```
%Reaktionsraten
```

```
rate(1,:)=k(1)*p.k0_red*cnorm(1,:)*p.k0_ox.*cnorm(5,:).^0.5./
```

```
(p.k0_red*cnorm(1,:)+p.k0_ox*cnorm(5,:).^0.5);
```

```

rate(2,:)=k(2)*Kgross(1)*cnorm(1,:)/(ones(1,p.L)+Kgross(1)*cnorm(1,:)+Kgross(4)*cnorm(4,:))...
.*Kgross(5)^0.5.*cnorm(5,:).^0.5./(ones(1,p.L)+Kgross(5)^0.5*cnorm(5,:).^0.5);
rate(3,:)=k(3)*(Kgross(2)*cnorm(2,:)/(ones(1,p.L)+Kgross(2)*cnorm(2,:)+Kgross(3)*cnorm(3,:))...
.*Kgross(5)^0.5.*cnorm(5,:).^0.5./(ones(1,p.L)+Kgross(5)^0.5*cnorm(5,:).^0.5);
rate(4,:)=k(4)*(Kgross(2)*cnorm(2,:)/(ones(1,p.L)+Kgross(2)*cnorm(2,:)+Kgross(4)*cnorm(4,:))...
.*Kgross(5)^0.5.*cnorm(5,:).^0.5./(ones(1,p.L)+Kgross(5)^0.5*cnorm(5,:).^0.5);
rate(5,:)=k(5)*Kgross(3)*cnorm(3,:)*Kgross(5)^0.5.*cnorm(5,:).^0.5...
./(ones(1,p.L)+Kgross(3)*cnorm(3,:)+Kgross(5)^0.5*cnorm(5,:).^0.5+Kgross(4)*cnorm(4,:).^2;

```

*%Umformung in gams-Format*

```

ratetemp=[];
ctemp=[];
utemp=[];
for i1=1:p.L

    ratetemp(:,i1)=rate(:,i1);
    utemp(i1)=p2gams.u(i1);
    ctemp(:,i1)=p2gams.c(:,i1);

end;

```

*%Übergabe durch struct mit Name und Wert, Strings für Pre-Compiler Variablen*

```

L2g.name='L';L2g.val=num2str(p.L);
cM2g.name='cMtemp';cM2g.val=p.cM;
u2g.name='utemp';u2g.val=utemp;
c2g.name='ctemp';c2g.val=ctemp;
rate2g.name='ratetemp';rate2g.val=ratetemp;
ny2g.name='ny';ny2g.val=p.ny;
T2g.name='T';T2g.val=p.T;
p2g.name='p_in';p2g.val=p.p;
pnorm2g.name='pnorm';pnorm2g.val=p.p_norm;
Tnorm2g.name='Tnorm';Tnorm2g.val=p.T_norm;
radius2g.name='radius';radius2g.val=p.radius;
rho_cat2g.name='rho_cat';rho_cat2g.val=p.rho_cat;
l2g.name='length';l2g.val=p.l;
beta2g.name='beta';beta2g.val=p.beta;
diff2g.name='diff';diff2g.val=p.diff;
E2g.name='E';E2g.val=p.E;
k02g.name='k0';k02g.val=p.k0;
k0_red2g.name='k0_red';k0_red2g.val=p.k0_red;
k0_ox2g.name='k0_ox';k0_ox2g.val=p.k0_ox;
Kgross2g.name='Kgross';Kgross2g.val=p.Kgross;
c02g.name='c0';c02g.val=p.c_0;
u02g.name='u_in';u02g.val=p.u_0;
Rg2g.name='Rg';Rg2g.val=p.R;

```

```

inert2g.name='inert';inert2g.val=p.inert;
memdiff2g.name='memdiff';memdiff2g.val=p.memdiff;
u_variabel2g.name='u_variabel';u_variabel2g.val=p.u_variabel;
T_variabel2g.name='T_variabel';T_variabel2g.val=p.T_variabel;

    %gams-Aufruf
[c_gams cM_gams u_gams TM_gams]=gams('Membranreaktor',...
    L2g,cM2g,u2g,c2g,rate2g,ny2g,T2g,p2g,pnorm2g,Tnorm2g,radius2g,rho_cat2g,l2g,...
    beta2g,diff2g,E2g,k02g,k0_red2g,k0_ox2g,Kgross2g,c02g,u02g,Rg2g,inert2g,memdiff2g,...
    u_variabel2g,T_variabel2g);

    %Umformung in matlab-Format
TM=[];
c=[];
cM=[];
u=[];
for i1=1:p.L

    u=[u u_gams(i1)];
    c=[c c_gams(:,i1)];
    cM=[cM; cM_gams(i1)];
    TM=[TM; TM_gams(i1)];

end;

end;

save Membranreaktor_temp.mat;

```

### Membranreaktor\_Solver.m:

```

%%Membranrohreaktor
%%Christian Kunde 2008
%%Berechnung der Startwerte für Optimierung

function [back]=Rohr_ODE()

%%Systemparameter
load parameter.mat;

%%Simulation
tspan=p.l/(p.L-1);

```

```

t_start=0;      %Startzeit Durchlauf, inkrementell
t_end=p.l;      %maximale Endzeit pro Durchlauf, inkrementell
x_0=[p.c_0; p.u_0];

[t,x]=ode45(@Membranreaktor_DGL,[t_start:tspan:t_end],x_0,[],p);
tlength=length(t);

      %Auslesen Zustandsgrößen

z=t';
c=x(:, 1:6)';
u=x(:, 7)';

      %Rückgabewerte

back.c=c;
back.u=u;
back.z=z;

      %Differentialgleichung
function xt= Membranreaktor_DGL(t,x,p,i1)
c=x(1:6,1);
u=x(7,1);
k=p.k;
Kgross=p.Kgross;

%ucz(stoff)
%ny(stoff,reaktion)
%rate(reaktion)
%diff(stoff,1)
%c(stoff)
%n Anzahl Stützstellen
%z Stuetzstelle
%u Geschwindigkeit
%cM(Stoff)

cnorm=c*p.T/p.p*p.p_norm/p.T_norm;

rate(1,1)=k(1)*p.k0_red*cnorm(1)*p.k0_ox*cnorm(5)^0.5/(p.k0_red*cnorm(1)+p.k0_ox*cnorm(5)^0.5);
rate(2,1)=k(2)*(Kgross(1)*cnorm(1)/(1+Kgross(1)*cnorm(1)+Kgross(4)*cnorm(4))...
*Kgross(5)^0.5*cnorm(5)^0.5/(1+Kgross(5)^0.5*cnorm(5)^0.5));
rate(3,1)=k(3)*(Kgross(2)*cnorm(2)/(1+Kgross(2)*cnorm(2)+Kgross(3)*cnorm(3))...
*Kgross(5)^0.5*cnorm(5)^0.5/(1+Kgross(5)^0.5*cnorm(5)^0.5));
rate(4,1)=k(4)*(Kgross(2)*cnorm(2)/(1+Kgross(2)*cnorm(2)+Kgross(4)*cnorm(4))...
*Kgross(5)^0.5*cnorm(5)^0.5/(1+Kgross(5)^0.5*cnorm(5)^0.5));
rate(5,1)=k(5)*Kgross(3)*cnorm(3)*Kgross(5)^0.5*cnorm(5)^0.5...

```

$$/(1+Kg_{gross}(3)*c_{norm}(3)+Kg_{gross}(5)^{0.5}*c_{norm}(5)^{0.5}+Kg_{gross}(4)*c_{norm}(4))^2;$$

```
ucz= (p.ny*rate) *p.rho_cat;
if (p.memdiff==1)
ucz(5)=ucz(5)+p.cM(2);
end;
```

```
uz = sum(ucz)/sum(c);
if (p.u_variabel==0)
uz=0;
end;
```

```
cz = (ucz-c*uz)/u;
```

```
%Ausgleich für numerische Probleme bei c<=0
if (c(5)<=0.0) cz=0*ones(6,1);cz(5)=-800*c(5);ucz=0;uz=0; end;

xt=[cz; uz];
```

### Membranreaktor.gms:

```
* globale PreCompilerKonstanten von Matlab holen
$if not exist matglobs.gms $set L 100
$if exist matglobs.gms $include matglobs.gms
```

```
*Sets definieren
Sets
s Stoff / 1*6 /
L Stufe / 1*%L% /
r Reaktion /1*5/;
```

```
*Konstanten deklarieren
```

```
Scalars
dxi Schrittweite
T
p_in
Tnorm
pnorm
radius
length
rho_cat
```

```

beta
u_in
k0_red
k0_ox
Rg
o2intemp
memdiff Membranreaktor 1 Rohrreaktor 0
u_variabel
T_variabel
test
test2
* Nutzung Pre-Compiler-Konstante
Stufen Anzahl Stufen /%L%/;

Parameters
c0(s) Anfangskonzentrationen
E(r) Aktivierungsenergien
k0(r) Koeffizienten Reaktionsraten
Kgross(r) Koeffizienten Reaktionsraten
ny(s,r) stöchiometrische Koeffizienten
diff(s) Diffusion dieses Stoffes durch Membran ja nein
cMtemp(L)
ctemp(s,L)
utemp(L)
ratetemp(r,L)
inert(s)
;

*Variablen deklarieren
Positive Variables
u(L) Geschwindigkeit
c(s,L) Stoffkonzentration
cnorm(s,L) Stoffkonzentration bei Normbedingung
rate(r,L) Reaktionsrate
cM(L) Stoffkonzentration 5 an Membran Stellgröße
p(L) Druck
npunkt(L) Stoffstrom
TM(L) Temperatur
k(r,L) Koeffizienten Reaktionsraten mit Arrhenius
;

Variables
TM2(L) Anstieg Temperatur
Ausbeute
tempausb;

```

*\* Startwerte und Parameter holen*

*\$if exist matdata.gms \$include matdata.gms*

*\*Zwischenberechnungen*

*dxl=length/%L%;*

*\*Ausgabe Stoichiometrie*

*display ny;*

*\*Startwerte definieren*

*c.l(s,L)=ctemp(s,L);*

*cnorm.l(s,L)=ctemp(s,L)\*p\_in/T\*Tnorm/pnorm;*

*u.l(L)=utemp(L);*

*cM.l(L)=cMtemp(L)\*memdiff;*

*TM.l(L)=T;*

*TM2.l(L)=0;*

*p.l(L)=p\_in;*

*rate.l(r,L)=ratetemp(r,L);*

*\*Grenzen für Variablen*

*\*manuell hier im Quelltext*

*\*auch über Matlab moeglich*

*u.lo(L)=u\_in-u\_variabel\*20;*

*u.up(L)=u\_in+u\_variabel\*20;*

*TM2.lo(L)=-T\_variabel\*0.5;*

*TM2.up(L)=T\_variabel\*0.5;*

*TM2.lo('1')=-200;*

*TM2.up('1')=400;*

*TM.up(L)=1000;*

*TM.lo(L)=600;*

*cM.lo(L)=0.0;*

*cM.up(L)=0.01\*utemp('1');*

*cM.lo('1')=-20;*

*cM.up('1')=20;*

*c.lo(s,L)=0.0000000;*

*cnorm.lo(s,L)=0.0000000;*

*\*Gleichungen deklarieren*

*Equations*

*ausb B am Rohrausgang*

$tempausbequ$   
 $c0equ(s,L)$  Eingangskonz. Lte Stufe  
 $c00equ(s,L)$  Eingangskonz. 1te Stufe  
 $u00equ(s,L)$  Eingangsgeschw. 1te Stufe  
 $cnormequ(s,L)$  Normkonzentrationen  
 $kequ(r,L)$  Reaktionsratenkoeffizienten  
 $r1equ(L)$  Reaktionsraten  
 $r2equ(L)$   
 $r3equ(L)$   
 $r4equ(L)$   
 $r5equ(L)$   
 $pequ(L)$   
 $Tequ(L)$   
 $T00equ(L)$   
;

*\*Gleichungen definieren*

$Tequ(L-1) \$(1 \text{ gt } 0) \dots TM(L)-TM(L-1)=e=TM2(L)*100/\%L\%;$

$T00equ('1') \$(1 \text{ gt } 0) \dots TM('1')-T=e=TM2('1');$

$kequ(r,L) \dots k(r,L)=e=k0(r)*exp(-E(r)/Rg/TM(L));$

$tempausbequ \dots tempausb =e= 10000*c('2',\%L\%)*u(\%L\%)/(c0('1')*u\_in);$

$ausb \dots Ausbeute =e= tempausb;$

*\*die zu optimierende Groesse vertraegt keine Berechnungen auf der rechten Seite*

$r1equ(L) \dots rate('1',L)=e=k('1',L)*k0\_red*cnorm('1',L)*k0\_ox*cnorm('5',L)**0.5/(k0\_red*cnorm('1',L)$   
 $+k0\_ox*cnorm('5',L)**0.5);$

$r2equ(L) \dots rate('2',L)=e=1*k('2',L)*(Kgross('1')*cnorm('1',L)/(1+Kgross('1')*cnorm('1',L)$   
 $+Kgross('4')*cnorm('4',L))*$   
 $Kgross('5')**0.5*cnorm('5',L)**0.5/(1+Kgross('5')**0.5*cnorm('5',L)**0.5));$

$r3equ(L) \dots rate('3',L)=e=1*k('3',L)*(Kgross('2')*cnorm('2',L)/(1+Kgross('2')*cnorm('2',L)$   
 $+Kgross('3')*cnorm('3',L))*$   
 $Kgross('5')**0.5*cnorm('5',L)**0.5/(1+Kgross('5')**0.5*cnorm('5',L)**0.5));$

$r4equ(L) \dots rate('4',L)=e=1*k('4',L)*(Kgross('2')*cnorm('2',L)/(1+Kgross('2')*cnorm('2',L)$   
 $+Kgross('4')*cnorm('4',L))*$   
 $Kgross('5')**0.5*cnorm('5',L)**0.5/(1+Kgross('5')**0.5*cnorm('5',L)**0.5));$

$r5equ(L) \dots rate('5',L)=e=1*k('5',L)*Kgross('3')*cnorm('3',L)*Kgross('5')**0.5*cnorm('5',L)**0.5/$   
 $(1+Kgross('3')*cnorm('3',L)$   
 $+Kgross('5')**0.5*cnorm('5',L)**0.5+Kgross('4')*cnorm('4',L))**2;$

*\*Gleichungen Geschwindigkeit und Konzentration inneres Element*

$c0equ(s,L-1) \$(card(L) \text{ gt } 2) \dots (u(L)*c(s,L)-u(L-1)*c(s,L-1))/dxi =e= sum(r,$   
 $ny(s,r))*rate(r,L))*rho\_cat+diff(s)*memdiff*cM(L);$

*\*Rand*

```
c00equ(s,'1') .. (c(s,'1')-c0(s)*T/TM('1'))*(1-diff(s))+inert(s)*cM('1') =e= diff(s)*(cM('1')+c0(s)*T/TM('1')-  
c(s,'1'));  
u00equ(s,'1') .. u('1') =e= u_in*TM('1')/T;
```

*\*Umrechnung Normkonzentrationen*

```
cnormequ(s,L-1) .. c(s,L)*TM(L)/p_in =e= cnorm(s,L)*Tnorm/pnorm;
```

*\*Druck nur wenn Geschwindigkeit konstant gehalten wird*

```
pequ(L)$(u_variabel gt 0) .. sum(s , c(s,L) )*Rg*TM(L) =e= p_in;
```

*\*Definition Optimierungsproblem und Loesungsaufwurf*

```
Model Membranreaktor /all/ ;  
solve Membranreaktor using nlp maximizing Ausbeute ;
```

*\*Berechnung und Ausgabe von Kontrollwerten*

```
npunkt.l('1')=c.l('1','1')*u.l('1');  
display npunkt.l;
```

*\*Ausgabe an Matlab Wert Set1 Set2*

```
$libinclude matout c.l s L  
$libinclude matout cM.l L  
$libinclude matout u.l L  
$libinclude matout TM.l L
```

## GHSV\_Auswertung.m:

```
%%Membranrohreaktor  
%%Christian Kunde 2008  
%%Beispielauswertung Simulationen zu verschiedenen Durchsätzen
```

```
        %Aufräumen  
%clc;close all;clear all;  
        %Daten laden  
%load GHSV_datafile.mat;  
load constmemdiff_at_lowGHSV.mat;  
        %Datenlänge bestimmen  
length_GHSV=length(GHSV_data)  
        %Datensätze auswählen  
versuch=1;
```

```

GHSV_index=[1:1:length_GHSV];

        %Ausgabe O2, C2H4 für alle Versuche
for i1=GHSV_index;
z=GHSV_data{i1}.z;
c=GHSV_data{i1}.c;
GHSV_min=GHSV_data{1}.GHSV;
GHSV_max=GHSV_data{i1}.GHSV;
figure(1);hold on;
plot(z,c(5,:), 'g-', 'LineWidth', 1);
plot(z,c(2,:)*10, 'r-', 'LineWidth', 1);
title(cat(2,'GHSV from ',num2str(GHSV_min),' to ',num2str(GHSV_max)));
ylabel('c_{O_2} , c_{C_2H_4}*10');
xlabel('reactor length [m]');
axis([0 GHSV_data{i1}.parameter.l 0 0.55]);
end

        %Ausgabe aller Konzentrationen für einen Durchsatz
i2=versuch;
z=GHSV_data{i2}.z;
c=GHSV_data{i2}.c;
u=GHSV_data{i2}.u;
GHSV=GHSV_data{i2}.GHSV;
figure(2);hold on;
plot(z,c(2,:), 'r-', 'LineWidth', 1);
plot(z,c(5,:), 'g-', 'LineWidth', 2);
plot(z,c(4,:), 'y-', 'LineWidth', 1);
plot(z,c(1,:), 'b-', 'LineWidth', 1);
temp=max(c(2,:). *u(:)') ./u(1) ./c(1,1);
title(cat(2,'GHSV: ', num2str(GHSV), ' Yield: ', num2str(temp )));
xlabel('reactor length [m]');

        %Ausgabe Strömungsgeschwindigkeit
figure(3);
plot(z,u(:), 'b-', 'LineWidth', 1);

        %3-D Plot Ethen im Reaktor für verschiedene Durchsätze
for i3=GHSV_index
c2(i3,:)=GHSV_data{i3}.c;
GHSV(i3)=GHSV_data{i3}.GHSV;
end;
if (length(GHSV_index)>1)
figure(4);
temp2(:,:)=c2(:,2,:);
mesh(z,GHSV,temp2);
title('C2H4');

```

```

end;
if (length(GHSV_index)>1)
figure(5);
temp2(:,:)=c2(:,5,:);
mesh(z,GHSV,temp2);
title('O2');
end;

figure(2);

```

### KF.m:

```

function back=KF(c2,u,BR)
back=(c2(:,2,50).*u(:,50))*ones(1,length(BR))./((c2(:,1,1).*u(:,1))*ones(1,length(BR))
+ones(length(u(:,1)),1)*BR);

```

### KF\_Auswertung.m:

```

%%Membranrohrreaktor
%%Christian Kunde 2008
%%Auswertungen bezüglich des erweiterten Kostenfunctionals

```

```

clear all;

```

```

load parameter.mat;

```

```

load GHSV_Rohrreaktor.mat;
for i3=1:26
c1(i3,:)=GHSV_data{1,i3}.c;
u1(i3,:)=GHSV_data{1,i3}.u;
GHSV1(1,i3)=GHSV_data{1,i3}.GHSV;
end
pause(1);
clear GHSV_data;
pause(1);

```

```

load T_O2_GHSV50bis18000.mat;
for i2=1:26
c2(i2,:)=GHSV_data{1,i2}.c;
u2(i2,:)=GHSV_data{1,i2}.u;

```

```

u20(i2,1)=GHSV_data{1,i2}.parameter.u_0;
c20(i2,1)=GHSV_data{1,i2}.parameter.c_0(1);
GHSV2(1,i2)=GHSV_data{1,i2}.GHSV;
end

for i1=1:4;

BK1=[1/500000 1/100000 1/40000 1/1000];
BK2BK1
=
((c20(:,1)*p.radius^2*pi.*u20(:,1)).*(KF(c2,u2,0)./KF(c1,u1,0)-1)+KF(c2,u2,0)./KF(c1,u1,0)*BK1(i1))/BK
1(i1);

plot(GHSV2,BK2BK1);hold on;
end;

```