



Masterthesis

Simulation von Adsorption mit OpenFOAM

ausgeführt zum Zwecke der Erlangung des akademischen Grades Master der technischen
Wissenschaften unter der Leitung von

Univ.Prof. Dipl.-Ing. Dr.techn. Dr.h.c. Anton Friedl

Ass.Prof. Dipl.-Ing. Dr.techn. Michael Harasek

E166

Institut für Verfahrenstechnik, Umwelttechnik und Technische Biowissenschaften
der

Technischen Universität Wien

eingereicht an der Technischen Universität Wien

Fakultät für Maschinenwesen und Betriebswissenschaften

von

Michael Florian Martinetz, B.Sc.

Matr. Nr.: 0926835

Kurzfassung

Die Visualisierung von Wärme- und Stoffübergang des Adsorptionsprozesses in Adsorptionsapparaten ist von großer Bedeutung für industrielle Anwendungen. Für die industrielle Auslegung von Adsorbern werden derzeit in gängigen Prozesssimulationsprogrammen oft nur Black-Box beziehungsweise eindimensionale Modelle und Erfahrungswerte verwendet. Für eine Verbesserung des Abscheidegrades und einer besseren Adsorbenausnutzung, sowie einer Reduktion des Betriebskosten ist Wissen über die Vorgänge im Adsorber von Bedeutung.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein Solver für Strömungssimulationen entwickelt, der die Transportprozesse an einer makroskopisch betrachteten adsorbierenden Oberfläche simulieren kann. Ebenfalls wurde in dieser Arbeit eine Validierung des Solvers vorgenommen. Der erstellte Solver `adsorpFoam` kann an beliebigen Oberflächen in den Rechendomains adsorptive Eigenschaften aufprägen und den Wärme- und Stoffübergang bei laminaren und turbulenten Strömungen simulieren, auch können parallel dazu chemische Reaktionen betrachtet werden. Durch den entwickelten Solver `adsorpFoam` können in Zukunft Problemstellungen mit ungünstigen Strömungen, unzureichendem Wärme- und Stoffübergang und lokale Phänomene in Adsorptionsprozessen analysiert und gelöst werden. Bisher waren viel Erfahrung für eine gute strömungstechnische Auslegung notwendig.

Die Entwicklung des Solvers `adsorpFoam` basiert auf dem Strömungssimulationsprogramm OpenFOAM, welches unter der GPL-Lizenz (General-Public-License) frei zugänglich gemacht wurde. Es bietet sich aufgrund seines modularen Aufbaus und seiner freien Lizenzbedingungen an. Aus der Bibliothek von OpenFOAM wurde der Solver `reactingFoam` ausgewählt und nach den gesetzten Ansprüchen modifiziert. Die vorgenommenen Modifikationen werden im Rahmen dieser Arbeit gezeigt und erklärt.

Es wurde des Weiteren eine Untersuchung hinsichtlich einer Optimierung der Zellengröße für das Rechengitter durchgeführt, wobei aber zusätzliche beeinflussende Simulationsparameter identifiziert wurden, die in Folgearbeiten noch detaillierter untersucht werden müssen.

Durch eine Validierung anhand von experimentellen Daten konnte gezeigt werden, dass die durchgeführte Modifizierung von `reactingFoam` und durch die Wahl eines geeigneten Adsorptionsmodells vertrauenswürdige Ergebnisse für Adsorptionsvorgänge erzielt werden können. Die Validierung des Solvers wurde mittels eines Vergleiches von Simulationsergebnissen mit gemessenen Daten aus einer thermogravimetrischen Analyse vorgenommen. Im Rahmen dieser Analyse wurde die Adsorption von CO_2 an Aktivkohle experimentell ermittelt und ausgewertet. Für die Validierung war die Anpassung eines geeigneten Adsorptionsmodells notwendig. Aus den Messwerten der thermogravimetrischen Analyse Verfahrens wurde ein Henry Modell zur Beschreibung des Gleichgewichtsmodells und ein Modell zweiter Ordnung zur Beschreibung der Reaktionskinetik erstellt. Die Abweichung der simulierten Werte von den experimentellen Werten liegt in der Größenordnung von weniger als 6%.

Der entworfene Solver `adsorpFoam` dient als ausgezeichnete Grundlage für weitere Entwicklungsschritte. In Folgearbeiten wäre eine Betrachtung der Auswirkung der Wärmetönung auf die Stoffübertragungsrate, sowie eine Implementierung von porösen Medien ein guter Anschlusspunkt, um künftig industrielle Adsorptionsprozesse besser beschreiben zu können.

Abstract

The visualization of the heat and mass transfer in adsorption systems is very important for industrial applications. In the industrial designs often chemical engineering process simulation tools are used, these tools often use black box models and empirical assumptions. For improving the grade of separation and utilization of the adsorption agent, as well as for reducing maintenance costs, a better understanding of the adsorption system and its processes is necessary.

The scope of this thesis comprises the development of a solver for handling transport phenomena on a macroscopic adsorbing surface. Within this thesis the developed solver was also validated. The developed solver `adsorpFoam` simulates the heat- and mass transfer of the adsorption process on any adsorption surface defined in the domain. In addition the solver can handle conventional reactions for laminar and turbulent flow. Till now lots of experience was needed to design adsorption processes, but by using `adsorpFoam`, problems with unfavorable flows, poor flows in packed beds, poor heat and mass transfer and local phenomena in adsorption processes can be analyzed and solved.

The solver `adsorpFoam` was developed based on OpenFOAM (Open Field Operation and Manipulation) a computational fluid dynamics code which was published under General-Public-License. OpenFOAM was chosen because of being free, open source and having a modular structure. The solver `adsorpFoam` was modified on the base of `reactingFoam`, an OpenFOAM standard solver. The performed modifications are shown and explained as a part of this work.

An analysis of an appropriate mesh size was carried out and influencing simulation parameters were discovered. It was concluded, that the definition of a good cell resolution needs some further investigations.

By validation with experimental data it could be shown that the implemented modifications to `reactingFoam` and the chosen adsorption model deliver trustable results for macroscopic simulations of adsorption processes. This validation was accomplished by a comparison of experimental data from thermo gravimetric analysis (TGA) to data determined by a simulation of the thermo gravimetric equipment. In this thermogravimetric analysis the adsorption of CO_2 on activated carbon was carried out. From the measured data a Henry adsorption model and a second-order kinetic model was fitted. A difference less than 6 percent between simulated compared to experimental results was achieved.

The created solver `adsorpFoam` is an excellent starting point for further development steps. In future work a more precise look at the influence of the adsorption heat on the mass transfer as well as an implementation of porous adsorbent can be a good basis for a better simulation of industrial adsorption processes.

Danksagung

Ich bedanke mich bei Herrn Univ.Prof. Dipl.-Ing. Dr.techn. Dr.h.c. Anton Friedl für die Möglichkeit in seinem Arbeitsbereich meine Masterthesis durchführen zu können und Herrn Ass.Prof. Dipl.-Ing. Dr.techn. Michael Harasek für seine Betreuung und Unterstützung.

Des weiteren gilt mein Dank den Mitarbeitern der Arbeitsgruppe “Thermische Verfahrenstechnik - Fluidodynamische Simulation” für die angenehme Arbeitsatmosphäre und die anregenden Diskussionen. Explizit möchte ich mich bei drei Kollegen bedanken: Christian Jordan, für seine guten Ideen und das Korrekturlesen dieser Arbeit und bei Christian Maier, für seine Unterstützung mit L^AT_EX und vor allem bei Bahram Haddadi, der mir immer mit Rat und Tat zur Seite gestanden ist.

Besonders danke ich meinen lieben Eltern und Freunde für ihre motivierenden Zusprüche. Ich danke auch meinen Studienkollegen für die schönen Jahre des Studiums.

Dimidium facti, qui coepit, habet.

- *Horaz*

Inhaltsverzeichnis

Kurzfassung	i
Abstract	ii
Danksagung	iii
Inhaltsverzeichnis	vii
Nomenklatur	viii
1 Einleitung	1
1.1 Konventionen und Aufbau dieser Arbeit	1
1.1.1 Satzatzkonvention	1
1.1.2 Aufbau der Arbeit	2
2 Grundlagen der Adsorption	3
2.1 Begriffsbestimmung	3
2.2 Allgemeine Grundlagen der Adsorption	3
2.3 Geschichte der Adsorptionstechnik	4
2.4 Thermodynamik der Adsorption	5
2.4.1 Gibbssche Phasenregel	5
2.4.2 Beladung	5
2.4.3 Adsorptionsgleichgewichte	5
2.4.4 Gleichgewichtsadsorptionsmodell nach Langmuir	7
2.4.5 Diskussion des Langmuir Modells	9
2.4.6 Henry-Adsorptionsisotherme	10
2.5 Adsorptions- oder Bindungsenergie	11
2.5.1 Bindungsenergie	11
2.6 Adsorptionskinetik	13
2.6.1 Einfaches heterogenes Modell	14
2.6.2 Komplexeres heterogenes Modell	14
2.6.3 Homogenes Modell	15
2.7 Dynamik der Adsorption-Durchbruchskurven	15
2.7.1 Durchbruchskurve	16
2.7.2 Thermodynamik der Durchbruchskurve	17
2.7.3 Kinetik der Durchbruchskurve	17
2.8 Adsorbenzien	17
3 Grundlagen der Numerischen Simulation mit OpenFOAM	19
3.1 Grundlagen der Numerischen Fluidodynamik	19
3.2 Grundsätzliches Vorgehen im Finite-Volumen-Verfahren	19

3.3	Mathematischer Hintergrund	20
3.3.1	Bilanzgleichungen in der Numerischen Simulation	20
3.3.2	Zeitliche Änderung	20
3.3.3	Allgemeine Bilanzgleichung	21
3.3.4	Massenerhaltung	22
3.3.5	Spezieserhaltung	22
3.3.6	Impulserhaltung	23
3.3.7	Energieerhaltung	23
3.4	Diskretisierung	23
3.4.1	Diskretisierung des Raumes	23
3.4.2	Diskretisierung der Zeit	24
3.5	Lösungsalgorithmen-Vorstellung PIMPLE Algorithmus	25
4	OpenFOAM-Ein erster Überblick	26
4.1	Vorteile und Nachteile von OpenFOAM	26
4.2	Geschichte	27
4.3	Features	27
4.3.1	Löser in OpenFOAM	27
4.3.2	Utilities nützliche Hilfsmittel	28
4.3.3	Erweiterbarkeit	29
4.4	Aufbau eines Rechenfalles mit OpenFOAM	30
4.4.1	Rechengitter in OpenFOAM	30
4.4.2	Definition der Modelle	33
4.4.3	Lösungs- und Algorithmuskontrolle	34
5	adsorpFoam	34
5.1	Entwicklung von adsorpFoam	34
5.2	Modelle und deren Implementierung	35
5.3	adsorpFoam-Bilanzierung	35
5.4	Starten eines Rechenfalles	38
6	Testfälle	39
6.1	Beschreibung der Geometrie des Testfall	39
6.2	Testfall - Ermittlung Feinheit des Rechengitters	41
6.2.1	Wahl von repräsentativen Werten	41
6.2.2	Diskussion der Ergebnisse	44
6.3	Testfall - Adsorption in einer geschlossenen Box	48
6.3.1	Diskussion der Ergebnisse	49
6.4	Testfall - Adsorption in offener Box mit geringer Strömungsgeschwindigkeit	50
6.4.1	Diskussion der Ergebnisse	51

7 Validierung	54
7.1 Motivation	54
7.2 Beschreibung Validierungsfall-Vergleich mit Ergebnissen der thermogravimetrischen Analyse	54
7.2.1 Beschreibung der verwendeten Aktivkohle	54
7.2.2 Beschreibung Versuchsablauf	55
7.2.3 Ergebnisse der Versuchsreihen	56
7.3 Ermittlung der Adsorptionsisotherme für den Validierungsfall	57
7.3.1 Diskussion des Adsorptionsmodells	59
7.4 Ermittlung der Adsorptionskinetik für den Validierungsfall	59
7.4.1 Diskussion des kinetischen Modells	61
7.5 Validierungsfall	62
7.5.1 Vorstellung Geometrie TGA Simulation	62
7.5.2 Aufsetzen der Validierungsfälle	63
7.5.3 Auswertung der Ergebnisse	64
7.5.4 Darstellung der Strömung	64
7.5.5 Gegenüberstellung der Ergebnisse	69
8 Zusammenfassung und Ausblick	73
9 Verzeichnisse	75
Abbildungsverzeichnis	77
Tabellenverzeichnis	78
Literaturverzeichnis	81

Nomenklatur

α	Wärmeübergangskoeffizient	$W/Km^2 = kgm/(Ks^3)$
$\bar{\tau}$	Schubspannungstensor	$N/m^2 = kg/(ms^2)$
β	effektiver Stoffübertragungskoeffizient	$1/(sm^2)$
χ_i	Stoffmengenanteil	mol/mol
ϵ	Lückengrad, Bettporosität	m^3/m^3
η	dynamische Viskosität	$Pas = kg/ms$
ν	kinematische Viskosität	m^2/s
ϕ	Erhaltungsvariable	$1/kg$
ρ_F	Dichte Fluid	kg/m^3
ρ_S	Dichte Feststoff	kg/m^3
σ	Standardabweichung des CO_2 -Massenbruchs	kg/kg
θ	Flächenbeladungsanteil	–
Δh_{Ad}	Adsorptionsenthalpie	$J/kg = m^2/(s^2)$
Δt	Zeitschrittweite	s
Δx	charakteristische Zellenlänge	m
φ_i	Volumenanteil	m^3/m^3
e/σ	standardisierte absolute Abweichung des CO_2 -Massenbruchs	kg/kg
w_i	Massenanteil	kg/kg
\bar{q}	Wärmestromdichte	$W/m^2 = kg/s^3$
\dot{m}_{Ad}	adsorbierter Massenstrom	kg/s
\dot{n}_{Ad}	adsorbierter Molenstrom	mol/s
\dot{n}_{Des}	desorbierter Molenstrom	mol/s
\dot{q}_{Rate}	aktuelle Adsorptionsrate	$kg/(sm^2)$
\dot{Q}_W	Wärmeübergang	$W = kgm^2/s^3$
\dot{V}	Volumenstrom	m^3/s
A	Fläche	m^2
A_Q	Querschnittsfläche	m^2
c_P	Wärmekapazität	$J/(kgK) = m^2/(Ks^2)$
D	allgemeiner Diffusionskoeffizient	m^2/s

e	mittlere absolute Abweichung des CO_2 -Massenbruchs	kg/kg
h	spezifische Enthalpie	$J/kg = m^2/s^3$
h_{Ad}	Adsorptionsenthalpie	$J/mol = kgm^2/(mols^3)$
J	Fluss in alle Raumrichtungen	m^3/s
J_{ij}	Diffusionsfluss der j -ten Komponente in die i -Richtung	m^3/s
k	Wärmeleitfähigkeit	$W/(mK) = kgm/(Ks^3)$
K_1	Konstante kin. Modell erster Ordnung	$1/s$
K_2	Konstante kin. Modell zweiter Ordnung	$m^2/(kgs)$
k_{Film}	Stoffübergangskoeffizient Gasphase	m/s
K_H	Henry Koeffizient	s^2/m
k_{L1}	Geschwindigkeitskonstante Langmuir Herleitung	–
k_{L2}	Geschwindigkeitskonstante Langmuir Herleitung	–
M_i	Molare Masse	kg/mol
N	Zellenanzahl	–
n	Stoffmenge	mol
n_m	maximale Stoffmenge bei monomolekularer Beladung	mol
p	Druck	$Pa = kg/(ms^2)$
P_j	Produktionsrate der j -ten Komponente	m^3/s
p_{A0}	Partialdruck des Adsorptivs an Oberfläche	$Pa = kg/(ms^2)$
p_A	Partialdruck des Adsorptivs	$Pa = kg/(ms^2)$
q_{AcA}	adsorbierte Masse pro Fläche	kg/m^2
q_{Ac}	adsorbierte Masse	kg
q_{AdA}	in aktuellen Zeitschritt adsorbierte Masse pro Fläche	kg/m^2
q_{EqA}	adsorbierbare Masse pro Fläche	kg/m^2
q_{Eq}	adsorbierbare Masse	kg
Q_{tot}	Gesamte Adsorptionswärme	$W = kgm^2/s^3$
R	Allgemeine Gaskonstante	$J/(molK) = (kgm^2/(s^2molK))$
S_h	volumensbezogene Wärmeerzeugungsrate	$W/m^3 = kg/(s^3m)$
S_ϕ	Quellen- und Senkenterm Erhaltungsgleichung	m^3/s
T_F	Temperatur des Fluid	K
T_{AdO}	Temperatur des Adsorbens an der Oberfläche	K

T_{Ad}	Temperatur Adsorbens	K
U	Umfang	m
u_{Fr}	Wanderungsgeschwindigkeit MTZ-Front	m/s
X	Beladung	kg/kg
X_{Eq}	Gleichgewichtsbeladung	kg/kg
x_{max}	maximale Abweichung des CO_2 -Massenbruchs	kg/kg
x_{min}	minimale Abweichung des CO_2 -Massenbruchs	kg/kg
Y_j	Massenbruch der j -ten Komponente in alle Raumrichtungen	kg/kg

1 Einleitung

Die Adsorption ist ein schon seit langem untersuchtes Phänomen. Der tatsächliche Adsorptionsmechanismus ist recht kompliziert und ist durch die derzeit bekannten mathematischen Modelle nur bedingt beschreibbar. Meist werden empirische Gleichungen verwendet, deren Parameter nur für bestimmte Zwei- oder Mehrstoffsysteme experimentell ermittelt wurden.

Adsorptionsprozesse werden zur Trennung von Flüssigkeits- oder Gasgemischen bei vielen technischen Verfahren eingesetzt. Unter Adsorption versteht man die Anlagerung von Molekülen aus einer fluiden Phase an einer Feststoffoberfläche. Der dazu inverse Prozess wird als Desorption bezeichnet. Das breite Anwendungsgebiet reicht von der Erdgasaufbereitung bis zur Reinigung von Luft von Abgasen oder Luftschadstoffen. Der Anwendung dieser Verfahren liegen meist wirtschaftliche Überlegungen oder im Bereich der Luftreinhaltung gesetzlich vorgegebene Emissionsgrenzwerte zugrunde. Es kann neben Gasen auch aus Flüssigkeiten adsorbiert werden (zum Beispiel Adsorption von halogenierten Kohlenwasserstoffen (F(C)KW) aus Wasser an Aktivkohle).

Aufgrund der steigenden Nachfrage nach Produkten mit hohen Reinheiten wird der Bedarf an neuen, selektiveren Adsorbentien und Adsorptionsprozessen weiterhin steigen. Die notwendigen Entwicklungen sehr spezifischer Adsorbentien und der sich parallel dazu entwickelnden Berechnung und Simulation der Anlagen wird zur Erzielung der benötigten hohen Trennschärfe immer wichtiger werden. Im Rahmen der Forschung und Entwicklung sind auch in den künftigen Jahren auf diesem Gebiet große Entwicklungs- und Wachstumspotentiale vorhanden.

Im Rahmen dieser Masterarbeit sollen mit Hilfe von OpenFOAM, einem Strömungssimulationsprogramm auf Open-Source Basis, Adsorptionsvorgänge simuliert werden. Das Programm OpenFOAM, welches unter der GPL (General Public Licence) Lizenz veröffentlicht wurde, bietet aufgrund seines modularen Aufbaus eine Möglichkeit für Erweiterbarkeit und Anpassungsfähigkeit an. Im Mittelpunkt dieser Masterarbeit stehen die Beschreibung der Transportprozesse an einer makroskopisch betrachteten Adsorptionsschicht, sowie eine Modellierung und Visualisierung der Wärme- und Stoffübergänge an derselben.

1.1 Konventionen und Aufbau dieser Arbeit

1.1.1 Schriftsatzkonvention

Im Rahmen dieser Arbeit wird versucht, dem verwendeten Schriftbild von OpenFOAM im offiziellen User Guide [*OpenFOAM*, 2014c] zu folgen:

- Name aller Funktionen, Verzeichnisse, Dateien und Solver von OpenFOAM werden im Schriftsatz Courier angeschrieben: `sampleTool`, `reactingFoam`
- Befehle auf Basis von Kommandozeilen, Quellcode und spezifische Einstellungen in Verzeichnissen werden auch im Schriftsatz Courier hervorgehoben: `adsorpFoam -case TestCase`

1.1.2 Aufbau der Arbeit

Kapitel 2 dieser Arbeit gibt einen Überblick über die Grundlagen der Adsorption. Es werden die notwendigen Begriffe der Adsorptionstechnik über Adsorptionsisothermen und Adsorptionskinetik erklärt. In Kapitel 3 wird ein Überblick über OpenFOAM und die Numerischen Simulation gegeben. Auch werden in diesem Kapitel die Eigenschaften und verwendeten Modelle von `adsorpFoam` erklärt. In Kapitel 6 wird eine Bestimmung von einer günstigen Rechengitterauflösung mit Hilfe einer Regressionsanalyse charakteristischer Zellwerte vorgenommen. Mit zwei exemplarischen Testfällen wird in Kapitel 6 die Funktionsweise und die Stabilität von `adsorpFoam` unter Beweis gestellt. In Kapitel 7 wird eine Validierung des Solver `adsorpFoam` vorgenommen. Im abschließenden Kapitel 8 werden die Erkenntnisse dieser Arbeit zusammengefasst und Fragestellungen für künftige Untersuchungen gestellt.

2 Grundlagen der Adsorption

2.1 Begriffsbestimmung

Der Begriff Adsorption beschreibt die Anlagerung von Molekülen aus einer flüssigen oder gasförmigen Phase an der Oberfläche eines Feststoffes. Die Adsorption wird häufig mit der Absorption verwechselt. Die Absorption beschreibt den Stoffübergang einer gasförmigen oder flüssigen Phase in eine kontinuierliche Phase (zum Beispiel Tropfen, Blasen in einer Wassersäule oder in einem Rieselfilm) und ist nicht Gegenstand dieser Arbeit. Der Feststoff wird dabei als Adsorbens, die zu adsorbierenden Moleküle in der fluiden Phase als Adsorptiv bezeichnet. Im gebundenen Zustand heißt das adsorbierte Molekül Adsorpt. Das Gesamtsystem aus Adsorbens und Adsorpt nennt man Adsorbat. Der zu der Adsorption inverse Prozess wird als Desorption bezeichnet. Bei der Desorption verlässt das Adsorpt die Oberfläche und geht in die fluide Phase über. Nach der Größe und der Art der Bindungsenthalpien unterscheidet man in physikalische Adsorption (Physisorption) für welche eher kleine Bindungskräfte charakteristisch sind und in chemische Adsorption (Chemisorption), bei welcher vergleichsweise große Bindungskräfte auftreten [Friedl, 2001].

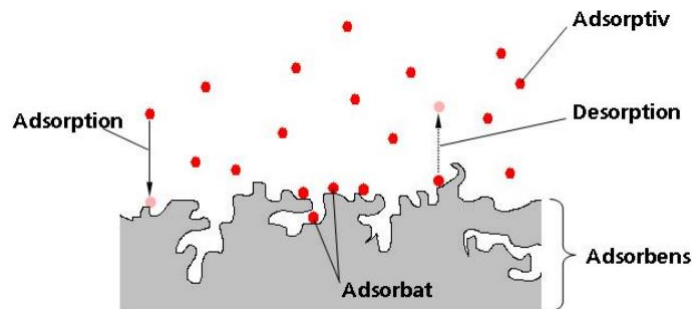


Abbildung 1: Begriffsdefinition Adsorption nach Bathen [Bathen und Breitbach, 2001, Schnabel, 2009]

2.2 Allgemeine Grundlagen der Adsorption

Im Rahmen dieser Arbeit wird nur die Einkomponentenadsorption aus einer Mischung von adsorbierbarem Gas und inertem Trägergas betrachtet. Die folgenden theoretischen Grundlagen werden den Arbeiten von Kast [Kast, 1988], Bathen [Bathen und Breitbach, 2001], Schnabel [Schnabel, 2009] und Kallinger [Kallinger, 2001] entnommen.

Die Oberfläche des Adsorbens ist im atomaren Bereich nie vollständig gleich. Man unterteilt die Oberfläche in Bereiche, an denen das Adsorptiv bevorzugt angelagert wird, diese nennt man aktive Zentren, und in Bereiche, an denen nicht bevorzugt adsorbiert wird, und bezeichnet sie als passive Zentren. Die bei einer Anlagerung des Adsorptivs an diese Zentren freiwerdende Energie bezeichnet man als Adsorptionseenthalpie oder Adsorptionswärme. Ist diese Energie für alle aktiven Zentren gleich, so spricht man von einer (energetisch) homogenen Adsorbensoberfläche, andernfalls nennt man sie heterogen.

Der instationäre Zustand bis zum Erreichen des Gleichgewichts wird durch die Kinetik beschrieben. Sie wird durch den Transport des Adsorptivs zur Adsorbensoberfläche und die eigentliche Adsorption charakterisiert. Die maximale Beladung des Adsorbens wird durch eine Adsorptionisotherme abhängig von Druck und Temperatur bestimmt.

Werden Adsorbens und Adsorptiv unter konstanten äußeren Bedingungen miteinander in Verbindung gebracht, so stellt sich theoretisch nach unendlich langer Zeit ein stationärer Zustand, das

sogenannte Adsorptionsgleichgewicht, ein. Im Falle einer Adsorption kann dieses Gleichgewicht durch hohen Druck und geringe Temperaturen zu Gunsten einer hohen adsorbierten Stoffmenge beeinflusst werden.

2.3 Geschichte der Adsorptionstechnik

Die Geschichte der Adsorptionstechnik wird aus [Rouquerol et al., 2014] und aus [Bathen und Breitbach, 2001] zusammengefasst. Die Adsorption gehört zu den ältesten genutzten Prozessen. Frühe Funde weisen auf die "heilende Wirkung von Pulvern und Erden" hin, welche zur Behandlung von nässenden Wunden und zur Aufbereitung von ungenießbarem Wasser verwendet wurden. Die ersten wissenschaftlichen Dokumentationen werden auf das 18. Jahrhundert datiert. Bereits 1773 wurde von Scheele die Adsorption von Luftbestandteilen an Aktivkohle untersucht. Wenig später, im Jahr 1785, wurde von Lowitz die Adsorption von gelösten Bestandteilen in Wasser mit Hilfe von Holzkohle beschrieben. Der erstmalige Einsatz von Adsorption in der Medizintechnik wurde von Kehl dokumentiert. Laut Kehl stellte man Ende des 18. Jahrhunderts aus dem Knochenmehl toter Tiere Aktivkohle her, welche dann zur Behandlung von Geschwüren eingesetzt wurde [Bathen und Breitbach, 2001].

Mit Beginn der industriellen Revolution wuchs auch die industrielle Nutzung der Adsorptionstechnik. Klärung von Rohzucker und Entfärbung von Flüssigkeiten in der Textilindustrie zählten zu den ersten großtechnischen Anwendungen.

Aufgrund von großem industriellen Interesse beschäftigen sich heute namhafte Wissenschaftler damit, die physikalischen Effekte, welche dem Phänomen zugrunde liegen, zu erklären. Es wurden eine Vielzahl von Schriften veröffentlicht, welche als Ausgangsposition für die heutige Forschung dienen. Nach [Bathen und Breitbach, 2001] zählen zu den wichtigsten Themen und ihren Verfassern:

- Thermodynamische Beschreibung der Adsorption, Josiah Willard Gibbs , 1812
- Definition des Begriffs der Adsorptionsisotherme, Wilhelm Ostwald, 1885
- Thermodynamische Beschreibung der Kapillarkondensation, Lord Kelvin Thompson, 1871
- Patent zur großtechnischen Produktion von Aktivkohle, Raphael Ostrejko, 1900

Das Patent von Ostrejko rettete im 1. Weltkrieg vielen Soldaten das Leben, da Aktivkohle im großen Maßstab in den gerade erfundenen Gasmasken eingesetzt wurde. Mit Entwicklung des ersten technischen Gasphasen-Adsorbers, welcher für eine Trennung von Benzol-Alkohol-Dämpfen eingesetzt wurde, stieg auch der Bedarf der Industrie weiter an. Weitere Meilensteine in der Adsorptionstechnik waren die Inbetriebnahme erster großer Druckwechsel-Adsorption (Pressure Swing Adsorption, PSA) Anlagen ab 1960 zur Luftzerlegung und Wasserstoffaufbereitung. Des weiteren können die Entwicklung von künstlichen Adsorbentien (Zeolithe) ab 1955 und die Nutzung von Kohlenstoffmolekularsieben ab 1970 erwähnt werden. [Rouquerol et al., 2014]

Im Bereich der Beschreibung von Adsorptionsisothermen konnte man ab Ende des 19. Jahrhunderts große Erfolge verzeichnen. Nach Kapitel 1 aus [Rouquerol et al., 2014] zählen zu den wichtigsten Themen und ihren Verfassern:

- Henry-Isotherme, William Henry, vor 1900
- Langmuir-Isotherme, Irving Langmuir , 1916
- BET-Isotherme, Stephen Brunauer, Paul Hugh Emmett und Edward Teller, 1938

- Potential-Theorie der Adsorption für Gase und Dämpfe für Adsorbens mit energetisch inhomogenen Oberflächen, Maxim Dubinin, 1960
- Thermodynamik der gemischten Gas-Adsorption, Albert Myers und John Prausnitz, um 1960

Auf verschiedene Arten der Adsorptionsisothermen wird in Kapitel 2.4.3 eingegangen und eine Herleitung und Diskussion des Gleichgewichtsadsorptionsmodells von Langmuir folgt in Kapitel 2.4.4.

2.4 Thermodynamik der Adsorption

2.4.1 Gibbssche Phasenregel

Die Adsorption von Molekülen an einem Adsorbens wird durch das thermodynamische Gleichgewicht allgemein beschrieben.

Die Gibbssche Phasenregel gibt Auskunft über die Freiheitsgrade des betrachteten Stoffsystems:

$$F = K + 2 - P \quad (1)$$

Da der Feststoff als inert angenommen wird, ist die Anzahl der Komponenten (K) eins und die Anzahl der Phasen (P) zwei (Adsorptiv und Adsorbat). Wegen der besonderen Grenzflächenphasen des Adsorbats muss der Spreizdruck beachtet werden und der allgemeine Gibbssche Phasenregel die Anzahl der Grenzflächenphasen (G) mit dem Wert eins hinzugefügt [Kast, 1988].

$$F = K + 2 - P + G \quad (2)$$

$$F = 1 + 2 - 2 + 1 = 2$$

Man erkennt aus der Anzahl an Freiheitsgraden, welche in Gleichung 2 ermittelt wurde, dass das Gleichgewicht der Einkomponenten-Adsorption durch zwei unabhängige Zustandsgrößen beschrieben werden kann. Aus [Kast, 1988] Kapitel 1 folgt, dass das Gleichgewicht der Beladung mit den Zustandsgrößen Druck p und Temperatur T zusammenhängt. Bei der Adsorption mit einer Komponente kommt man zu dem Ausdruck $n = f(p_A, T)$, wobei p_A für Partialdruck der adsorbierbaren Komponente steht.

2.4.2 Beladung

Nun wird der Begriff der Beladung eingeführt, der das weitere Vorgehen vereinfacht. Die Beladung X ist eine relative Größe, welche die adsorbierte Stoffmenge auf die Masse des unbeladenen Adsorbens bezieht.

$$X = \frac{\text{kg adsorbierte Stoffmenge}}{\text{kg trockenes Adsorbens}} \quad (3)$$

2.4.3 Adsorptionsgleichgewichte

Allgemein gilt: Eine Zunahme des Partialdrucks bewirkt bei konstanter Temperatur eine Zunahme der Beladung X . Je höher die herrschende Temperatur ist, desto geringer wird die Beladung, weil mit steigender Temperatur die innere Energie der Moleküle ansteigt. Das Bestreben der Moleküle, sich an die feste Phase zu binden (zu adsorbieren) nimmt dadurch ab.

Die jeweilige Adsorptionsisotherme beschreibt den Zusammenhang zwischen der Beladung des Adsorbens X , der Temperatur T und dem Partialdruck p_A eines Systems (vergleiche mit Formel 4) [Schweighart, 1994]. In Abbildung 2 ist ein schematischer Verlauf einer Adsorptionsisothermen gezeigt.

$$X = f(p_A, T) \quad (4)$$

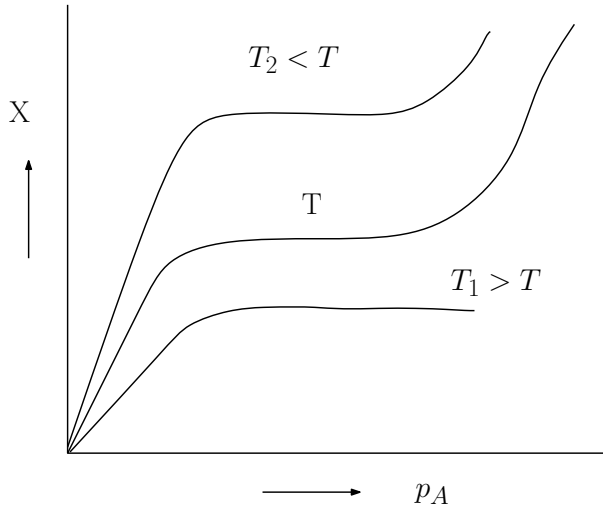


Abbildung 2: Allgemeiner Verlauf einer Adsorptionsisotherme nach [Kast, 1988]

In Abbildung 2 wird der allgemeine Verlauf einer Adsorptionsisotherme gezeigt. Die verwendete Notation bei Adsorptionsisothermen ist oft recht unterschiedlich. In Abbildung 2 sieht man die Beladung X über dem Partialdruck des Adsorptivs p_A bei konstanter Temperatur aufgetragen. Bei den meisten Adsorptionsvorgängen beginnt der Verlauf der Isotherme zunächst mit einem typischen linearen Anstieg. Mit steigendem Druck wird eine Art Plateau erreicht, welches erstmals von Langmuir als Grenzwert der monomolekularen Schichtbedeckung beschrieben wurde. Wenn sich eine konstante Beladung einstellt, kann ein asymptotisches Abflachen der Isotherme beobachtet werden.

Abhängig von dem vorliegenden Adsorbens-Adsorptiv-System kann sich bei weiter ansteigendem Druck ein Trend zu einer mehrschichtigen Bedeckung des Adsorbens ergeben, der als weiterer Anstieg der Beladung nach dem monomolekularen Plateau zu beobachten ist. Dieses Phänomen resultiert aus Kapillarkondensation in den Poren und eine mehrschichtigen Beladung auf dem Adsorbens, welche erst durch einen höheren Druck des Adsorptivs möglich ist. Dieses Verhalten kann sehr gut durch das BET-Adsorptions-Modell von Brunauer, Emmet und Teller beschrieben werden. Der Verlauf der Adsorptionsisothermen kann sehr unterschiedlich für verschiedene betrachtete Adsorbens-Adsorptiv-Systeme aussehen. Die Faustregel, dass bei niedrigeren Temperaturen eine größere Menge adsorbiert wird als bei höheren Temperaturen, gilt fast immer.

Der Verlauf der Adsorptionsisotherme kann von mehreren Faktoren abhängen, so kann eine spezielle Beschichtung des Adsorbens eine bestimmte Selektivität hervorrufen oder es kann eine Limitierung wegen eines hohen Verhältnis von Teilchengröße zu Porendurchmesser geben.

Von der International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC) wurde die Klassifizierung von sechs Isothermen-Typen zusammengefasst (siehe Abbildung 3). Typ I stellt den Verlauf nach Langmuir dar. Typ II stellt eine Mehrschichtbeladung dar, welche durch das BET-Modell beschreibbar ist. Die Verläufe der Typen III und V beschreiben Systeme, die bei geringen Dampfdrücken

geringe Änderungen der Beladung zu verzeichnen haben (zum Beispiel Adsorption von Wasser an Aktivkohle). Die in Abbildung 3 gezeigten Typen IV und V zeigen die Adsorptionshysterese. Bei genauer Betrachtung des Adsorptionsgleichgewichtes wird bei gleicher Temperatur oft eine Differenz der Beladungen festgestellt. Diese ist davon abhängig, ob bei den betrachteten Versuchen der Dampfdruck von kleinen Werten beginnend gesteigert oder von hohen Werten herunter abgesenkt wird. Diese Unterschiede sind für die technische Anwendung vor allem für den Betrieb in der Adsorptions- bzw. in der Regenerationsphase zu beachten. Eine Erklärung dafür liefert die Flaschenhals-Theorie, welche versucht, dieses Phänomen mittels Kapillarkondensation zu erklären [Kast, 1988] Kapitel 3.9. Die Eigenschaften der Adsorptionshysterese sind jedoch in dieser Arbeit von untergeordneter Bedeutung, weil das erstellte Modell derzeit den Adsorptionsvorgang makroskopisch beschreibt. Typ VI beschreibt einen allgemeinen Adsorptionsisothermenverlauf an einem nicht-porösen Feststoff. [Schnabel, 2009]

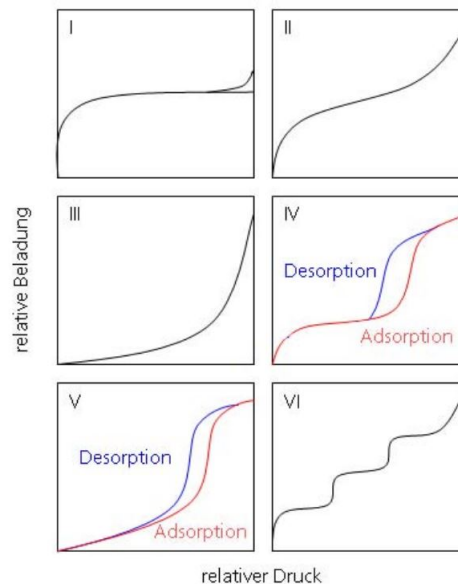


Abbildung 3: Klassifizierung der Isothermen nach IUPAC aus [Schnabel, 2009]

2.4.4 Gleichgewichtsadsorptionsmodell nach Langmuir

Um die Modellbildung der Adsorption zu veranschaulichen, wird nun das Adsorptionsmodell von Langmuir hergeleitet. Der Vorgang der Adsorption funktioniert wie alle thermischen Trennverfahren nur durch ein von außen aufgeprägtes Ungleichgewicht (Druck, Temperatur, Konzentrationsdifferenz etc.), welches als Triebkraft für den Stoffaustausch dient.

In der Modellvorstellung versucht das System, ausgehend von diesem aufgeprägtem Ungleichgewicht einen energetisch günstigeren Gleichgewichtszustand zu erreichen [Kast, 1988]. Das Adsorptionsgleichgewichtsmodell von Langmuir war der erste physikalische Ansatz und wurde bereits 1916 veröffentlicht [Rouquerol et al., 2014].

Langmuir geht von einem Gleichgewicht aus, das zwischen den adsorbierenden und desorbierenden Teilchen herrscht. Er meint, dass bei einem auf der Oberfläche des Adsorbens herrschenden Gleichgewicht der Strom der adsorbierenden und desorbierenden Teilchen gleich groß sein muss:

$$\dot{n}_{Ad} = \dot{n}_{Des} \quad (5)$$

$$k_{L1} \cdot (1 - \theta) \cdot p_A = k_{L2} \cdot \theta \cdot P_{Ad} \cdot \exp\left(-\frac{h_{Ad}}{R \cdot T}\right) \quad (6)$$

Man ersetzt den adsorbierenden Teilchenstrom \dot{n}_{Ad} und den desorbierenden Teilchenstrom \dot{n}_{Des} aus Gleichung 5 mit den Ausdrücken aus Gleichung 6. h_{Ad} beschreibt die Adsorptionsenthalpie, k_{L1} und k_{L2} die Kinetik der Adsorption und Desorption. p_A steht für den Partialdruck des Adsorptivs, P_{Ad} für den hypothetischen Druck der adsorbierten Phase und θ der Oberflächenbedeckungsgrad. Langmuir geht davon aus, dass die adsorbierbaren Moleküle nur bis maximal zu einer gleichmäßigen Bedeckung der Oberfläche ($\theta = 1$) angelagert werden können. Er nennt den Zustand der maximalen Beladung, monomolekulare Beladung der Oberfläche (vergleiche mit Erklärung von Abbildung 2) und führt die Variable n_m ein, welche die Stoffmenge bei monomolekularer Beladung darstellt. Im Falle einer Desorption erfolgt dieser Vorgang proportional mit dem Oberflächenbedeckungsgrad θ in die umgekehrte Richtung (siehe Abbildung 4).

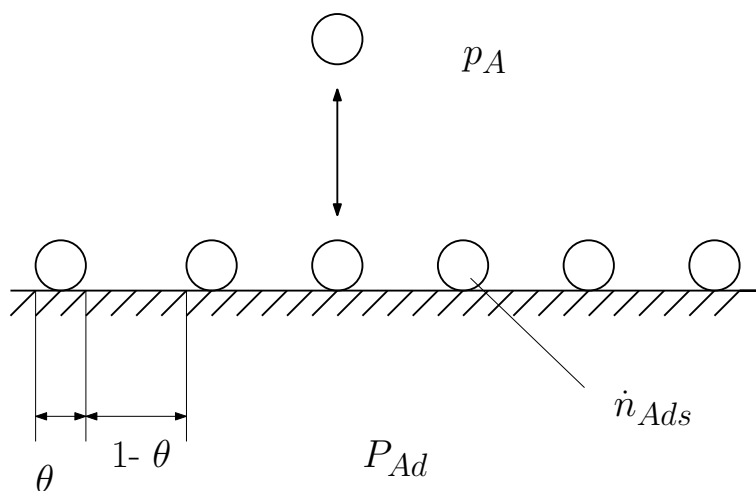


Abbildung 4: Dynamisches Gleichgewicht nach Langmuir aus [Kast, 1988]

Aus oben genannter Gleichsetzung $\dot{n}_{Ad} = \dot{n}_{Des}$ erhält man mit Auflösung nach θ :

$$\theta = \frac{n}{n_m} = \frac{b(T) \cdot p_A}{1 + b(T) \cdot p_A} \quad (7)$$

mit $b(T)$:

$$b(T) = \frac{k_{L1}}{k_{L2}} \cdot \exp\left(\frac{h_{Ad}}{R \cdot T}\right) \cdot \frac{1}{p_A} \quad (8)$$

In Gleichung 7 steht n für die aktuelle Beladung nach dem Langmuir-Modell und n_m für die maximale Stoffmenge der monomolekularen Beladung. Gleichung 7 wird auch *Langmuirsche Adsorptionsisotherme* genannt und beschreibt die bereits erwähnten Adsorptionsisothermen des Typs I (siehe Abbildung 5).

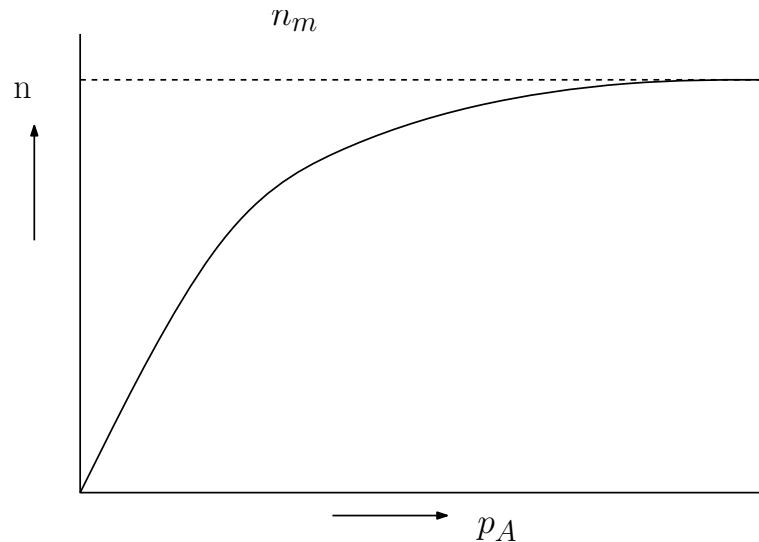


Abbildung 5: Gleichgewichtsadsorptionsmodell nach Langmuir nach [Kast, 1988]

2.4.5 Diskussion des Langmuir Modells

Das Modell nach Langmuir geht davon aus, dass sich maximal eine Schicht an Molekülen an das Adsorbens anlagern kann, so dass lediglich eine monomolekulare Beladung möglich ist. Dieser Ansatz galt mehrere Jahre als unangefochten, wurde jedoch mit Experimenten und dem Auftreten des BET-Modells widerlegt. Das Modell ist jedoch für Adsorptionsgleichgewichte mit geringer Beladung in der Praxis anwendbar. Die Widerlegung des Langmuir-Modells lässt sich leicht nachvollziehen. Anscheinend hat Langmuir nicht bedacht, dass die Wechselwirkungen zwischen Adsorbens und Adsorptiv so stark sind, dass auch das bereits gebundene Adsorptiv auf das freie Adsorptiv wirken kann und dass sich folglich weitere Molekülschichten an das bereits monomolekular beladene Adsorbens anlagern. Laut [Kast, 1988] geht Langmuir davon aus, dass die Bindungsenergie für alle aktiven Zentren auf dem Adsorbens $h_b = h_b^1$ bis zur monomolekularen Bedeckung $n = n_m(\theta = 1)$ konstant sein muss und nach der monomolekularen Sättigung auf $h_b^2 = 0$ abfällt (dargestellt in Abbildung 6). Das ist jedoch aufgrund einiger Tatsachen, die gegen das Modell von Langmuir sprechen, nicht der Fall. Das Modell beschreibt das Adsorptionsgleichgewicht mit geringer Beladung gut, weil die Bindungsenergie des Adsorbens bei Beladung erst knapp unter dem vollständigen Oberflächenbedeckungsgrad $\theta = 1$ geringer wird und somit eine größere Zahl von Molekülen wieder das Adsorbens verlassen kann. Es stellt sich folglich wieder ein neues Gleichgewicht ein, welches eine weitere Adsorption begünstigt. Des weiteren geht Langmuir davon aus, dass die monomolekulare Schicht von der Temperatur abhängig ist. Jedoch regt eine höhere Temperatur die Eigenbewegung der Moleküle an. Durch diese Eigenbewegung bekommen schwächer gebundene Moleküle die Möglichkeit die Adsorbensoberfläche zu verlassen. Da das Modell von Langmuir aufgrund seiner Anschaulichkeit des Adsorptionsmechanismus verwendet wurde aber für die meisten Praxisfälle keine hinreichend gute Lösung findet wird der interessierte Leser für weitere Adsorptionsmodelle auf [Kast, 1988] Kapitel 3.2 ff. verwiesen.

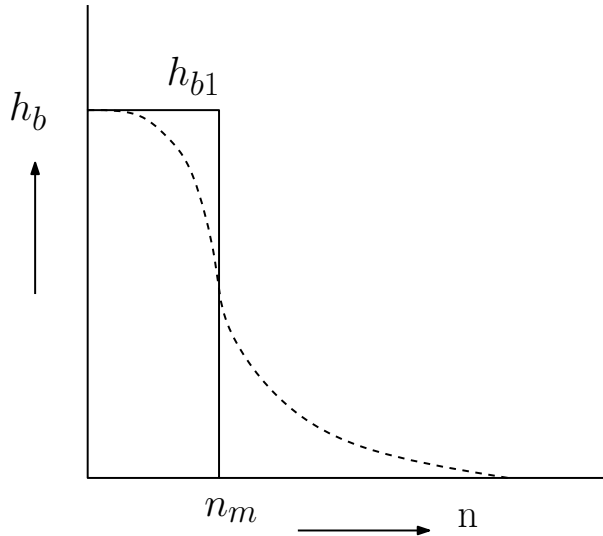


Abbildung 6: Vergleich des Verlauf der Bindungsenergie nach Langmuir und den realen Vorstellungen nach [Kast, 1988]

2.4.6 Henry-Adsorptionsisotherme

Für kleine Partialdrücke kann die Beziehung nach Henry verwendet werden, welche einen linearen Zusammenhang darstellt (siehe. Abbildung 7) [Bathen und Ciprian, 2006]. Diese Gleichung ist die einfachste Möglichkeit, eine Adsorptionsisotherme darzustellen. Aufgrund ihrer einfachen Einparameteranpassung wird dieses Modell häufig angewendet.

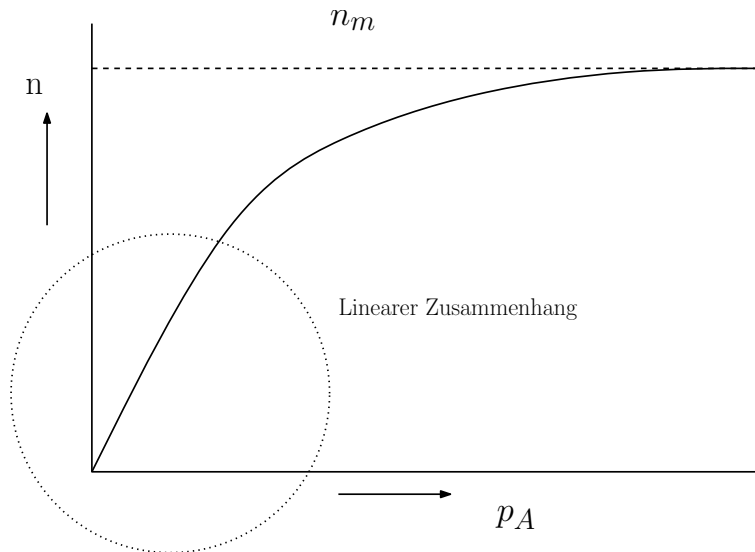


Abbildung 7: Linearer Zusammenhang im Gleichgewichtsadsorptionsmodell nach Langmuir nach [Kast, 1988, Bathen und Breitbach, 2001]

Für eine umfassende Darstellung wird auf weiterführende Literatur [Gemmingen, 1998, Gemmingen, 2001] verwiesen. Unter der Annahme, dass alle Adsorptionsplätze energetisch gleichwertig besetzt werden und dass keine Wechselwirkungen zwischen den Adsorpt-Molekülen auftreten, kann für die Henry-Adsorptionsisotherme folgender Zusammenhang formuliert werden:

$$\theta = \frac{n}{n_m} = b(T) \cdot p_A \quad (9)$$

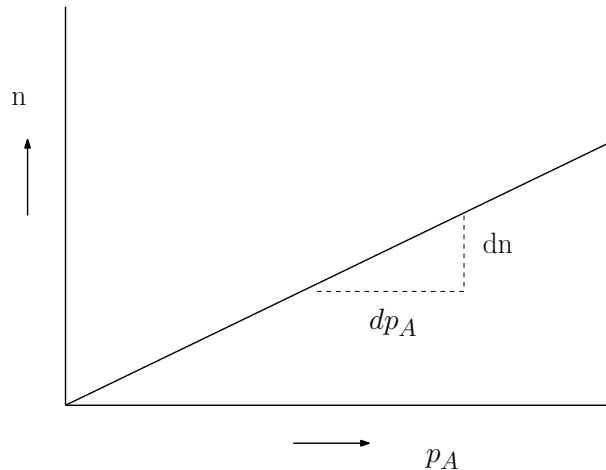


Abbildung 8: Darstellung Henry-Adsorptionsisotherme nach [Bathen und Breitbach, 2001]

Der in Abbildung 8 dargestellte Verlauf kann durch eine klassische lineare Gleichung beschrieben werden. Das Gleichgewichtsadsorptionsmodell nach Henry wird auch für das im Rahmen dieser Arbeit erstellte Gleichgewichtsadsorptionsmodell in Kapitel 7.3 verwendet, da es den vorliegenden Messwerten am besten entspricht.

2.5 Adsorptions- oder Bindungsenergie

Adsorptionsprozesse sind in der Regel exotherme Vorgänge, das bedeutet dass die Umgebung im Rahmen der Adsorption erwärmt wird. Das Freiwerden der Adsorptionseenthalpie lässt sich vereinfacht mittels der Gibbs-Helmholtzgleichung erklären: Ein Molekül geht von der fluiden Phase in den festen Adsorbatzustand über und verliert dabei seine Bewegungsfreiheit. Da das ΔG der Gibbs-Helmholtzgleichung für eine freiwillige (auch exergonisch genannte) Reaktion negativ sein muss, muss wegen der negativen Entropieänderung ΔS auch ΔH auch negativ sein ($|\Delta H| < |T\Delta S|$) (siehe Gleichung 10). Ein negatives ΔH steht für einen exothermen Prozess [Kallinger, 2001, Kast, 1988].

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S \quad (10)$$

2.5.1 Bindungsenergie

Grundsätzlich beruht die Adsorption auf den an jeder Phasengrenze wirkenden Oberflächenkräften. Bei Chemisorption beruht die Bindung auf Adsorbens-Adsorpt auf einem realen Elektronenübergang und daraus folgenden starken Bindungskräften. Die Bindungsenergien dieser chemischen Bindungen liegen in der Größenordnung von Reaktionsenthalpien, welche nach [Ruthven und Kärger, 1992] mit:

Bindungsenergie $> 2 - 3$ fache Verdampfungsenthalpie des Adsorptivs

angegeben wird. Die Chemisorption ist unter technischen und ökonomischen Gesichtspunkten irreversibel und findet ihre Anwendung lediglich auf die Entfernung problematischer Stoffe (zum Beispiel Quecksilber). Da eine Regeneration nach vollständiger Beladung des Adsorbens nicht sinnvoll ist, muss dieses nach Benutzung entsorgt werden [Bathen und Ciprian, 2006].

Unter dem Begriff Physisorption bezeichnet man einen Adsorptionsprozess, bei welchem die Bindung zwischen Adsorbens und Adsorpt auf intermolekularen Kräften ohne effektiven Elektronenübergang, also mit bestimmten Dipol-, Dispersions-, und Induktionskräften beruht.

Die Enthalpien des Prozesses werden laut [Ruthven, 1984] mit:

Bindungsenergie ~ 1.5 fache Verdampfungsenthalpie des Adsorptivs

angegeben. Diese Art der Adsorption findet in den meisten technischen Prozessen ihre Anwendung, da eine Regeneration des Adsorbens aufgrund kleiner Bindungskräfte möglich ist und auch eine zyklische Prozessführung ohne Austausch des Adsorbens realisiert werden kann.

Die Abnahme der Anziehungskraft der auftretenden Wechselwirkung zwischen dem Adsorbens und dem Adsorptiv ist in seiner Stärke maßgeblich von der zwischenmolekularen Entfernung abhängig. In Abbildung 9 wird schematisch dargestellt, dass unmittelbar an der Oberfläche der Adsorbensmoleküls die Anziehung am größten ist und mit Entfernung der Adsorptivmoleküle voneinander rasch abnimmt.

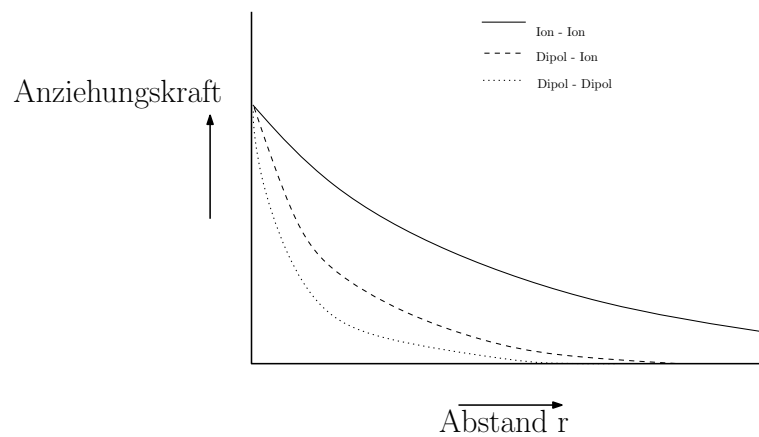


Abbildung 9: Anziehungskräfte bei der Adsorption nach [Kallinger, 2001]

Die Art der Anziehung eines Partikels hängt in der Praxis von der chemischen Beschaffenheit der Adsorbensoberfläche bzw. von den dominierenden aktiven Zentren ab. In weiterführender Literatur [Hauffe und Morrison, 1974] wird der Einbau von Fremdatomen in das Metallgitter bzw. die Schaffung von Gitterversetzungen beschrieben, um die gewünschten Eigenschaften wie spezifische Selektivität oder Adsorption bei höheren Temperaturen zu erzielen.

Ein weiterer Mechanismus, der hier nur kurz erwähnt wird und für den Rahmen dieser Masterarbeit keine weitere Bedeutung hat, ist die Kapillarkondensation. Es handelt sich hierbei um den klassischen Phasentübergang von gasförmig zu flüssig in den Kapillaren des Adsorbens und hängt mit dem Dampfdruck in den Kapillaren zusammen. Kapillarkondensation tritt auf, wenn bereits alle primären Adsorptionsplätze belegt sind. Die resultierenden Bindungsenergien entsprechen der Verdampfungsenthalpie:

Bindungsenergie \sim Verdampfungsenthalpie des Adsorptiv

Die Wechselwirkungen zwischen Adsorbens und Adsorpt spielen gegenüber der Wechselwirkungen zwischen den adsorbierten Molekülen eine untergeordnete Rolle. Dieser Mechanismus fällt nicht unter den Begriff der Adsorption, er wird jedoch dieser Bezeichnung untergeordnet.

2.6 Adsorptionskinetik

In diesem Kapitel wurde der Annäherungsprozess des adsorptionswilligen Moleküls an das Adsorbens genauer betrachtet. Wie bereits erwähnt, wird der thermodynamische Gleichgewichtszustand des Adsorbens-Adsorptiv-Systems durch die Adsorptionsisotherme beschrieben. Durch das erzeugte Ungleichgewicht wird eine Triebkraft induziert, welche ein neues Gleichgewicht anstrebt. Dieser wichtige Schritt wird durch die Adsorptionskinetik beschrieben. Im Folgenden wird auf die Beschreibung der Gasphasenadsorption beschränkt, da diese für diese Arbeit von größerer Bedeutung ist. Eine Orientierung in diesem Kapitel nach dem Kapitel 3.2 “Kinetik der Adsorption” aus [Bathen und Breitbach, 2001] sowie dem Kapitel 4 “Stoff- und Wärmetransport im Adsorbens” und Kapitel 5 “Kinetik der isothermen Ad- und Desorption am Einzelkorn” aus [Kast, 1988].

Der Stofftransport bei der Adsorption kann in mehrere grundlegende Schritte aufgeteilt werden, von denen die Schritte 2 \rightarrow 4 durch die Adsorptionskinetik beschrieben werden. Man unterscheidet in (siehe Abbildung 10):

1. Konvektiver bzw. diffuser Transport im Fluid, der jedoch noch nicht mit dem kinetischen Ansatz modelliert wird (1 \rightarrow 2)
2. Stofftransport durch die Grenzschicht des Partikels (2 \rightarrow 3)
3. Stofftransport in den Poren des Partikel (3 \rightarrow 4)
4. den eigentlichen Adsorptionsvorgang (4), bei dem die Adsorptionenthalpie freigesetzt wird. Die Modellierung dieses Schrittes wird für technische Anwendungen oft vernachlässigt. Man geht davon aus, dass dieser Schritt unendlich schnell abläuft. Die freiwerdende Adsorptionswärme stellt einen wesentlichen Beitrag zur Gesamtkinetik dar (vergleiche mit [Gemmingen et al., 1996])
5. den Energietransport im Adsorbens (4 \rightarrow 5)
6. den Energietransport durch die Partikelgrenzschicht an das Fluid bzw. an benachbarte Partikel (5 \rightarrow 6)
7. diffuser oder konvektiver Abtransport der frei gewordenen Adsorptionenthalpie durch die Strömung

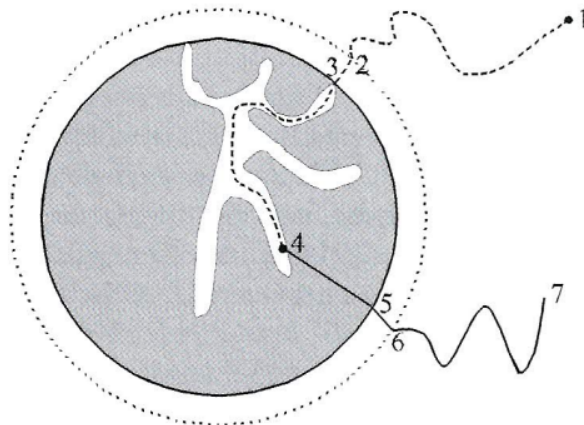


Abbildung 10: Allgemeiner Stoff- und Wärmetransport bei der Adsorption an einem Partikel aus [Bathen und Breitbach, 2001]

Der Wärmetransport und die Erwärmung des Fluides durch die Adsorptionseenthalpie hat vor allem bei der Gasphasenadsorption wegen der geringen Wärmekapazität des Adsorptivs eine erhebliche Bedeutung. Bei der Flüssigphasenadsorption kann die entstandene Adsorptionswärme aufgrund der hohen Wärmekapazität der Flüssigkeit betragsmäßig oft vernachlässigt werden. Für eine weitere Vertiefung sowie relevante Modelle und Fakten wird verwiesen auf weiterführende Literatur [Scholl, 1991, Steinweg, 1996, Ruthven und Kärger, 1992, Lingg, 1996]. Für die Modellierung der Adsorptionskinetik kann der Stofftransportprozess als ein globaler Stoff-Wärmedurchgang beschrieben werden oder als eine Kombination aus sequentiell oder parallel ablaufenden Mechanismen. Diese beiden Ansätze werden laut [Bathen und Breitbach, 2001] auch als “Heterogenes” und “Homogenes” Modell bezeichnet, welche in Kapitel 2.6.1, Kapitel 2.6.2 und Kapitel 2.6.3 genauer erklärt werden.

2.6.1 Einfaches heterogenes Modell

Beim heterogenen Modell wird der Übergang des Adsorptivs aus der fluiden Phase an die Oberfläche des Adsorbens durch einen theoretischen Grenzfilm beschrieben. Dieser Übergang wird vereinfacht als linear angenommen und basiert auf einem Stoffübergangskoeffizienten und einem linearen Verlauf des Partialdruck für die Gasphase (siehe Gleichung 11) und geht von der Partikeloberfläche als Bezugsfläche aus [Bathen und Breitbach, 2001].

Laut [Kast, 1988] lauten die bestimmenden Gleichungen:

$$\dot{m}_{Ad} = k_{Film} \cdot A \cdot (p_A - p_{A0}) \quad (11)$$

$$\dot{Q}_W = \alpha \cdot A \cdot (T_F - T_{AdO}) \quad (12)$$

\dot{m}_{Ad} steht hierbei für den adsorbierten Massenstrom, der mittels eines Stoffübertragungskoeffizienten k_{Film} , eine Oberfläche A und einer Partialdruckdifferenz als Triebkraft berechnet wird. Die Partialdruckdifferenz ist definiert durch p_A , dem Partialdruck des Adsorptivs, und p_{A0} , dem Partialdruck des Adsorptivs an der Oberfläche des Adsorbens. Für die Wärmeübertragung wurde laut [Kast, 1988] die Gleichung 12 aus der Analogie der Wärme- und Stoffübertragung angegeben. Gleichung 12 folgt dem Fourierschen Gesetz für Wärmeleitung. \dot{Q} stellt den Gesamtwärmeübergang, α den Wärmeübergangskoeffizienten, T_F die Temperatur des Adsorptivs und T_{AdO} die Temperatur an der Oberfläche des Adsorptivs dar. Die Werte für die Wärme- und Stoffübertragungskoeffizienten werden empirisch oder aus dimensionslosen Kennzahlbeziehungen ermittelt (vergleiche mit [Kast, 1988] und [Scholl, 1991] Kapitel 2.2).

2.6.2 Komplexeres heterogenes Modell

Bei einem komplexeren Modell geht man nach Bathen [Bathen und Breitbach, 2001] davon aus, dass bis zu fünf verschiedene Mechanismen teilweise parallel und auch teilweise hintereinander geschaltet, sich auf den Stofftransport auswirken (siehe Abbildung 11) .

1. Viskose Strömung (nur in der Gasphasenadsorption)
2. Knudsen-Diffusion (nur in der Gasphasenadsorption)
3. Freie Porendiffusion
4. Oberflächendiffusion

5. Interkristalline Diffusion

Da alle diese Mechanismen nur in Verbindung mit der Porendiffusion auftreten können und die Porendiffusion in der später erwähnten Modellbildung keine Anwendung findet, verweist der Autor auf [Bathen und Breitbach, 2001, Scholl, 1991, Kast, 1988].

2.6.3 Homogenes Modell

In den meisten industriellen Anwendungen wird die Adsorptionskinetik nicht detailliert bestimmt, da Untersuchungen in diese Richtung meist mit hohen Kosten verbunden sind. Meist werden industrielle Anwendungen mit ingenieurmäßigen Abschätzungen und Erfahrungen ausgelegt. Bei einer homogenen Modellbildung wird der gesamte Stofftransport zwischen Fluid und dem reaktiven Adsorbens durch einen LDF-Ansatz (Linear-Driving-Force) beschrieben. In diesem geht man von einer konstanten Beladung des Adsorbens aus und verlagert den gesamten Stofftransportwiderstand gedanklich in den Grenzfilm. Man trifft grobe Vereinfachungen, bei dem die Punkt 2.6.2 erwähnten Mechanismen, vereinfacht über einen Koeffizienten, eine spezifische Oberfläche und einer treibenden Konzentrationsdifferenz formuliert [Bathen und Breitbach, 2001].

Laut [Kast, 1988] ergibt sich folgende Gleichung für die Beschreibung der Adsorption aus der Gasphase:

$$\frac{\partial X}{\partial t} = \beta \cdot A \cdot (X - X_{Eq}) \quad (13)$$

Die Änderung der Beladung X nach der Zeit ist abhängig von einem Stoffübertragungskoeffizienten β , der Oberfläche A und einer Triebkraft, welche hier aus der Differenz der aktuellen Beladung und der Gleichgewichtsbeladung der Beladungen ($X - X_{Eq}$) gegeben ist.

..

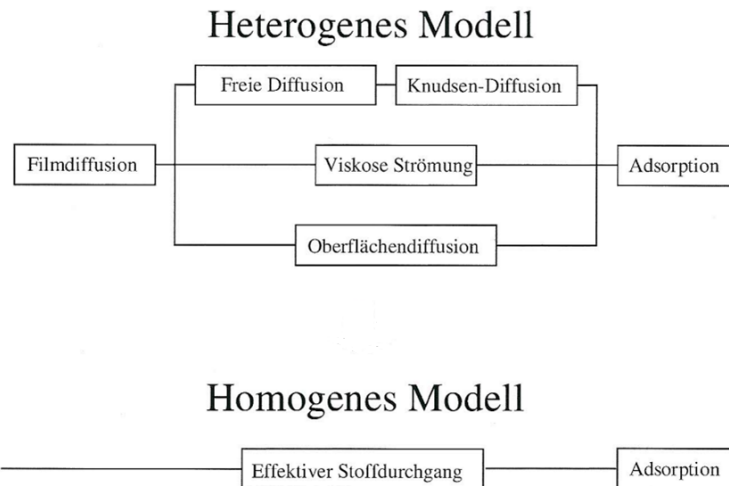


Abbildung 11: Heterogenes und Homogenes Modell des Wärme- und Stofftransportes aus [Bathen und Breitbach, 2001]

2.7 Dynamik der Adsorption-Durchbruchkurven

Die Dynamik eines Adsorptionsvorganges ist vor allem für den Betreiber eines Adsorbens von größter Bedeutung. Sie ermöglicht die grundsätzliche Auslegung eines Adsorbens sowie die Berechnung der Regelung.

2.7.1 Durchbruchskurve

Die Bezeichnung Durchbruchskurve stellt eine Veränderung der lokalen Konzentration an vorgegebenen Stellen im Adsorptionsbereich dar, zum Beispiel am Ausgang des Adsorbers ($z = L$). Der festgelegte Bereich, in dem die Konzentrationsverteilung gemessen wird, wird als MTZ (aus dem Englischen: Mass transfer zone, zu deutsch: Massentransferzone) bezeichnet. Der Durchbruch erfolgt zu einer Zeit t_D , sobald der Konzentrationsschwerpunkt an einer vorher festgelegten Stelle (zum Beispiel $z = L$) angekommen ist. Das noch unbenutzte Adsorberbett (bis zum Ausgang des Adsorbers) wird mit LUB (aus dem Englischen: Length of unused bed, zu deutsch: Länge des unbenutzten Bettes) bezeichnet. Der Verlauf einer Durchbruchskurve ist im wesentlichen von den jeweilig gewählten Randbedingungen (isotherme/nicht isotherme-, isobare/nicht isobare Betriebsführung), von der Bauform des Apparates, von den Konzentrationsverhältnissen, dem Einfluss der Kinetik, der Strömungsgeschwindigkeit des Fluides an der Adsorbenschicht, der Wärme- und Stoffübertragungskoeffizienten, der Korndiffusion, der Steigung und Krümmung der Adsorptionsisothermen sowie der Menge der freigesetzten Adsorptionswärme (siehe Abbildung 12) abhängig. Ein kurzer Überblick wird nach [Bathen und Breitbach, 2001] Kapitel 3 und [Kast, 1988] Kapitel 8 gezeigt. Für die Auslegung des Adsorbers muss die Durchbruchskurve bekannt sein.

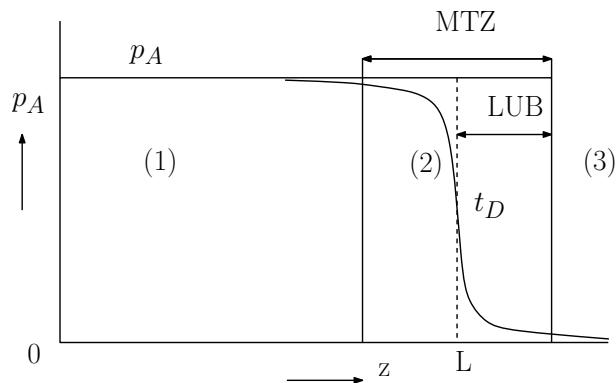


Abbildung 12: Durchbruchskurve-Erklärung MTZ und LUB nach [Bathen und Breitbach, 2001, Kast, 1988]

Wie in dem in Abbildung 12 gezeigten einfachen Fall, wandert die Durchbruchskurve von Beginn ($z = 0$) zum Ende ($z = L$) des Adsorberbettes. Aufgrund der sich einstellenden Profile werden in der Abbildung 12 drei unterschiedliche Zonen gezeigt:

- Gleichgewichtszone 1: In dieser Zone ist das Adsorbens noch unbeladen. Laut der Adsorptionsgleichgewichtsisotherme ist die Triebkraft (Partialdruck) in diesem Bereich 0. Diese Zone nimmt zu Beginn der Adsorption den gesamten Adsorberbereich ein, am Ende der Adsorption ist sie vollständig durch die Gleichgewichtszone 3 ersetzt worden.
- Massen-Transfer-Zone (MTZ) 2: Diese Zone wandert im Verlauf der Adsorption und verdrängt die Gleichgewichtszone 1. Der eigentliche Stoffübergang findet nur in dieser Zone statt. Die Form (Krümmung und Steigung) der Massentransferfront hängt von der Form der Adsorptionsisotherme, der Kinetik, der Prozessführung sowie bei Festbettadsorptionsprozessen von Einflussfaktoren wie Dispersion der Partikel ab.
- Gleichgewichtszone 3: Das Adsorbens in dieser Zone ist laut Adsorptionsisotherme vollständig beladen. Der Partialdruck/Konzentration des Adsorptivs im Fluid entspricht dem Partialdruck/Konzentration am Eintritt des Adsorbers. Die Gleichgewichtszone 3 nimmt am En-

de des Adsorptionsprozesses den kompletten Adsorptionsbereich ein. Die Triebkraft ist nun ebenfalls null.

2.7.2 Thermodynamik der Durchbruchskurve

Die Wanderungsgeschwindigkeit der Konzentrationsfront im Festbett kann aus der Gleichgewichtstheorie hergeleitet werden und folgt nach [Bathen und Breitbach, 2001] zu:

$$u_{Fr} = \frac{dz}{dt} = \frac{\frac{u_{Fr}}{\varepsilon}}{1 + \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} \cdot \rho_S \cdot \frac{\partial X}{\partial p_A}} \quad (14)$$

Man kann erkennen, dass es eine Abhängigkeit der Geschwindigkeit u_{Fr} von der reziproken Steigung der Adsorptionsisothermen gibt. Das bedeutet, je höher der Partialdruck des Adsorptivs in der Gasphase ist, desto geringer ist die Steigung der Adsorptionsisothermen und deswegen steigt die Geschwindigkeit der Massen-Transfer-Zone (MTZ) durch das Adsorptionsgebiet. Da der höhere Partialdruck nun schneller durch das Festbett wandert als der niedere Partialdruck kommt es zu einer Aufsteilung der Durchbruchskurve.

2.7.3 Kinetik der Durchbruchskurve

Der Einfluss der Kinetik auf die Form der Durchbruchskurve ist nicht zu vernachlässigen. Beispielsweise verbreitert sich mit kleinen Diffusions- und Stoffübergangskoeffizienten die MTZ, da die zu adsorbierenden Moleküle länger benötigen, um vom Adsorptiv zum Adsorbens überzugehen (siehe Abbildung 13 Kurve (2)). Im Falle einer unendlichen schnellen Kinetik, also sehr großen Diffusions- und Stoffübergangskoeffizienten lässt sich ein klares Rechteckprofil feststellen (siehe Abbildung 13 Kurve (1)).

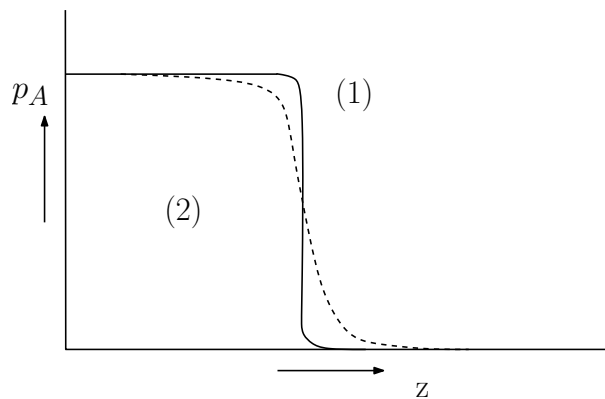


Abbildung 13: Kinetik der Durchbruchskurve nach [Bathen und Breitbach, 2001]

2.8 Adsorbentien

Adsorbentien unterscheiden sich aufgrund von Materialherkunft und Verarbeitungsverfahren in ihren wichtigen Eigenschaften. Die Machbarkeit und Wirtschaftlichkeit eines Adsorptionsverfahrens hängt stark von den verwendeten Adsorbentien ab. Um passende Adsorbentien auszuwählen, sind Kenntnisse über physikalische, mechanische, oberflächenchemische und adsorptive Eigenschaften notwendig. Man kann Adsorbentien in vier Gruppen aufteilen: kohlenstoffhaltige, oxidische, polymere und oberflächen-modifizierte Adsorbentien. Bei der zuletzt genannten Gruppe dienen vor

allen Silicagele und Adsorberpolymere als Träger, auf deren Oberfläche gezielt oberflächenaktive Gruppe aufgebracht werden, welche die Selektivität und Trennleistung verbessern. [Krczil, 1935]
Die Partikelgröße beeinflusst maßgeblich den Stoffaustausch zwischen fluider und fester Phase sowie den Druckverlust bei einem Betrieb in einer Schüttung. Allgemein lassen sich zwei Faustregeln formulieren:

- Je kleiner die Partikel sind, desto kürzer sind die Diffusionswege und desto größer ist der Stoffaustausch
- Je kleiner die Partikel sind, desto größer ist der Druckverlust.

Für die Auswahl der geeigneten Partikelgröße ist eine Optimierungsanalyse notwendig. Die Partikelgrößenverteilung kann mit verschiedenen Methoden ermittelt werden, welche unterschiedliche Feinheitsmerkmale der Partikel messen. Zu den charakteristischen Merkmalen zählen sowohl Größe als auch Form der verwendeten Partikel. An sich können nur die Partikelgrößenverteilungen von runden Partikeln ineinander umgerechnet werden, doch durch die richtige Wahl von Formfaktoren können gute Schätzungen für die verwendete Schüttung ermittelt werden.

3 Grundlagen der Numerischen Simulation mit OpenFOAM

3.1 Grundlagen der Numerischen Fluidodynamik

Computational Fluid Dynamics oder kurz auch CFD ist eine etablierte Methode für die Analyse von Strömungen von Fluiden, um Wärme- und Stoffübertragung sowie chemische Reaktionen mit Hilfe von computergestützter Simulation approximativ zu lösen. Die Technik ist sehr leistungsfähig und erstreckt sich über eine breite Palette von wissenschaftlichen und industriellen Anwendungsbereichen, da sie eine kostengünstige Alternative zu aufwendigen Experimenten darstellt. Obwohl kommerzielle CFD-Programme den Benutzer schon in vielerlei Hinsicht unterstützen, sind sie noch nicht auf dem Niveau, ohne fundierte Kenntnisse der Numerik und Physik zu haben. In den letzten Jahren ist bereits eine stärkere Nutzung von CFD-Modellen in der Echtzeitsteuerung von industriellen Anlagen zu beobachten. Man kann davon ausgehen, dass sich dieser Trend in den nächsten Jahren fortsetzen wird und die Bedeutung von computergestützten Simulationen in der Verfahrenstechnik weiter wachsen wird (vergleiche mit [Versteeg und Malalasekera, 2007] Kapitel 1). In dem folgenden Kapitel werden die Grundlagen der numerischen Strömungssimulation erklärt. In Kapitel 3.2 wird das grundsätzliche Vorgehen bei Finite-Volumen-Verfahren und seine Vorteile erklärt, im darauf folgenden Kapitel 3.3 werden die mathematischen Grundlagen gezeigt und die wichtigen Erhaltungsgleichungen erklärt. Das Kapitel 3.4 widmet sich der Diskretisierung des Raumes und der Zeit. Darauf folgend wird in Kapitel 3.5 der verwendete Lösungs-Algorithmus PIMPLE vorgestellt.

3.2 Grundsätzliches Vorgehen im Finite-Volumen-Verfahren

Im Rahmen dieser Arbeit wurde mit dem Finite-Volumen-Verfahren gearbeitet. Der Begriff Finite-Volumen-Verfahren beschreibt ein numerisches Verfahren zur Lösung von oftmals partiellen Differentialgleichungen, denen ein Erhaltungssatz, also ein grundsätzlicher physikalischer Zusammenhang zugrunde liegt. In der CFD wird hauptsächlich das Finite-Volumen-Verfahren zum Lösen von Strömungsproblemen eingesetzt, weil durch die starke Analogie der zu lösenden Erhaltungsgleichungen die Möglichkeit besteht, mit Hilfe einer einzelnen numerischen Methode das Problem zu lösen.

Allgemein besteht der numerische Algorithmus aus den folgenden Schritten:

1. Integration der Grundgleichungen der Strömung über alle Zellen der Rechendomain
2. Diskretisierung-Umwandlung der resultierenden Integralgleichungen in ein System von algebraischen Gleichungen
3. Lösung der algebraischen Gleichungen durch ein iteratives Verfahren

Der erste Schritt, die Integration über alle Zellen der Rechendomain unterscheiden das Finite-Volumen-Verfahren, von den anderen CFD-Algorithmen. Das Ergebnis der Integration liefert genaue Informationen über die Erhaltung der relevanten Eigenschaften für jede endliche große Zelle. Diese klare Beziehung zwischen dem numerischen Algorithmus und dem zugrunde liegenden physikalischen Erhaltungsprinzip ist der größte Vorteil des Finite-Volumen-Verfahren gegenüber anderen numerischen Lösungsverfahren. Sein grundlegendes Konzept ist viel einfacher zu verstehen, weil das einzelne Volumenelement als Blackbox betrachtet werden kann, um die Bilanzgleichungen aufgestellt werden können.

In der Anwendung bedeutet das, dass in die betrachtete Geometrie ein Rechengitter eingepasst wird, welches aus einer Vielzahl von Volumenelementen besteht. Durch die angegebenen globalen Randbedingungen kann bestimmt werden, welche Änderungen die Strömung während ihres Weges durch die Geometrie erfahren muss. Diese dazu benötigten externen Einflüsse (zum Beispiel Druck, Temperatur, etc.) werden nun in jedem Volumenelement hinzugefügt und beeinflussen dadurch die Strömung.

3.3 Mathematischer Hintergrund

3.3.1 Bilanzgleichungen in der Numerischen Simulation

Die numerische Lösung der Strömung, des Wärme- und Stoffübergangs sowie chemische Reaktionen basieren auf der Lösung der Erhaltungsgleichungen für Masse, Impuls, Stoffen und Energie. Alle diese Gleichungen sind von ähnlicher Form und drücken eine zu erhaltende Eigenschaft aus, die allgemeinen ϕ genannt wird [Baumann et al., 2006]. Im Folgenden wird nun allgemein der Transportvorgang bestimmt, um einen universellen Ansatz für die numerische Lösung zu schaffen. Die folgenden Herleitungen und Erklärungen werden sinngemäß aus [Baumann et al., 2006] und [Versteeg und Malalasekera, 2007] übernommen.

3.3.2 Zeitliche Änderung

Eine Eigenschaft (Impuls, Dichte, Spezieskonzentrationen, ...) ϕ eines differentiellen Volumens dV soll sich beliebig ändern können. Diese differentielle Volumen wird immer von denselben Teilchen beschrieben, die Gestalt und räumliche Lage dieser Teilchen ändert sich jedoch laufend (siehe Abbildung 14).

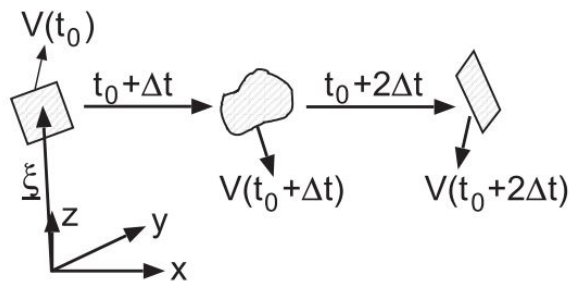


Abbildung 14: Zeitliche Änderung von differentiellen Volumen aus [Baumann et al., 2006]

Abbildung 14 lässt uns Gleichung 15 formulieren unter der Annahme, dass S stellvertretend für Quellterme zur Erzeugung und Vernichtung von ϕ steht.

$$\frac{d}{dt} \int_{V(t)} \phi dV = S \quad (15)$$

Auf der linken Seite der Gleichung wird eine Integration über das Volumen vorgenommen und der Produktregel für Differentialrechnung angewendet. Man erhält damit das Reynoldsche Transporttheorem in Gleichung 16.

$$\frac{d}{dt} \int \phi dV = \frac{d}{dt} \int \frac{\partial \phi}{\partial t} dV + \frac{d}{dt} \oint \phi \vec{u} \cdot dA \quad (16)$$

Der Vektor \bar{u} bezeichnet in dieser Gleichung die Geschwindigkeitskomponenten u_1 , u_2 und u_3 . dA repräsentiert die Oberfläche des Volumens. Mit Hilfe des Gaußschen Satzes, welcher den Zusammenhang zwischen der Divergenz eines Vektorfeldes und dem durch ein Feld gegebenen Fluss durch eine geschlossene Fläche herstellt, kann nach [Baumann et al., 2006] Gleichung 17 formuliert werden.

$$\frac{d}{dt} \int \phi dV = \int \left[\frac{\partial \phi}{\partial t} + \nabla(\phi \bar{u}) \right] dV = S \quad (17)$$

Gleichung 17 stellt die konservative Form der Erhaltungsgleichung dar. Mit Hilfe der Substantiellen Ableitung $\frac{D}{Dt} = \partial t(\dots) + \bar{u} \cdot \nabla(\dots)$ kann auch eine kompaktere Formulierung beschrieben werden.

$$\frac{d}{dt} \int \phi dV = \int \left[\frac{D\phi}{Dt} + \phi \nabla \bar{u} \right] dV \quad (18)$$

3.3.3 Allgemeine Bilanzgleichung

Es folgt eine Betrachtung des Flusses in x-Richtung durch die Grenzen eines Volumenelements, wie in Abbildung 15 gezeigt.

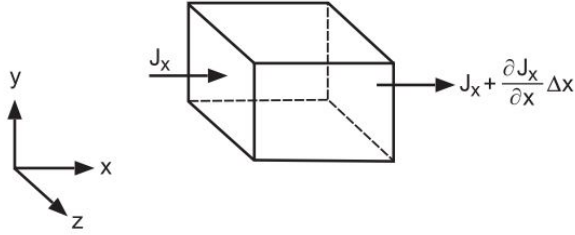


Abbildung 15: Bilanz in x-Richtung an den Grenzen eines Volumenelements aus [Baumann et al., 2006]

Eine Bilanz um das Volumenelement liefert den Fluss in x-Richtung J_x pro Volumeneinheit ΔV in x-Richtung (siehe Gleichung 19).

$$\left(J_x + \frac{\partial J_x}{\partial x} \Delta x - J_x \right) \cdot \Delta y \cdot \Delta z = \frac{\partial J_x}{\partial x} \Delta x \Delta y \Delta z = \frac{\partial J_x}{\partial x} \Delta V \quad (19)$$

Wenn alle drei Raumrichtungen betrachtet werden, erhält man Gleichung 20 unter der Voraussetzung das J die Flüsse J_x , J_y und J_z beschreibt. Gleichung 20 beschreibt den Fluss pro Volumeneinheit ΔV .

$$\frac{\partial J_x}{\partial x} + \frac{\partial J_y}{\partial y} + \frac{\partial J_z}{\partial z} = \nabla J \quad (20)$$

Für eine allgemeine differentielle Bilanz über das Kontrollvolumen kann Gleichung 21 angeschrieben werden.

$$\frac{\partial}{\partial t} (\rho \phi) + \nabla J = S_\phi \quad (21)$$

Eine differentielle Bilanz nur in x-Richtung kann wie Gleichung 22 angeschrieben werden.

$$\frac{\partial}{\partial t} (\rho \phi) + \frac{\partial J_i}{\partial x_i} = S_\phi \quad (22)$$

Mit dem Fluss, welcher in den Gleichungen 19 und 20 hergeleitet wurde und einer zusätzlichen Ableitung in konvektive und diffuse Terme kann wie folgt definiert werden:

$$J_i = \underbrace{(\rho u_i \phi)}_{Konv.} + \underbrace{\left(-D_\phi \frac{\partial \phi}{\partial x_i}\right)}_{Diff.} \quad (23)$$

D_ϕ beschreibt in dieser Gleichung einen allgemeinen Diffusionskoeffizienten. *Diff.* steht stellvertretend für Diffusion und *Konv.* steht für Konvektion. Mit den vorhergehenden Schlussfolgerungen kann nach [Baumann et al., 2006] die differentielle Form der Transportgleichung für eine beliebige Raumrichtung i angeschrieben werden.

$$\underbrace{\frac{\partial}{\partial t}(\rho\phi)}_{Inst.} + \underbrace{\frac{\partial}{\partial x_i}(\rho u_i \phi)}_{Konv.} = \underbrace{\frac{\partial}{\partial x_i} \left(D_\phi \frac{\partial \phi}{\partial x_i} \right)}_{Diff.} + \underbrace{S_\phi}_{Quelle} \quad (24)$$

Inst. markiert den stationären Term. ϕ steht wie bereits erwähnt für eine Erhaltungsvariable. Diese Erhaltungsvariable ϕ kann stellvertretend für eine Geschwindigkeitskomponente, spezifische Enthalpie, Temperatur, Massenbruch einer chemischen Komponente, Turbulenzgröße, ... stehen. Sie drückt lediglich ein Erhaltungsprinzip aus. Allgemein betrachtet ist ϕ eine Größe pro Masseneinheit und die Terme der Differentialgleichung sind Größen pro Volumen und Zeiteinheit. Da ϕ eine Größe per Masseneinheit ist und ρ die Masse pro Volumeneinheit beschreibt, kann durch die Formulierung $\phi\rho$ eine Größe pro Volumeneinheit angeschrieben werden.

3.3.4 Massenerhaltung

Da man in einem System Massenkonstanz voraussetzt, kann folgender Zusammenhang in Gleichung 25 formuliert werden:

$$m = const \Rightarrow \dot{m} = \frac{dm}{dt} = \frac{d}{dt} \int \rho dV = 0 \quad (25)$$

Durch einen Koeffizientenvergleich mit Gleichung 17 und einer Betrachtung für beliebig kleine Kontrollvolumina kann man die differentielle Form der Massenerhaltungsgleichung (siehe Gleichung 26) gewinnen:

$$\frac{d\rho}{dt} + \frac{\partial}{\partial x_i}(\rho u_i) = 0 \quad (26)$$

3.3.5 Spezieserhaltung

In der numerischen Simulation von Ein- und Mehrphasenströmungen muss die Erhaltung der einzelnen Komponenten (Stoffe) sichergestellt werden. Oft wird der Massenbruch der Spezies als transportierte Größe verwendet, da der relative Anteil einer Komponente an der Gesamtmasse eine gute Bezugsgröße darstellt. In Gleichung 27 wird der Massenbruch Y der j -ten Komponenten betrachtet. R_j steht für die Produktionsrate, J_j für den Diffusionsfluss der j -ten Komponente in alle Raumrichtungen. J_j kann durch das Ficksche Diffusionsgesetz (Gleichung 28) ersetzt werden, in welchem D ein allgemeiner Diffusionskoeffizient ist.

$$\int \left[\frac{\partial(\rho Y_j)}{\partial t} + \nabla(\rho Y_j \bar{u}) \right] dV = - \int \nabla J_j dV + \int R_j dV \quad (27)$$

$$J_{ij} = -D \frac{\partial Y_j}{\partial x_i} \quad (28)$$

Die differentielle Schreibweise der Erhaltungsgleichung wird in Gleichung 29 gezeigt.

$$\frac{\partial}{\partial t} (\rho Y_j) + \frac{\partial}{\partial x_i} (\rho u_i Y_j) = \frac{\partial}{\partial x_i} \left(-D \frac{\partial Y_j}{\partial x_i} \right) + R_j \quad (29)$$

3.3.6 Impulserhaltung

Die Änderung des Fluidimpulses muss so groß sein, wie die Summe der Kräfte, die auf das Fluid wirken. In Gleichung 30 bezeichnet p den statischen Druck und $\bar{\tau}$ den Schubspannungstensor. Der Vektor f steht vertretend für weitere Kräfte, wie zum Beispiel die Gravitationskraft.

$$\int \left[\frac{\partial (\rho \bar{u})}{\partial t} + \nabla (\rho \bar{u} \bar{u}) \right] dV = - \int \nabla p dV + \int \nabla \bar{\tau} dV + \int f dV \quad (30)$$

Die differentielle Schreibweise für eine Raumrichtung wird in Gleichung 31 gezeigt. Bei der Betrachtung in Gleichung 31 wurde angenommen, dass eine Strömung mit der Geschwindigkeit u in x -Richtung auftritt. μ bezeichnet die dynamische Zähigkeit.

$$\frac{\partial}{\partial t} (\rho u) + \frac{\partial}{\partial x_i} (\rho u_i u) = \frac{\partial}{\partial x_i} \left(\eta \frac{\partial u}{\partial x_i} \right) - \frac{\partial p}{\partial x} + f_x \quad (31)$$

3.3.7 Energieerhaltung

Die Energiebilanz wird durch den Transport der spezifischen Enthalpie h unter Vernachlässigung des Einflusses der Machzahl und Dissipation hergeleitet. \bar{q} beschreibt die Wärmestromdichte, welche mit dem Fourierschen Wärmeleitungsgesetz berechnet werden kann (siehe Gleichung 33). k wird als Wärmeleitfähigkeit und S_h als volumenbezogene Wärmeerzeugungsrate bezeichnet.

$$\int \left[\frac{\partial h}{\partial t} + \nabla (h \bar{u}) \right] dV = - \int \nabla \bar{q} dV + \int S_h dV \quad (32)$$

$$\bar{q}_i = -k \frac{\partial T}{\partial x_i} \quad (33)$$

Die differentielle Schreibweise wird in Gleichung 34 gezeigt. Es sind weitere Vereinfachungen möglich, die von konstanter Wärmekapazität ausgehen und somit die Temperatur oder Enthalpie wahlweise als unabhängige Variable wählbar machen: $h = c_P T$.

$$\frac{\partial h}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x_i} (u_i h) = \frac{\partial}{\partial x_i} \left(k \frac{\partial T}{\partial x_i} \right) + S_h \quad (34)$$

3.4 Diskretisierung

3.4.1 Diskretisierung des Raumes

Die Auflösung einer CFD-Lösung wird durch die Anzahl der Zellen des Gitters bestimmt. Im Allgemeinen gilt: *Je größer die Anzahl der Zellen, desto höher die Auflösung der Lösung in diesem Bereich.* Oft wird mit höherer Auflösung auch eine höhere Genauigkeit erreicht. Dass lässt sich damit erklären, dass nur in den jeweiligen Zellzentren, die iterativ gelösten Variablen einer Strömung

(Geschwindigkeit, Druck, Temperatur etc.) gespeichert werden. Die Genauigkeit der Lösung und der Berechnungsaufwand sind jedoch direkt proportional. Das heißt, desto mehr Zellen in einer Geometrie sind, desto länger dauert die Berechnung, um ein Konvergieren der Lösung zu erreichen.

Es ist üblich, in Gebieten von großem Interesse ein Rechengitter mit einer höheren Zelldichte als in anderen, weniger wichtigen Rechengebieten, festzulegen. Man sollte in Gebieten, in denen große Schwankungen beziehungsweise große Gradienten der Erhaltungsvariablen ϕ auftreten, kleinere Zellen verwenden und größere Zellen in Regionen mit relativ geringen Änderungen. In Abbildung 16 ist das Rechengitter um eine Flugzeugtragfläche dargestellt. Man kann erkennen, dass an der Oberfläche der Geometrie, an der die betrachteten Strömungen stattfinden, ein Rechengitter mit einer sehr großen Feinheit ist. In größerer Entfernung zu der Tragfläche kann man eine deutliche Vergrößerung des Rechengitters feststellen.

Man sieht, dass die Generierung von guten Rechengittern voraussetzt, dass man a-priori, also quasi vor den ersten Ergebnissen der eigentlichen Simulation wissen muss, in welchen Regionen einer Geometrie große oder kleine Änderungen auftreten werden. Dafür sind meist viel Erfahrung mit dem betrachteten Phänomen oder gute Kenntnisse über Strömungsmechanik notwendig. Ein CFD-Anfänger kann sich jedoch in vielen Fällen mit einem groben Rechengitter zur anfänglichen Abschätzung behelfen, um die Rechengebiete mit höherer Feinheit zu erkennen. Auch kann es helfen, sich die Strömung aus klassisch fluiddynamischer Sicht durchzudenken.

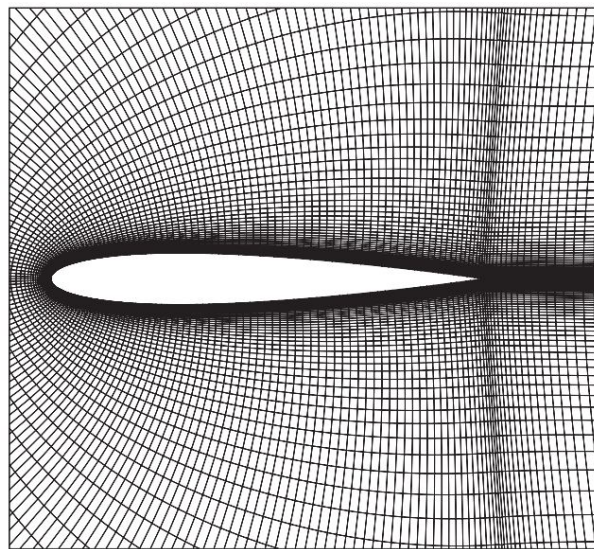


Abbildung 16: Beispiel für einen gekrümmte Rechengitter um eine Flugzeugtragfläche aus [Versteeg und Malalasekera, 2007]

3.4.2 Diskretisierung der Zeit

Es gibt grundsätzlich zwei Möglichkeiten, eine Zeitdiskretisierung vorzunehmen. Man unterscheidet bei der Diskretisierung der Zeit in explizite und implizite Methoden. Als explizit bezeichnet man Werte des aktuellen Zeitschrittes t_n , welche nur von den Werten des vergangenen Zeitschrittes t_{n-1} abhängen. Das bedeutet, dass die betrachtete Variable nur von den bekannten Werten zum Ausgangszeitpunkt t_0 abhängt. Der Vorteil an diesem Verfahren ist, dass es schnell programmierbar und gut überschaubar ist. Der Nachteil liegt darin, dass diese Methode bei zu großen Zeitschritten instabil wird und folglich ein Stabilitätskriterium eingehalten werden muss. Ein voll implizites Verfahren hingegen ist sehr stabil, weil der gesuchte Wert aus den Werten der Nachbarzellen

gelöst wird. Das setzt voraus, dass zwischen den betrachteten Zellen ein gekoppeltes System von Gleichungen aufgestellt und gelöst wird. [Versteeg und Malalasekera, 2007]

3.5 Lösungsalgorithmen-Vorstellung Pimple Algorithmus

Die hier erklärten Lösungsalgorithmen SIMPLE, PISO und PIMPLE werden in der numerischen Strömungsmechanik zur Lösung der Navier-Stokes-Gleichung eingesetzt. Da zu Beginn der Berechnung weder Druck noch Geschwindigkeit bekannt sind, werden diese beiden Werte geschätzt. Die Algorithmen stellen eine Verbindung zwischen den Geschwindigkeits- und dem Druckfeld her und lösen iterativ bis die Konvergenz in beiden Felder erreicht ist.

Der PIMPLE Algorithmus ist für den erstellten Solver `adsorpFoam` von zentraler Bedeutung und wird deswegen hier kurz erklärt. Der PIMPLE Algorithmus wurde von der OpenFOAM-Entwicklergemeinschaft aus den Algorithmen SIMPLE und PISO entwickelt. SIMPLE steht für Semi-Implicit Method for Pressure-Linked Equations und wurde von Patankar und Spalding 1972 [Pantakar und Spalding, 1972] erfunden. Der SIMPLE Algorithmus dient zur Lösung von stationären Strömungen. Ein stationäres Problem wird meist iterativ gelöst, da es notwendig ist, die Druck-Geschwindigkeitskopplung vollständig zu lösen, wenn die Differenzen der Zwischenergebnisse nicht allzu groß sind. Der PISO Algorithmus steht für Pressure Implicit with Splitting of Operators und dient zum Lösen von instationären Strömungen, welche mit Hilfe von einer Druck-Geschwindigkeitskopplung und mehreren Korrekturfaktoren arbeiten. Der PISO Algorithmus wurde von Issa [Issa, 1986] veröffentlicht und beruht auf dem SIMPLE Algorithmus mit einem zusätzlichen Korrekturschritt. Laut [OpenFOAM, 2014a] ist die grundsätzliche Vorgangsweise von SIMPLE wie folgt:

1. Randbedingungen setzen
2. Lösen der diskretisierten Impulsgleichung und gleichzeitige Berechnung des vorläufigen Geschwindigkeitsfeldes
3. Berechnung der Massenströme an den Zellwänden
4. Lösen der Gleichung für Druck und Anwendung der Unter-Relaxation
5. Korrigieren der Massenströme an den Zellwänden
6. Korrigieren der Geschwindigkeiten auf Basis des neuen Druckfeldes
7. Überschreiben der Randbedingungen
8. Wiederholung, bis Konvergenz erreicht

Die Vorgangsweise von PISO ist ähnlich:

1. Randbedingungen setzen
2. Lösen der diskretisierten Impulsgleichung und gleichzeitige Berechnung des vorläufigen Geschwindigkeitsfeldes
3. Berechnung der Massenströme an den Zellwänden
4. Lösen der Gleichung für Druck und Anwendung der Unter-Relaxation
5. Korrigieren der Massenströme an den Zellwänden

6. Korrigieren der Geschwindigkeiten auf Basis des neuen Druckfeldes
7. Überschreiben der Randbedingungen
8. Wiederholung ab dem 3. Schritt für eine vorgegebene Anzahl von Wiederholungen
9. Erhöhe den Zeitschritt und beginne erneut bei dem 1. Schritt

Beim SIMPLE und PIMPLE Algorithmus können der 4. und 5. Schritt für eine vorgeschriebene Anzahl von Wiederholungen wiederholt werden, um fehlende Orthogonalität zu korrigieren.

Die mathematisch korrekte Notation der einzelnen Schritte ist recht raumgreifend anzuschreiben. Die exakten Gleichungen und weitere Verweise über die beiden Algorithmen SIMPLE und PISO findet man in der Dissertation von Hrovje Jasak im Kapitel 3.8 [*Jasak, 1996*] und in [*Versteeg und Malalasekera, 2007*].

Der Vorteil am pseudo-instationären PIMPLE Algorithmus liegt darin, dass er neben einer normalen PISO Schleife, eine weitere äußere SIMPLE Schleife hat. Diese äußere SIMPLE Schleife wirkt korrigierend auf das letzte Zwischenergebnis der Iteration. PIMPLE ist ein sehr stabiler Algorithmus für instationäre, kompressible Fälle mit großen Zeitschrittweiten [*Aguerre et al., 2013*]. Das Modell ermöglicht laminare aber auch turbulente Berechnungen, sowohl auf der Basis des k-epsilon-Modells, RAS (Reynolds-averaged stress) als auch LES (Large Eddy Simulation). Da der Lösungsalgorithmus PIMPLE von der OpenFOAM Gemeinschaft entwickelt wurde muss auf ein Onlineforum verwiesen werden [*OpenFOAM, 2014a*].

4 OpenFOAM-Ein erster Überblick

OpenFOAM steht für “Open Field Operation and Manipulation”. Der Code stellt eine gute Alternative zu kommerziellen Programmen für Strömungssimulationen wie FLUENT und CFX von ANSYS dar [*Wüthrich, 2007*]. OpenFOAM ist eine frei verfügbare Open Source CFD Software, welche unter der General Public Lizenz (GPL) veröffentlicht wurde [*OpenFOAM, 2014c*]. Ein wesentlicher Bestandteil der GPL Lizenz besteht darin, dass sie dem Endnutzern das Recht der Vervielfältigung, Verbreitung und Veränderung erteilt. Dieser rechtliche Umstand erklärt auch die große Anzahl an Benutzern und Entwicklern aus den Kreisen der Forschung und der Industrie [*OpenFOAM, 2014c*]. Im Rahmen dieser Arbeit stellt OpenFOAM einen wesentlichen Bestandteil dar. Dieses Kapitel soll jenen, welche weder mit numerischer Lösung von Strömungsprozessen noch mit OpenFOAM vertraut sind, einen gewissen Überblick über die Funktionalität von OpenFOAM geben. Jedoch stellt diese kurze Zusammenfassung keinen Ersatz für den aktuellen Programmer’s Guide [*OpenFOAM, 2014b*] und User’s Guide [*OpenFOAM, 2014c*] dar. Nach der Meinung des Autors sind diese beiden Dokumente eine ideale Basis für den weiteren Kontakt mit der Software. In den folgenden Kapiteln werden kurz die Vor- und Nachteile der Software gegenübergestellt (Kapitel 4.1). Die Geschichte von OpenFOAM (Kapitel 4.2), sowie seine im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Features (Kapitel 4.3) und einen typischen Ablauf der Erstellung eines Rechenfalles werden betrachtet (Kapitel 4.4). Für eine nachvollziehbare Erläuterung wählen wir den Rechenfall `elbow` aus der Selbstlerneinheit/Tutorial des `icoFoam` Solver der aktuellen OpenFOAM Version 2.3.0.

4.1 Vorteile und Nachteile von OpenFOAM

+

- Software kostenfrei beziehbar

- Programmcode ist öffentlich zugänglich nach GPL Open Source Lizenz, dies erlaubt eine Veränderung der Software und eine kommerzielle Nutzung
- Programmiererweiterungen und -modifikationen durch objektorientierte Struktur und C++ Syntax möglich
- Große Entwicklergemeinschaft auf freiwilliger Basis
- Dimensionskontrolle bei dem ersten Rechenschritt und im Rahmen der Kompilierung des Codes, ermöglicht gute, präzise und physikalisch sinnvolle Lösung der Problemstellung

–

- Keine graphische Benutzeroberfläche
- Keine konstante Dokumentation der Software

4.2 Geschichte

OpenFOAM wurde 1993 am Imperial College in London im Rahmen der Dissertationen von Henry Weller und Hrovje Jasak [*Jasak, 1996*] entwickelt. Im Rahmen der Dissertationen wurde die Fehleranalyse im Finite-Volumen-Verfahren betrachtet, da sie von der bekannten Programmiersprache FORTRAN wenig begeistert waren [*Jasak, 2014*], wurde von Jasak und Weller ein neuer CFD-Code entwickelt. Der Grund dafür liegt wahrscheinlich im Aufbau von Fortran, welcher für objektorientierte Programmierung schlecht geeignet ist. In OpenFOAM jedoch spielt die starke Objektorientierung eine primäre Rolle.

In den ersten Jahren nach der Produktveröffentlichung war OpenFOAM noch eine kommerzielle Software. Sie wurde jedoch im Jahr 2004 unter einer Open Source Lizenz (GPL- General Public License) veröffentlicht und erfreut sich seither großer Beliebtheit und einer stetig wachsenden Entwicklergemeinschaft (vergleiche mit Kapitel 4.1) [*OpenFOAM, 2014c*].

4.3 Features

OpenFOAM ist eine Vereinigung einer Bibliothek von für die Strömungsmechanik relevanten Modellen auf Basis von Objektorientierung und C++ und einer Sammlung von Anwendungen, welche auf diese Modell-Bibliotheken zugreifen können. Durch diese vielen Rekombinationsmöglichkeiten können Lösungen für die verschiedensten Problemstellungen mit OpenFOAM erstellt werden. Man kann die Anwendungen in zwei Gruppen unterscheiden: *Solver*, also Löser für physikalische Problemstellungen und *Utilities*, nützliche Hilfsmittel für die Vor- und Nachbearbeitung der Rechenfälle.

4.3.1 Löser in OpenFOAM

Es existieren bereits viele Solver für die unterschiedlichsten Problemstellungen. Viele dieser Solver sind bereits in der aktuellen OpenFOAM Distribution veröffentlicht, oder können bei Bedarf heruntergeladen werden. Zu den Standardsolvern gehören Anwendungen für inkompressible Strömungen (*simpleFoam*), instationäre laminare Strömungen (*icoFoam*), Mehrphasenströmung (*interFoam*), Strömungen mit Reaktionen (*reactingFoam*), Verbrennungen (*combustionFoam*, *engineFoam*), für elektromagnetische Flüsse (*mhdFoam*) und sogar Solver

für Finanzprobleme (`financialFoam`). Die aufgezählten Anwendungen stellen nur einen kleinen Teil der Möglichkeiten dar, die OpenFOAM seinen Nutzern bietet. Weitere Löser, welche nicht im Umfang der Standardbibliothek enthalten sind, können mit etwas Aufwand hinzugefügt, oder ein bestehender Löser kann an individuelle Anforderungen angepasst werden.

4.3.2 Utilities nützliche Hilfsmittel

Die Hilfsmittel, welche in dem OpenFOAM Paket bereits enthalten sind, können auch wiederum in zwei Gruppen unterteilt werden: Vor- (Pre-) und Nachverarbeitungswerkzeuge (Post-Processing tools).

In der aktuellen verfügbaren OpenFOAM-Version 2.3.0 wird keine graphische Benutzeroberfläche (GUI-Graphical User Interface) angeboten. Die Vorbereitung (Preprocessing) erfolgt auf Basis von Kommandozeilenbefehlen oder mit einem Texteditor. Jedoch kann mit Hilfe von `pyFoam`, einem Python basierenden Programm, welches von Bernhard Gschaider entwickelt wurde, ein gewisser Grad an Benutzerfreundlichkeit erreicht werden [Gschaider, 2014]. Auch werden kommerzielle Versionen von OpenFOAM angeboten, welche ein graphischen Interface aufweisen [Helyx, 2014].

Utilities werden mit folgendem Syntax aufgerufen:

```
<utility> <root> <case> [-optionalParameters]
```

In diesem Befehlssyntax beschreibt `<utility>` den Name des Hilfsmittels, `<root>` stellt den Pfad zum Stammverzeichnis dar. `<case>` beschreibt der Pfad zum aktuellen Rechenfall relativ zu dem Stammverzeichnis. `[-optionalParameters]` beschreibt optionale Einstellungen, welche durch die `--help`-Funktion in Erfahrung gebracht werden können.

Im Folgenden sind die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Hilfsmittel aufgelistet:

- `blockMesh`—eine Funktion zur Erstellung von einfachen Rechengittern
- `checkMesh`—überprüft auf Gültigkeit und Asymmetrie eines Rechengitters
- `fluent3DMeshToFoam`—ermöglicht das Importieren von GAMBIT Rechengittern
- `decomposePar`—zerlegt ein Rechengitter in kleinere Unterbereiche für eine parallele Berechnung mit mehreren Rechenkernen

Einfache Geometrien werden erstellt mit der OpenFOAM-Funktion `blockMesh`, bei welcher mit Hilfe einer Textdatei als Eingabeoberfläche ein Rechengitter erstellt wird. Jedoch empfiehlt es sich bei komplexeren Geometrien, Programme mit Benutzeroberfläche zu verwenden, um den Zeitaufwand für die Erstellung des Meshs gering zu halten. Bei dem ebenfalls im Rahmen dieser Masterarbeit, erstellten Validierungsfall nutzen wir GAMBIT von ANSYS, welches in Verbindung mit FLUENT verfügbar ist [Ansys, 2014]. Das erzeugte Rechengitter wird dann in OpenFOAM mittels `fluent3DMeshToFoam` importiert und verwendet (siehe 7) [Jasak et al., 2007].

Post-processing Utilities Das Post-Processing dient dazu, die berechneten Ergebnisse so treffend wie möglich für den Betrachter aufzubereiten. Die folgenden OpenFOAM-internen Hilfsmittel wurden zur Nachbearbeitung im Rahmen dieser Arbeit verwendet:

- `sample`—ermittelt Strömungswerte an zuvor bestimmten Positionen
- `foamLog`—schreibt Daten wie Residuen, Anzahl von benötigten Iterationen und Courant-Zahl in eine Datei

- `reconstructPar` stellt ein für parallele Simulation zerteiltes Mesh wieder her
- `foamToVTK` wandelt errechnete Daten in ein PARAVIEW kompatibles Format um

Weitere Standardhilfsmittel sind im aktuellen OpenFOAM User Guide 2.3.0 aufgelistet und erklärt [*OpenFOAM*, 2014c].

Um die Ergebnisse der Simulation zu visualisieren wurde in dieser Arbeit PARAVIEW von KITWARE gewählt. Die Software PARAVIEW, welche von externer Quelle installiert werden muss, lässt es zu diese Visualisierung auf verschiedenen Wegen zu realisieren. Hier sind nur exemplarisch einige Möglichkeiten aufgezählt:

- Einrichten von passenden Schnittebenen durch die Geometrie
- Darstellung von Konturen, Vektorfeldern und Strömungslinien
- Verlauf einer Variablen über die Zeit

4.3.3 Erweiterbarkeit

Einer der wesentlichen Vorteile von OpenFOAM liegt wie bereits erwähnt in der Erweiterbarkeit. In den meisten kommerziellen Softwarepaketen ist eine Modifikation eines bestehenden Solvers, wie sie beispielsweise in dieser Arbeit vorgenommen wurde, nur bedingt möglich. OpenFOAM ist objektorientiert und auf der Basis von C++ programmiert worden. Durch diese "leicht" erlernbare Programmiersprache und den entsprechenden Schnittstellen die in dem OpenFOAM Software Paket vorgegeben sind, können durch den nachfolgenden Benutzer leichter Veränderungen an dem Programm vorgenommen werden. Die bereits erwähnte Modellbibliothek, welche in OpenFOAM hinterlegt ist, lässt es leicht zu, dass komplexe Modelle neu angepasst werden. Auch werden in OpenFOAM keine hohen Kenntnisse der Numerik vorausgesetzt.

Beispielsweise wird, wie aus dem User Guide zu entnehmen ist wird die Impulserhaltungsgleichung in folgender Form:

$$\frac{\partial(\rho u)}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x_i} \cdot (\rho u u) - \frac{\partial}{\partial x_i} \cdot (\eta \frac{\partial u}{\partial x_i}) = -\nabla p$$

durch diesen Code-Abschnitt beschrieben:

```

1 solve
2   (
3     fvm::ddt(rho, U)
4     + fvm::div(phi, U)
5     - fvm::laplacian(mu, U)
6     ==
7     - fvc::grad(p)
8   );

```

Durch diesen großen Grad der Abstrahierung ist ein grundsätzliches Verständnis über den tatsächlichen Algorithmus weitaus wichtiger als fundiertes Wissen über objektorientierte Programmierung und numerische Methoden.

4.4 Aufbau eines Rechenfalles mit OpenFOAM

Alle OpenFOAM Rechenfälle haben eine sehr ähnliche Struktur. Die klassische Verzeichnisstruktur eines OpenFOAM Rechenfalles gliedert sich in einen Rechenfallordner, in dem die drei Ordner `system`, `constant` und das erste Zeitschrittverzeichnis (meistens 0) zu finden sind. Die Verzeichnisstruktur enthält üblicherweise:

- `system`
 - `controlDict`
 - `fvSchemes`
 - `fvSolution`
 - Dateien für Utilities/Hilfsmittel wie `sampleDict`, `decomposeParDict`,

- `constant`
 - `...Properties`
 - `polyMesh`
 - * `boundary`
 - * `cell`
 - * `faces`
 - * `points`

- Zeitschrittverzeichnisse zur Initialisierung (0, 1, 2...)
 - `p`
 - `U`
 - ...und weitere Dateien in welchen die notwendigen Randbedingungen und verwendete Modelle des Solver definiert sind

Für eine Simulation werden auch noch die Definition von Randbedingungen, Strömungsbedingungen, numerische Berechnungsschemata, Algorithmen und noch weitere allgemeine Einstellungen benötigt, welche nun kurz erklärt werden. Die dafür notwendigen Hintergrundinformationen werden, wenn nicht anders gekennzeichnet, aus dem OpenFOAM User's Guide der Version 2.3.0 entnommen [*OpenFOAM*, 2014c].

4.4.1 Rechengitter in OpenFOAM

In OpenFOAM können Rechengitter aus unstrukturierten Polyedern mit einer beliebigen Anzahl von Flächen beschrieben werden. Nachdem man ein Mesh mit beispielsweise `blockMesh` erstellt, oder mittels `fluent3DMeshToFoam` ein extern generiertes Mesh importiert hat, werden die Zonendefinitionen und -typen meist automatisch richtig gesetzt. Damit die folgenden Schritte für den Leser besser nachvollziehbar sind, wird die Vorlage Rechenfalles aus dem `icoFoam` Tutorial (Rechenfälle als Selbstlerneinheit) verwendet. Das Rechengitter des Rechenfalls `elbow` ist als ein in FLUENT erstelltes 3-dimensionales Rechengitter mit einer Zelle in z-Richtung gegeben. Das entspricht eigentlich einem 2-dimensionalen Rechenfall, da OpenFOAM jedoch keine 2-dimensionalen Rechenfälle behandeln kann, behilft man sich damit dass man in die "Tiefe" nur mit einer Zelle das Rechengitter beschreibt. Bei dem Rechenfall handelt es sich um Rohrkrümmung mit einem

zweiten kleineren Rohr. In Abbildung 17 kann man die Geometrie des Rechenfalles `elbow` sowie sein Rechengitter sehen. Man sieht, dass ein Dreiecksrechengitter verwendet wurde, aufgrund von numerischen Phänomenen ist diese Art des Rechengitters nicht zu bevorzugen. Das Dreiecksgitter wurde für die Berechnung des `elbow`-Rechenfalles nur gewählt, da es sich wie bereits erwähnt um einen besonders anschaulichen Beispielrechenfall aus dem OpenFOAM-Tutorials handelt.

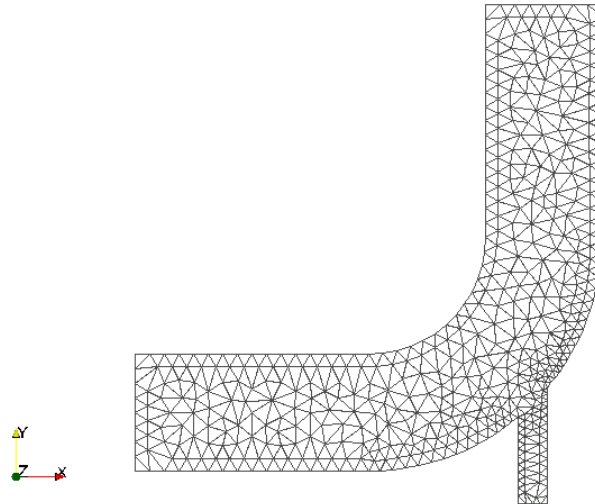


Abbildung 17: Vorstellung der zwei-dimensionalen Geometrie `elbow`

Die notwendigen Randbedingungen werden in der Datei `polyMesh/boundary` gespeichert und sind wie folgt definiert:

```
1 ...
2 (
3 wall-4
4 {
5   type wall;
6   startFace 1300;
7   nFaces 100;
8 }
9
10 velocity-inlet-5
11 {
12   type inlet;
13   startFace 1400;
14   nFaces 8;
15 }
16
17 velocity-inlet-6
18 {
```

```

19  type inlet;
20  startFace 1408;
21  nFaces 4;
22  }
23
24  pressure-outlet-7
25  {
26  type outlet;
27  startFace 1412;
28  nFaces 8;
29  }
30
31  wall-8
32  {
33  type wall;
34  startFace 1420;
35  nFaces 34;
36  }
37
38  frontAndBack
39  {
40  type empty;
41  startFace 1454;
42  nFaces 1836;
43  }
44 )
45 ...

```

In dem hier dargestellten Codeabschnitt kann man an den Zeilen mit dem Schlüsselwort `type` erkennen, in welcher Form die Randbedingungen der Geometrie definiert sind. `patch` steht für einen allgemeinen Eintrag, welcher hier für einen Strömungsein- und Auslass steht. Dieser muss in der jeweiligen ersten Zeitschrittdatei konsistent definiert werden. Das Schlüsselwort `wall` für eine Wandrandbedingung und `empty` reduziert die Dimension des Rechenfalles. Abhängig von dem `boundary` Verzeichnis müssen nun im ersten Zeitschrittverzeichnis die Bedingungen wie Druck, Temperatur und Geschwindigkeit der Strömung eingesetzt werden. Da in diesem Fall die Berechnung im erste Zeitschritt 0 initialisiert wird, wird das Verzeichnis 0 gewählt und angepasst.

Beispielsweise enthält die Datei `U` aus dem 0 Verzeichnis, welche die Geschwindigkeit definiert, folgenden Codeabschnitt:

```

1
2  dimensions      [0 1 -1 0 0 0 0];
3  internalField   uniform (0 0 0);
4  boundaryField
5  {
6    wall-4
7    {
8      type fixedValue;
9      value uniform (0 0 0);
10   }

```

```

11
12 velocity-inlet-5
13 {
14 type fixedValue;
15 value uniform (1 0 0);
16 }
17
18 velocity-inlet-6
19 {
20 type fixedValue;
21 value uniform (0 3 0);
22 }
23
24 pressure-outlet-7
25 {
26 type zeroGradient;
27 }
28
29 wall-8
30 {
31 type fixedValue;
32 value uniform (0 0 0);
33 }
34
35 frontAndBackPlanes
36 {
37 type empty;
38 }
39 }

```

An dem Kopf der Datei werden die verwendeten Einheiten der jeweiligen Datei in SI-Einheiten [Masse Länge Zeit Temperatur Menge Stromstärke Leuchtintensität] definiert. Mit [0 1 -1 0 0 0 0] wird beispielsweise m/s angegeben.

Diese Datei definiert an den Eingängen unterschiedliche Strömungsgeschwindigkeiten. Bei einem Eingang (velocity-inlet-5) mit value uniform (1 0 0) wird eine konstante Geschwindigkeit von $1 m/s$ in x-Richtung und dem zweiten Eingang (velocity-inlet-6) eine konstante Geschwindigkeit von $3 m/s$ in y-Richtung mit value uniform (0 3 0) definiert. Keine Änderung der Strömungsgeschwindigkeit am Ausgang (pressure-outlet-7) der Geometrie wird mit dem Schlüsselwort zeroGradient gesetzt. Am Wandbereich (wall-4, wall-8) wird eine Haftbedingung für die Strömung mit value uniform (0 0 0) definiert.

Analog zu dieser Vorgangsweise wird jede Randbedingung in OpenFOAM definiert. Für einfache Solver wie icoFoam reicht eine Definition von p (Druck) und U (Geschwindigkeit). Das Ergebnis dieses Rechenfalles wird in Abbildung 18 gezeigt. Die Abbildung 18 zeigt einen Contourplot des Geschwindigkeitsfeldes nach 100 s realer Strömungszeit.

4.4.2 Definition der Modelle

In den Dateien des Ordners constant sind die Eigenschaften aller verwendeten Modelle sowie im Unterordner polyMesh das Mesh des betrachteten Rechenfalles gespeichert.

Für `icoFoam` ist lediglich die Datei `transportProperties` zu definieren. In dieser Datei ist die kinematische Viskosität ν mit $0.01 \text{ m}^2/\text{s}$ definiert.

```
1 nu [ 0 2 -1 0 0 0 0 ] 0.01;
```

4.4.3 Lösungs- und Algorithmuskontrolle

Im Ordner `system` liegt gewissermaßen die Schaltzentrale des betrachteten Rechenfalles. In der Datei `fvSolution` im Ordner `system` können die Toleranz, Relaxationsfaktoren und der Lösungsalgorithmus, beispielsweise der PIMPLE Algorithmus, welcher in Kapitel 3.5 kurz erklärt wird, verändert werden. Die `fvSchemes` Datei beschreibt den tatsächlichen numerischen Lösungsweg für die einzelnen Bestandteile der verwendeten Algorithmen und kümmert sich um eine Zeitübersicht und um das Konvergenzverhalten. `controlDict` heißt eine Datei für wichtige Einstellungen der Simulation, welche im `system`-Verzeichnis beheimatet ist. In dieser Datei werden Startzeit (`startTime`), Endzeit (`endTime`), Zeitschrittweite (`deltaT`), aber auch, wie oft Zwischenwerte gespeichert werden sollen (`writeControl`), definiert.

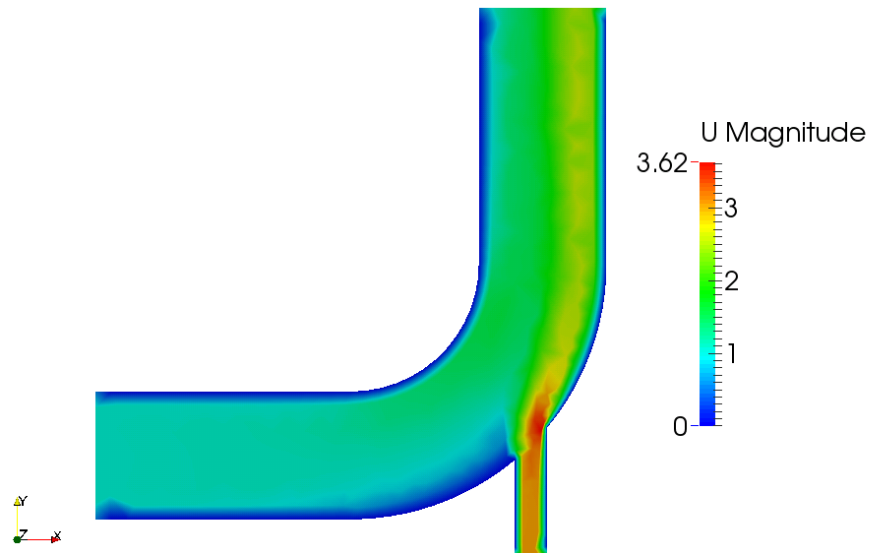


Abbildung 18: Konturplot, Geschwindigkeitsfeld U des Rechenfalles `elbow` bei Sekunde 100, erstellt mit PARAVIEW

5 adsorpFoam

5.1 Entwicklung von adsorpFoam

Als Hauptbestandteil dieser Arbeit wurde ein bereits bestehender Solver (`reactingFoam`) für die Simulation des Adsorptionsprozesses adaptiert. Es war nicht notwendig, einen komplett neuen Solver zu entwickeln, da `reactingFoam` aufgrund seiner bereits implementierten Modelle sich für eine Modifizierung anbot. Der Solver `reactingFoam` kann bereits mit mehreren Spezies umgehen und hat bereits ein Turbulenzmodell implementiert. Er bietet die Möglichkeit laminare und turbulente Berechnungen durchzuführen. Zum Lösen der Erhaltungsgleichungen wird der PIMPLE Algorithmus verwendet, der in 3.5 erklärt wird. Die vorgenommenen Modifikationen, um `adsorpFoam`

zu programmieren, umfassen die Erstellung eines neuen Modells für Adsorption und Kinetik in `reactingFoam` sowie das hinzufügen von Quellen/Senken Terme für die Massen-, Spezies- und Energieerhaltungsgleichungen (welche in Kapitel 3 dieser Arbeit erklärt und teilweise hergeleitet wurden) in den bereits bestehenden Code von `reactingFoam`.

5.2 Modelle und deren Implementierung

Wie bereits in Kapitel 4.4 erwähnt wird, sind in den Dateien des Ordners `constant` die Eigenschaften aller verwendeten Modelle des betrachteten Rechenfalles definiert. Die mit * markierte Datei `adsorptionProperties` ist hinzugefügt worden und beinhaltet die in Kapitel 7.3 und 7.4 ermittelten Konstanten für das Gleichgewichtsadsorptionsmodell und das kinetische Modell. Die unmarkierten Stellen wurden von `reactingFoam` übernommen und beinhalten wichtige physikalische Modelle. An der Datei `combustionProperties` kann man erkennen, dass der Solver `reactingFoam` in seiner ursprünglichen Form für Verbrennungsreaktionen gedacht war. Diese Datei muss, obwohl bei `adsorpFoam` nichts verbrannt wird, im `constant` Ordner behalten werden, da sie dafür zuständig ist, dass Spezies in der Rechendomäne reagieren können. Im `constant` Ordner eines `adsorpFoam` Rechenfalles sind noch weitere Dateien mit dem aufgelisteten Verwendungszweck vorhanden.

`adsorptionProperties*` - Adsorptionsmodell

`chemistryProperties` - Reaktionsmodell

`combustionProperties` - Verbrennungsmodell

`g` - Gravitationskonstante

`RASProperties` - Turbulenzmodell

`reactions` - chemische Reaktionen

`thermo.compressibleGas` - Zustandsgleichung, Wärmekapazität, Definition von Transportkoeffizienten

`thermophysicalProperties` - Molzahl, Molmasse, Thermodynamik und Transportkoeffizienten

Die Bestimmung der einzelnen Koeffizienten des Adsorptionsmodells der Datei `adsorptionProperties` sind aus experimentellen Werten für den Validierungsfall wurde in Kapitel 7.3 und in 7.4 beschrieben.

Das folgende Kapitel zeigt die Implementierung der Gleichungen des Adsorptionsmodell in `adsorpFoam` sowie die Massen- und Energiebilanz um eine Zelle. Das Gleichgewichtsadsorptionsmodell nach Henry und das kinetische Modell zweiter Ordnung sind in der Datei `adsorption.H` definiert, diese Datei greift auf die Datei `adsorptionProperties` im Verzeichnis `constant` zu um die notwendigen Konstanten auszulesen. Da `OpenFOAM` nur in SI-Einheiten rechnet, und viele der bereits erklärten Zusammenhänge aus Kapitel 2.4 nicht ausschließlich SI-Einheiten verwenden, werden viele Variablen ab hier in SI-Einheiten definiert. In der Nomenklatur wird insofern darauf Rücksicht genommen, als das sowohl die gewohnten Einheiten als auch die korrekten SI-Einheiten angeführt sind.

5.3 adsorpFoam-Bilanzierung

Die Vorgänge, welche bei der Adsorption wichtig sind, sind bereits in Kapitel 2 dieser Arbeit erklärt worden. In Abbildung 19 wurde eine Zelle des Rechengitters dargestellt, welche an eine

adsorbierende Wand grenzt. In dieser Abbildung stellt p_i den Partialdruck des Adsorptivs, q_{EqA} die maximale adsorbierte Masse pro Fläche, q_{AcA} die aktuell adsorbierte Masse pro Fläche, \dot{q}_{Rate} den Massenstrom pro Zeiteinheit, q_{AdA} die gesamten übertragenen Massen pro Zeiteinheit und h_{Ad} die abgegebene Adsorptionsenthalpie dar. A steht stellvertretend für die Fläche der Wand der Zelle und dz für eine vorgegebene Dicke der Adsorbenschicht. Die verwendeten Enthalpie- und Massenströme werden in diesem Kapitel schrittweise erklärt und die Implementierung in `adsorption.H` auszugsweise in Algorithmus 1 gezeigt.

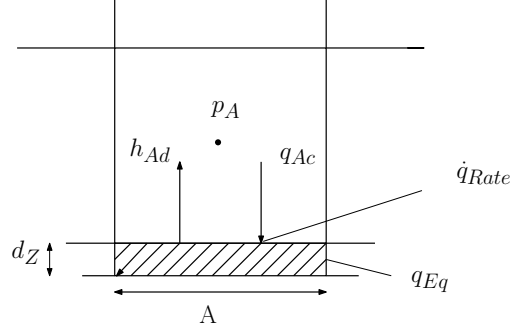


Abbildung 19: `adsorpFoam`-Bilanzierung um die letzte Zelle

Die adsorbierte Masse im Gleichgewichtszustand q_{EqA} gibt an, welche Masse pro Fläche [kg/m^2] maximal im Adsorbens bei einer bestehenden Schichtdicke eingespeichert werden kann. q_{EqA} wird mittels der Henry-Gleichung aus dem Partialdruck p_i des Adsorptivs in der Zelle errechnet. Da OpenFOAM für die Definition der Spezies der Massenbruch w_i [kg/kg] verwendet, ist zunächst eine Umrechnung in den Stoffmengenanteil χ_i [mol/mol] nach Gleichung 35 notwendig, das geschieht im unten dargestellten Algorithmus 1 in den Zeilen 1 – 11.

$$\chi_i = \frac{\frac{w_i}{M_i}}{\sum \frac{w_i}{M_i}} \quad (35)$$

Da nun der Stoffmengenanteil χ_i bekannt ist, kann mit Hilfe der Henry-Gleichung (siehe Gleichung 36) die maximale adsorbierbare Stoffmasse im Gleichgewichtszustand q_{EqA} auf der Zellwand berechnet werden (vergleiche mit Algorithmus 1 Zeile 11). K_H bezeichnet den Henry-Koeffizienten und p den herrschenden Gesamtdruck in der letzten Zelle vor der Wand. Die maximale adsorbierbare Masse pro Fläche im Gleichgewichtszustand q_{EqA} , welche im Adsorbens erreicht werden kann, ist abhängig vom Partialdruck der Spezies i (siehe Abbildung 19).

$$q_{EqA} = K_H \cdot p_i = K_H \cdot p \cdot \chi_i \quad (36)$$

Da nun die maximale adsorbierbare Masse pro Fläche im Gleichgewichtszustand q_{EqA} bekannt ist, kann durch die aktuell adsorbierte Masse pro Fläche q_{AcA} nun die Berechnung der Adsorptionsrate erfolgen. In `adsorpFoam` wurden ein kombiniertes kinetisches Modell erster und zweiter Ordnung nach [Plazinski et al., 2009] implementiert, dieses sieht man in den Zeilen 20-24 des Algorithmus 1 und in Gleichung 37. In den dargestellten Gleichungen beschreiben K_1 und K_2 die Konstanten des Modells erster und zweiter Ordnung und \dot{q}_{Rate} die aktuelle Adsorptionsrate pro Fläche [kg/sm^2]. Der Vorteil an dieser Implementierung liegt darin, dass es leicht möglich ist zwischen dem Modell erster und zweiter Ordnung zu wechseln und dafür weder eine Veränderung des Codes noch eine Neukompilierung notwendig sind. Beim dem nicht verwendeten Modell muss das K_1 beziehungsweise K_2 beim Einstellen der Randbedingungen in der Datei `adsorptionProperties` auf null

gesetzt werden. Da hier nur ein Modell zweiter Ordnung verwendet wird, wird K_1 null gesetzt und man erhält Gleichung 38.

$$\dot{q}_{Rate}(t) = K_1(q_{EqA} - q_{AcA}(t)) + K_2(q_{EqA} - q_{AcA}(t)) \cdot |q_{EqA} - q_{AcA}(t)| \quad (37)$$

$$\dot{q}_{Rate}(t) = K_2(q_{EqA} - q_{AcA}(t)) \cdot |q_{EqA} - q_{AcA}(t)| \quad (38)$$

Algorithmus 1 adsorpFoam Implementierung des Adsorptionsmodells

```

1 //calculating mole fraction
2 scalar M = 0;
3 forAll(Y, k)
4 {
5 M += Y[k][faceCelli] / composition.W(k);
6 }
7
8 scalar xi = Y[i][faceCelli] / composition.W(i) / M;
9
10 //equilibrium adsorption loading (according to Henry's law) on the face [Kg/↔
    m2]
11 qE[facei] = KH.value() * p[faceCelli] * xi;
12
13 //checking for desorption for second order term
14 scalar sign = 1;
15 if((qE[facei]-qAc[facei]/ pArea[facei]) < 0)
16 {
17     sign = -1;
18 }
19 //actual adsorption rate on the face [Kg/s]
20 qRate[facei]
21 =
22 (
23 + K1.value() * (qE[facei]-qAc[facei] / Area[facei])
24 + K2.value() * Foam::pow((qE[facei]-qAc[facei]/ Area[facei]), 2) * sign

```

Die ermittelte Rate $\dot{q}_{Rate}(t)$ [kg/sm^2] wird mit der Zeitschrittweite [s] multipliziert und der errechnete Wert [kg/m^2] der aktuellen adsorbierten Masse pro Fläche aus dem letzten Zeitschritt $q_{AcA}(t-1)$ [kg/m^2] wird addiert (siehe Gleichung 39).

$$q_{AdA}(t) = q_{AcA}(t-1) + \dot{q}_{Rate}(t) \cdot \Delta t \quad (39)$$

Die ermittelte Rate des betrachteten Zeitschrittes wird im nächsten Zeitschritt dazu verwendet, die entstehende Adsorptionswärme Q_{tot} zu berechnen. Das erfolgt nach Gleichung 40, in der Δh_{Ad} [J/kg] die entstehende Adsorptionsenthalpie dargestellt.

$$Q_{tot} = \dot{q}_{Rate}(t) \cdot A \cdot \Delta h_{Ad} \quad (40)$$

Diese entstandene Adsorptionswärme Q_{tot} wird so lange in der vordefinierten Adsorbenschicht gespeichert bis die Temperatur des Adsorbens höher ist als die Fluidtemperatur in der betrachteten Zelle ($T_{Ad} > T_F$). Sobald das der Fall ist, wird die Wärme Q_W in das Fluid abgeben bis die Temperatur des Adsorbats gleich der Temperatur des Fluides in der betrachteten Zelle ist ($T_{Ad} = T_F$).

5.4 Starten eines Rechenfalles

Wenn alle Einstellungen richtig vorgenommen worden sind, kann man nun einen Rechenfall ähnlich wie ein Hilfsmittel/Utility starten. Um den Validierungsfall aus Kapitel 7 dieser Arbeit zu starten müsste man folgenden Befehl eingeben :

```
1 adsorpFoam -case TGA_Case
```

Da der in Kapitel 7 angeführte Validierungsfall jedoch rund 400000 Zellen hat und eine Berechnung mit nur einem Prozessorkern sehr lange dauern kann, ist folgendes Vorgehen zu empfehlen:

```
1 decomposePar
2 mpirun -np 8 adsorpFoam -parallel
3 reconstructPar
```

In der Datei `decomposeParDict` im `sample`-Verzeichnis wird eine Unterteilung der Rechendomains in 8 Teile definiert. Mit dem Befehl `decomposePar` wird die Rechendomains, in diesem Fall in 8 Teilgebiete zerlegt [OpenFOAM, 2014c]. Der Befehl `mpirun -np 8 adsorpFoam -parallel` startet gleichzeitig acht Prozesse, welche parallel jeweils ihren Teilbereich berechnen. Sobald die Kerne ihre Berechnung abgeschlossen haben, kann die Rechendomains mit `reconstructPar` wieder zusammengefügt werden und eine Auswertung vorgenommen werden.

6 Testfälle

6.1 Beschreibung der Geometrie des Testfall

Der hier gezeigte Rechengitter wurde mittels der OpenFOAM-Funktion `blockMesh` erstellt. Bei der Testgeometrie handelt es sich um ein Rohr mit einem rechteckigen Querschnitt. Es ist exakt 0.2 m hoch und 1.5 m lang. Der Testfall ist aufgrund unseres Anspruches an schnell erzielbare Rechenergebnisse zweidimensional ausgeführt so wird die Tiefe (0.01 m) der Geometrie nur durch eine Zelle definiert.

Er wurde nach folgenden Kriterien entworfen:

- beliebig hohe Auflösung durch leichte Veränderungen variierbar
- kein Auftreten von numerischen Artefakten resultierend aus zu komplexer Geometrie
- zweidimensional (2D) (durch `empty-patch` auf der Vorder- und Rückseite der Geometrie, siehe Kapitel 4.4.1) um eine schnellere Berechnung zu ermöglichen (nur eine Rechenzelle in z-Richtung), jedoch leicht dreidimensional (3D) erweiterbar.

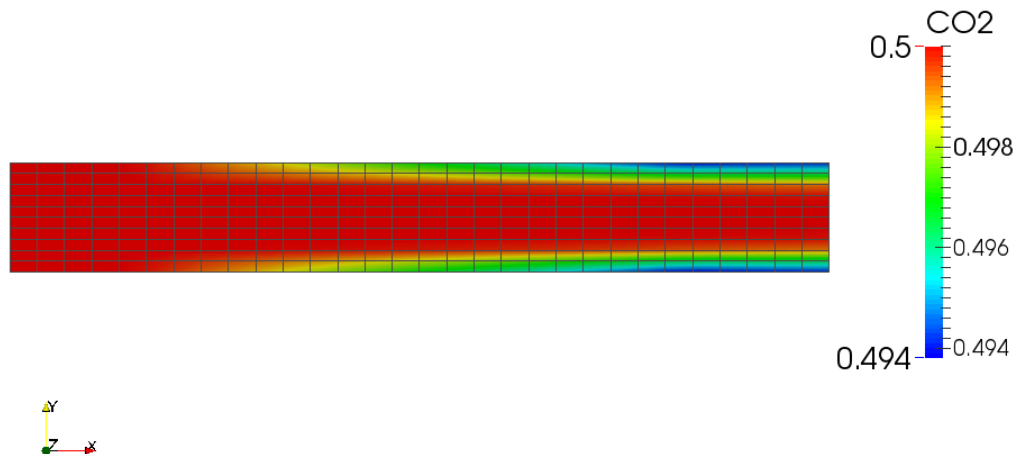


Abbildung 20: Rechengitter des Testfalles, im Hintergrund sieht man den CO_2 -Massenbruch w_{CO_2} [kg/kg] als Konturplot

In Abbildung 20 wird der CO_2 - Massenbruch nach 10 Sekunden tatsächlicher Strömungszeit in der Testgeometrie dargestellt. Die Strömung hat eine gemittelte Geschwindigkeit von 0.1 m/s am Einlass. Man kann in dem dargestellten Contourplot erkennen, dass an der Wand Haftbedingung herrscht, weil die Strömungsgeschwindigkeit in Wandnähe geringer ist, als in Inneren des Geometrie. Mit Formel 41 und den verwendeten Variablen ($A_Q = 0.002 \text{ m}^2$, $U = 0.42 \text{ m}$, $\rho_F \approx 0.994744 \text{ kg/m}^3$ und $\eta \approx 17.83E - 6 \text{ Pas}$) wurde eine Reynolds-Zahl $Re \approx 100$ ermittelt und die betrachtete Strömung als laminar bestimmt. In Abbildung 21 ist ein Konturplot des Geschwindigkeitsfeldes dargestellt.

$$Re_{Einlass} = \frac{\rho_F \cdot d_h \cdot u}{\eta} = \frac{\rho_F \cdot 4 \cdot A_Q \cdot u}{\eta \cdot U} \quad (41)$$

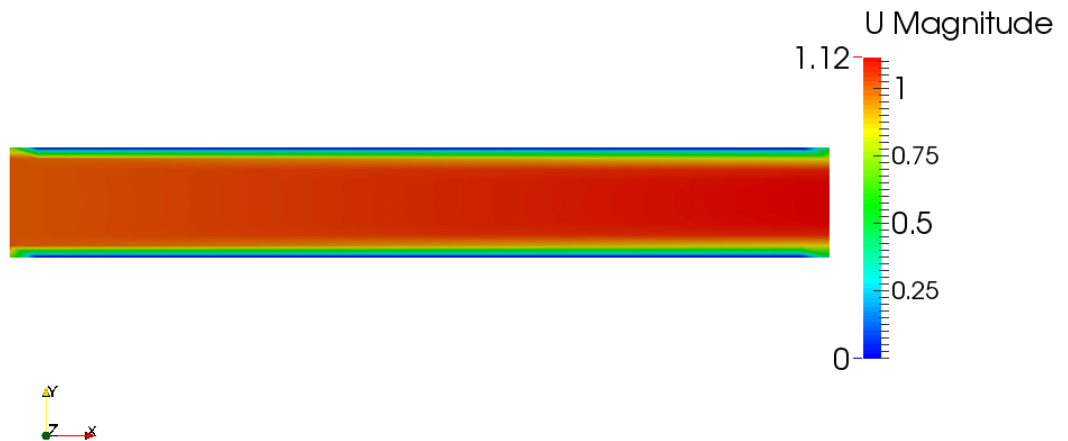


Abbildung 21: Konturplot Geschwindigkeitsfeld U_{mag} [m/s] im Testfall

Der in Abbildung 22 gezeigte Testfall hat einen Einlass (inlet), welcher in blau hinterlegt ist, einen Auslass (outlet), welcher in orange hinterlegt ist, sowie auf der Unter- und Oberseite der Geometrie eine Wand (adsorptwall), welche aufgeprägten adsorbierenden Eigenschaften hat. Um numerische Instabilitäten zu vermeiden ist die Adsorbensoberfläche nicht über die gesamte Länge der Geometrie definiert. In Abbildung 22 ist der Einlauf- und Auslaufbereich grün und der Sorptionsbereich rot dargestellt.

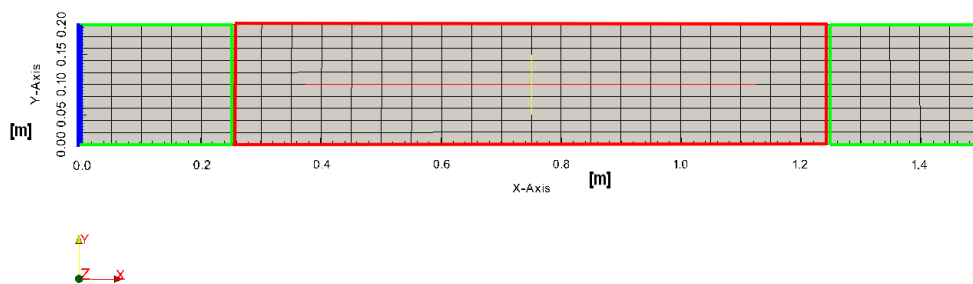


Abbildung 22: Darstellung in [m], Einlauf- Auslauf- und Adsorptionsbereich

6.2 Testfall - Ermittlung Feinheit des Rechengitters

Da der entwickelte Solver `adsorpFoam`, der im Validierungsfall vorliegenden laminaren Strömung bei konvektivem und diffusivem Wärme- und Stoffübergang vertrauenswürdig sein muss, ist es von Vorteil zu wissen, wie fein das Rechengitter sein muss, um gute Ergebnisse zu erzielen. Es ist notwendig, eine Zellenanzahl pro Längeneinheit angeben zu können. Um diese Zellenzahl pro Längeneinheit ermitteln zu können, wurden mehrere Rechenfälle aufgestellt, in welchen die Zellenanzahl in y -Richtung variiert wurde. In allen betrachteten Rechenfälle wurde nur die Zellenzahl variiert, sonstige Parameter blieben unangetastet.

6.2.1 Wahl von repräsentativen Werten

Die Wahl von aussagekräftigen repräsentativen Werten ist für den vorgenommenen Vergleich zwischen den Rechenfällen wichtig. Als charakteristische Größe wurde der CO_2 - Massenbruch $w_{CO_2}[kg/kg]$, gewählt. Der CO_2 -Massenbruch wurde aufgrund seines dimensionslosen Charakters $[kg/kg]$ und wegen der Bedeutung des CO_2 , als Adsorptiv im betrachteten Prozess, gewählt.

Die Ermittlung einer günstigen Zellauflösung normal zur Strömungsrichtung (y -Richtung) wurde wie folgt vorgenommen: Es wurde ein optimaler Rechenfall $RF8$ mit 100 Zellen in y -Richtung definiert. Mit Rücksichtnahme auf eine möglichst kurze Berechnungszeitdauer wurde keine höhere Auflösung als 100 Zellen in y -Richtung betrachtet. Die betrachteten Rechenfälle $RF1 - RF7$ wurden mit dem Rechenfall $RF8$ mit Hilfe statistischer Methoden verglichen. Als aussagekräftige statistische Methoden, um einen zielführende Zellauflösung zu ermitteln wurden das Bestimmtheitsmaß R^2 , die mittlere absolute Abweichung e , die standardisierte absolute Abweichung e/σ , die maximale Abweichung x_{max} und die minimale Abweichung x_{min} gewählt. Die Zellenanzahl der Rechenfälle $RF1$ bis $RF8$ wurden in Tabelle 1 angeführt.

Rechenfall	$RF1$	$RF2$	$RF3$	$RF4$	$RF5$	$RF6$	$RF7$	$RF8$
Anzahl Zellen	10	20	30	40	50	60	70	100

Tabelle 1: Übersicht über Zellenanzahl der Rechenfälle normal zur Strömungsrichtung (in y -Richtung)

Entlang einer gedachten Linie durch die Geometrie wurden Messwerte mit dem `sample`-Werkzeug von `OpenFOAM` genommen. Die Messlinie wurde in der Mitte der Rechendomain bei $x = 0.75$ definiert (siehe Abbildung 23). Um eine Verfälschung der Werte durch ein Interpolationsschema zu vermeiden, wurde jeweils der Wert aus dem Zentrum der Zelle verwendet. Folglich wurden beim Rechenfall $RF8$ 100 Messwerte ermittelt und beispielsweise wurde bei Rechenfall $RF4$ mit 40 Zellen normal zur Strömungsrichtung 40 Messwerte ermittelt (vergleiche mit Tabelle 1).

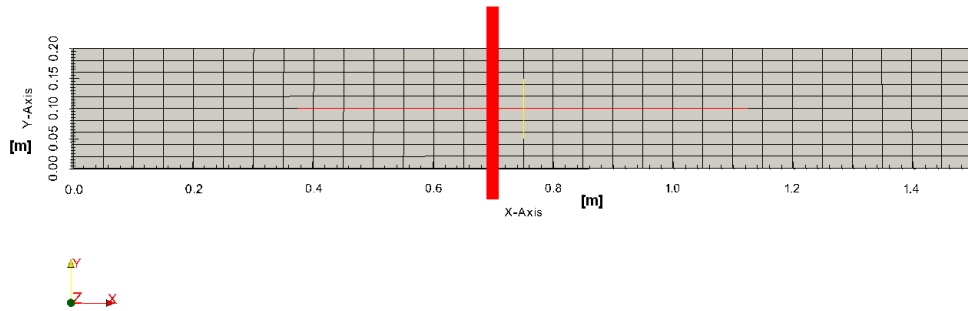


Abbildung 23: Messlinie bei $x = 0.75$ m gemessen mit *sample*-Werkzeug

Zunächst wurde durch die Messwerte des Rechenfalles RF8 eine Funktion 4. Ordnung $y_{RF8}(x)$ mittels der EXCEL-Funktion TRENDLINE bestimmt. Diese Funktion 4. Ordnung ($y_{RF8}(x) = ax_{RF8}^4 + bx_{RF8}^3 + cx_{RF8}^2 + dx_{RF8} + e$) lieferte die Parameter a, b, c, d und e (siehe Abbildung 24).

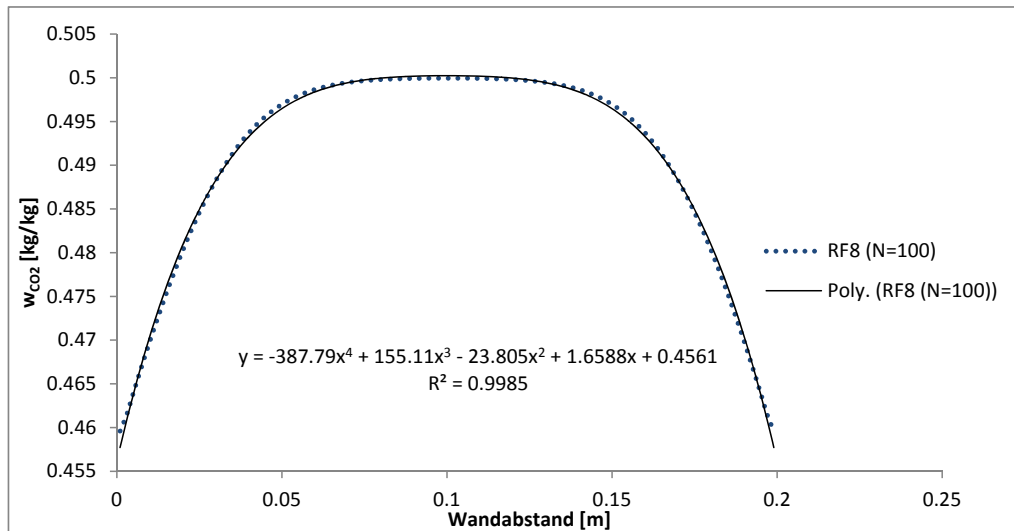


Abbildung 24: TRENDLINE durch den CO_2 -Massenbruch von Rechenfall RF8 mit Funktion und Bestimmtheitsmaß R^2 dargestellt über den Abstand von der Wand

Parameter	Wert
a	-387.79
b	155.11
c	-23.805
d	1.6588
e	0.4561

Tabelle 2: Ermittelte Parameter aus Funktion TRENDLINE

Mit den ermittelten Parametern und mit den Werten y_{RFi} und x_{RFi} der Rechenfälle $RF1 - RF7$ wurde der Prädiktor $\hat{y}_{RFi}(x) = ax_{RFi}^4 + bx_{RFi}^3 + cx_{RFi}^2 + dx_{RFi} + e$ für den betrachteten Rechenfall RFi ermittelt, mit Formel 42 wurde der Mittelwert \bar{y}_{RFi} über alle y_{RFi} berechnet.

$$\bar{y}_{RFi} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n y_{RFi} \quad (42)$$

Durch den ermittelten Prädiktorwert $\hat{y}_{RFi}(x)$ wurde mit Formel 43 die Streuung des Residuums SSE berechnet.

$$SSE = \sum_{i=1}^n (y_{RFi} - \hat{y}_{RFi})^2 \quad (43)$$

Mit Formel 44 wurde SST , die Streuung der gesamten Daten um den Mittelwert \bar{y}_i berechnet.

$$SST = \sum_{i=1}^n (y_{RFi} - \bar{y}_{RFi})^2 \quad (44)$$

Über die Formel 45 wurde das Bestimmtheitsmaß R^2 berechnet, dass im Intervall $0 \leq R^2 \leq 1$ definiert ist.

$$R^2 = 1 - \frac{SSE}{SST} \quad (45)$$

Liegen alle Daten auf der Modellvorhersage (daher $SSE = 0$) so ist $R^2 = 1$. Liefert das Modell keine Verbesserung gegenüber dem Mittelwert \bar{y} so ist $R^2 = 0$.

Die mittlere absolute Abweichung e wurde mit Formel 46 ausgedrückt.

$$e = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \sqrt{(y_{RFi} - \hat{y}_{RFi})^2} \quad (46)$$

Die standardisierte absolute Abweichung e/σ wurde durch σ der Standardabweichung der Messwerte (Formel 47) formuliert. Die standardisierte absolute Abweichung ist ein gutes Maß, um die absoluten Abweichungen zwischen Verteilungen mit unterschiedlicher Anzahl an Stichproben vergleichen zu können [Kozek, 2013].

$$\sigma = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (y_{RFi} - \bar{y}_{RFi})^2} \quad (47)$$

Die maximale Abweichung x_{max} wurde mit Formel 48 und die minimale Abweichung x_{min} mit Formel 49 berechnet.

$$x_{max} = \max \left[\sqrt{(y_{RFi} - \hat{y}_{RFi})^2} \right] \quad (48)$$

$$x_{min} = \min \left[\sqrt{(y_{RFi} - \hat{y}_{RFi})^2} \right] \quad (49)$$

Die ermittelten Ergebnisse sind in Tabelle 3 zusammengefasst.

Rechenfall	N	R^2	e	e/σ	x_{max} [kg/kg]	x_{min} [kg/kg]
1	10	0.9500	$2.40 \cdot 10^{-4}$	$2.50 \cdot 10^{-2}$	$3.81 \cdot 10^{-3}$	$5.48 \cdot 10^{-4}$
2	20	0.9913	$2.36 \cdot 10^{-4}$	$2.50 \cdot 10^{-2}$	$2.45 \cdot 10^{-3}$	$5.03 \cdot 10^{-5}$
3	30	0.9954	$1.97 \cdot 10^{-4}$	$1.68 \cdot 10^{-2}$	$2.12 \cdot 10^{-3}$	$8.11 \cdot 10^{-6}$
4	40	0.9968	$1.68 \cdot 10^{-4}$	$1.42 \cdot 10^{-2}$	$1.96 \cdot 10^{-3}$	$1.75 \cdot 10^{-5}$
5	50	0.9975	$1.40 \cdot 10^{-4}$	$1.18 \cdot 10^{-2}$	$1.89 \cdot 10^{-3}$	$3.35 \cdot 10^{-5}$
6	60	0.9979	$1.14 \cdot 10^{-4}$	$9.62 \cdot 10^{-2}$	$1.86 \cdot 10^{-3}$	$3.34 \cdot 10^{-7}$
7	70	0.9981	$8.92 \cdot 10^{-5}$	$7.50 \cdot 10^{-3}$	$1.86 \cdot 10^{-3}$	$1.21 \cdot 10^{-5}$
8	100	1.0000	$2.18 \cdot 10^{-7}$	$1.83 \cdot 10^{-5}$	$1.85 \cdot 10^{-3}$	$7.97 \cdot 10^{-4}$

Tabelle 3: Übersicht Ergebnisse der Rechengitteroptimierung normal zur Strömungsrichtung (y -Richtung)

6.2.2 Diskussion der Ergebnisse

Es konnte beobachtet werden, dass mit größer werdender Zellenanzahl eine bessere Annäherung der Rechenfälle $RF1 - RF7$ an $RF8$ erreicht wurde. Die Werte aus Tabelle 3 wurden in den folgenden Abbildungen dargestellt. In Abbildung 25 kann man erkennen, dass die Rechenfälle mit größerer Zellenanzahl ein ähnliches Bestimmtheitsmaß R^2 wie der Rechenfall $RF8$ aufweisen. Man kann erkennen, dass ab einem Wert von 40 Zellen keine wesentliche Verbesserung mehr erreicht wurde. In Abbildung 26 wurde die absolute Abweichung und die standardisierte absolute Abweichung über der Zellenanzahl dargestellt. Es konnte keine Erreichung von konstanten Werten beobachtet werden, da die Streuung um den Prädiktor \hat{y}_{RFi} bei einer größeren Anzahl an Messwerten geringer wurde. Desto mehr Zellen betrachtet werden, desto geringer wurde die Streuung. Folglich kann die Streuung nicht als repräsentatives statistisches Mittel zur Definition einer Anzahl von Zellen pro Längeneinheit verwendet werden.

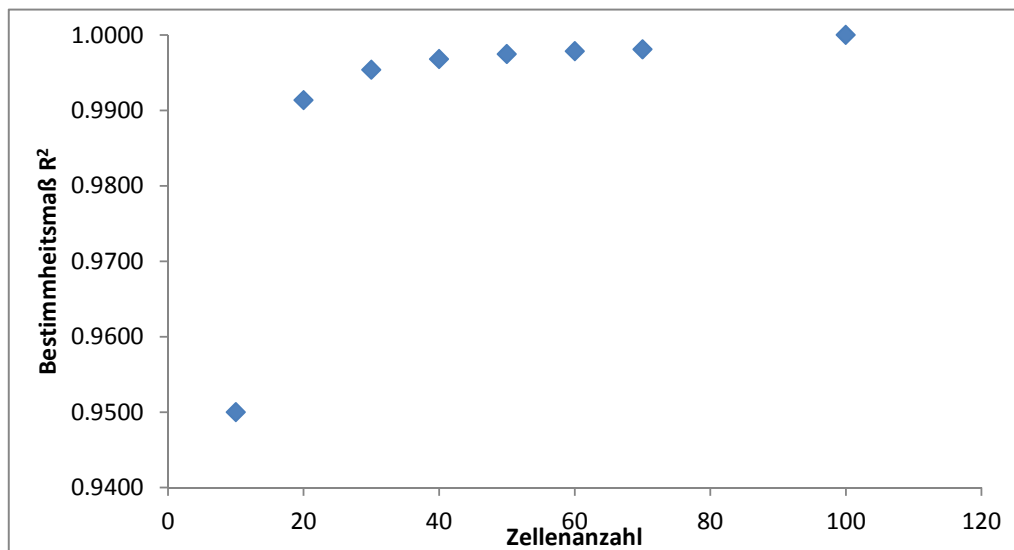


Abbildung 25: Darstellung des Bestimmtheitsmaß R^2 über Zellenanzahl

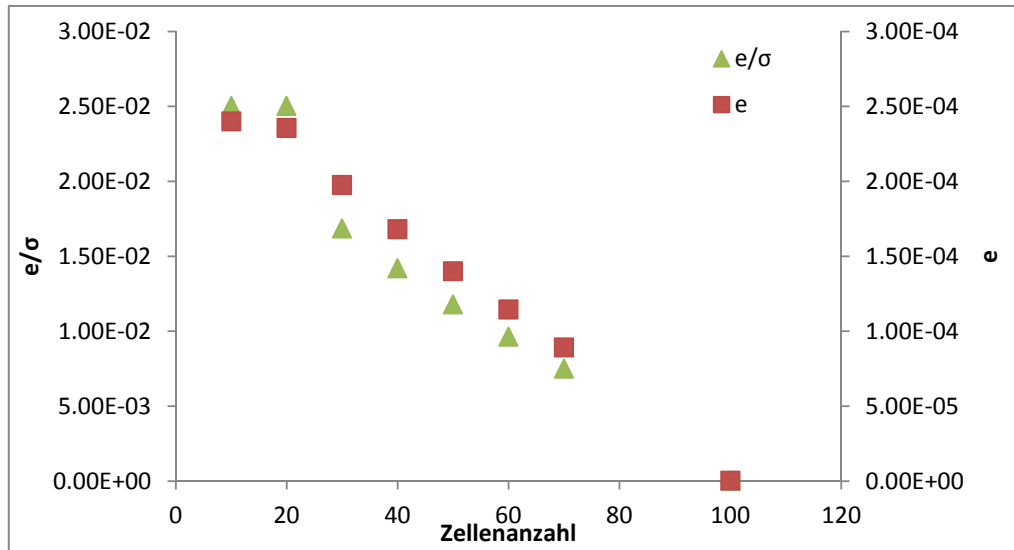


Abbildung 26: Darstellung der mittlere absolute Abweichung e und der standardisierte absolute Abweichung e/σ über Zellenanzahl

Die minimale und maximale Abweichung zeigt in Abbildung 27 einen ähnlichen Trend wie das Bestimmtheitsmaß R^2 . Ab einer Zellzahl von 50 konnte keine starke Änderung der maximalen Abweichung mehr verzeichnet werden. Es wurde vermutet, dass dieser ähnliche Trend auf der Ähnlichkeit der beiden verwendeten Formeln beruht (vergleiche mit Formel 43 und Formel 48).

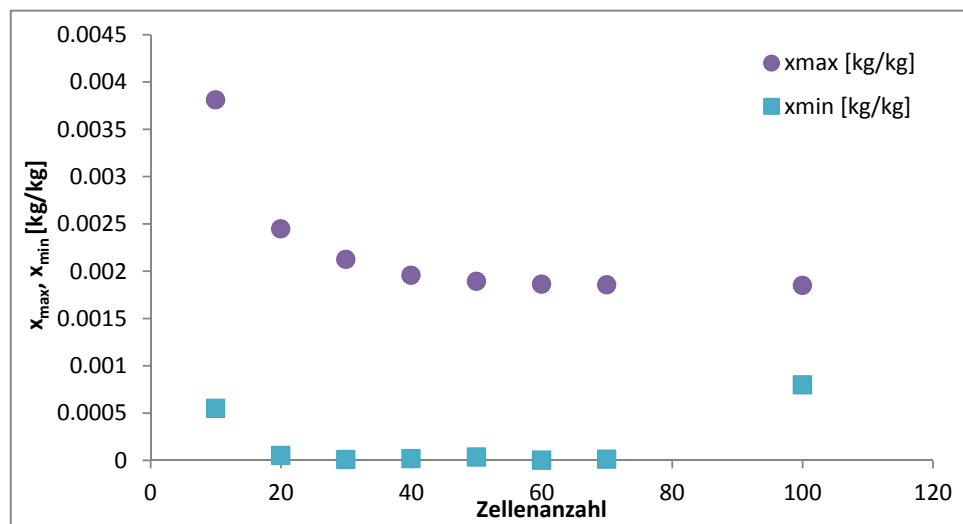


Abbildung 27: Darstellung der minimalen und maximalen Abweichung über Zellenanzahl

Sowohl anhand des Bestimmtheitsmaßes R^2 als auch anhand der maximalen Abweichung x_{max} wurde ermittelt, dass ab einer Zellenanzahl von 50 ähnlich gute Ergebnisse wie bei einer Zellenanzahl von 100 erreicht wurden. Die Höhe der Rechendomains (Ausbreitung in y-Richtung) wurde mit 0.2 m angegeben (siehe Kapitel 6.1). Es wurde geschlussfolgert, dass eine günstige Zelle eine Länge

von rund $\frac{0.2}{50} = 0.004 \text{ m}$ aufweisen sollte.

Die bestimmte günstige Zellenlänge gilt jedoch nur für das untersuchte Adsorptionsmodell, welches in Kapitel 7.3 und 7.4 anhand des Henry-Modells und des kinetischen Modells zweiter Ordnung, hergeleitet und beschrieben wurden. Das verwendete kinetische Modell nutzt in der angewendeten Form die Partialdruckdifferenz, welche als Triebkraft für den Adsorptionsprozess. Die Partialdruckdifferenz wird aus dem Partialdruck in der Zelle vor der adsorbierenden Wand (adsorptwall) und der aktuell adsorbierten Masse im Adsorbens (in der adsorptwall) berechnet (vergleiche mit Abbildung 28).

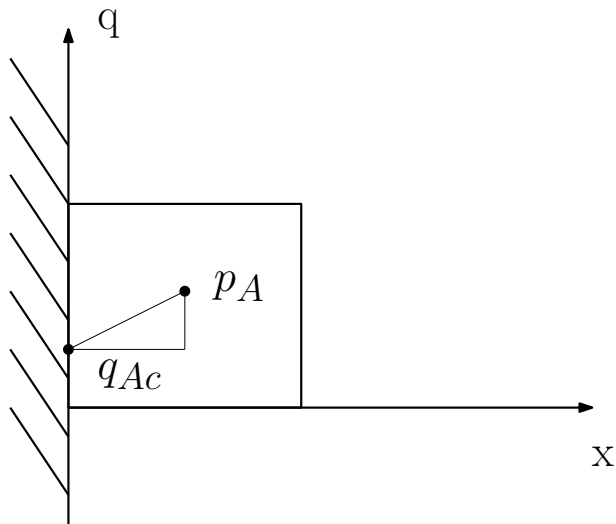


Abbildung 28: Darstellung zur Erklärung der Triebkraftermittlung für die Adsorptionskinetik

Dieser kinetische Modellansatz führt dazu, dass die Kurven die den CO_2 -Massenbruch darstellen, makroskopisch betrachtet sich sehr ähneln, sobald eine minimale Auflösung durch Zellen (ab circa 20 Zellen in y-Richtung) erreicht ist. In Abbildung 29 ist der, von der Rechengitteroptimierung in y-Richtung bekannte, makroskopisch betrachtete Verlauf des CO_2 - Massenbruches einiger repräsentativer Fälle dargestellt. Die makroskopische Ähnlichkeit der Kurven ist deutlich zu sehen, jedoch zeigt die Grenzauflösung der Kurven deutliche Abweichungen (siehe Abbildung 30). Dieser kritische Randbereich ist für die Adsorptionskinetik von großer Bedeutung.

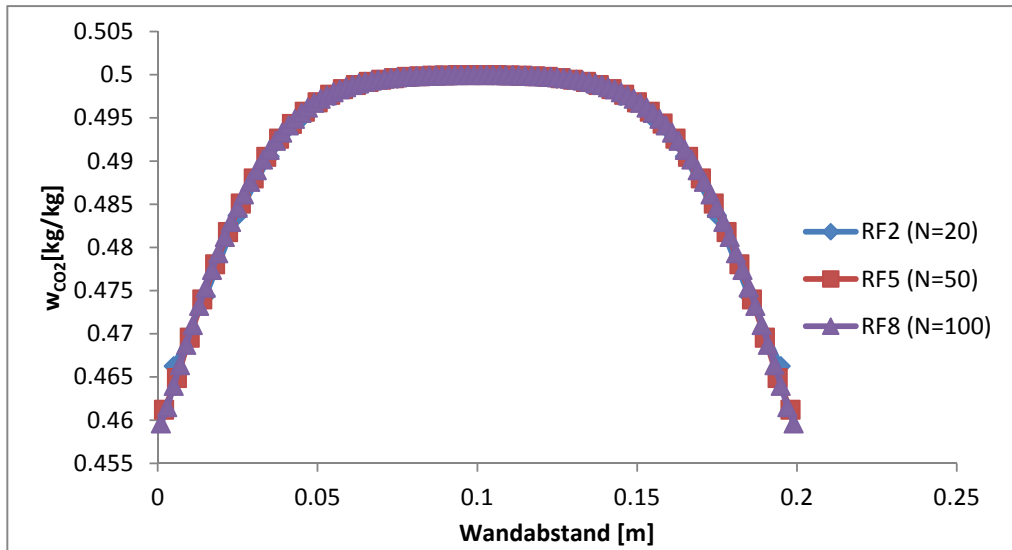


Abbildung 29: Makroskopische Betrachtung Verlauf des CO_2 -Massenbruches

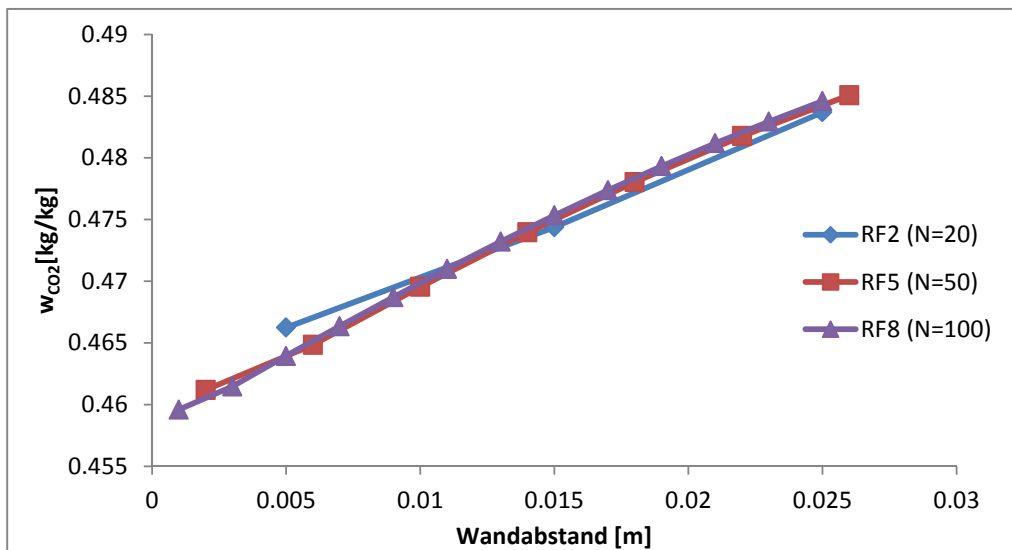


Abbildung 30: Betrachtung Verlauf des CO_2 -Massenbruches in Wandnähe

In Abbildung 30 wird gezeigt, dass jeweils die letzten gemessenen Werte vor der Wand nicht die gleiche y-Position haben. Das bedeutet, dass ein Vergleich zwischen den Kurven von Rechenfällen mit unterschiedlicher Zellenanzahl, wie er im Rahmen dieses Testfalles vorgenommen wurde, nur bedingt möglich ist. Es konnte nur eine näherungsweise richtige statistische Aussage bezüglich der Ähnlichkeit der Kurven untereinander getroffen werden. Die daraus gewonnenen Informationen sind nur für das jeweilige verwendete Modell und Geometrie gültig.

Als Lösungsansatz für diese Problemstellung wurde darüber nachgedacht, für alle Rechenfälle RF_i die gleiche Anzahl an Messwerten zu verwenden um einen aussagekräftigeren Vergleich im kritischen Wandbereich zu erhalten. Diese Idee wurde jedoch verworfen, da die begrenzte Anzahl von

Messwerten aus den Zentren der Zellen nur einen Vergleich von interpolierten Werten zulässt. Diese interpolierten Werte würden die Aussagekraft des Ergebnisses wieder verfälschen. Eine Lösung für diese Problemstellung wurde in Rahmen dieser Arbeit nicht gefunden und kann für künftige Arbeiten als Anknüpfungspunkt dienen.

Ein weiterer wichtiger Aspekt wird nun betrachtet. Der die hiervorliegenden Implementierung des Solver `adsorpFoam` verwendet eine variable Zeitschrittweite, auf Basis der Courant-Zahl automatisch angepasst wird. Es wäre auch eine Berechnung mit konstanter Zeitschrittweite einstellbar, jedoch würde das die Berechnungsdauer erheblich verlängern. Die Courant-Zahl, auch Courant-Friedrichs-Lewy-Zahl genannt, ist eine dimensionslose Kennzahl, welche in CFD Berechnungen eingesetzt wird. Sie stellt den Zusammenhang zwischen Δx (charakteristische Zellenlänge), Δt (Zeitschrittweite) und u (Strömungsgeschwindigkeit) dar (siehe Gleichung 50). Ab einer Courant-Zahl von 1 kann der Lösungsvorgang einer Simulation instabil werden, aufgrund dieser Tatsache wurde eine Courant-Zahl von 0.5 im Rahmen der ausgeführten Berechnungen gewählt.

$$C = \frac{u \cdot \Delta t}{\Delta x} \quad (50)$$

Bei Erstellung eines Rechenfalles wird eine maximale Courant-Zahl definiert. Da die Strömungsgeschwindigkeit u und die Zellengröße Δx in den Rechenfällen mit stationärer Strömung konstant sind, muss für eine variable Courant-Zahl die adaptive Zeitschrittweite Δt variiert werden. Für instationäre Rechenfälle, in denen u , die Strömungsgeschwindigkeit, eine Variable darstellt, muss die Zeitschrittweite Δt zum Erreichen eines konvergenten Zustandes dem jeweiligen Iterationsschritt angepasst werden. Der Vorteil liegt darin, dass im Rahmen der Berechnung der Courant-Zahl eine maximale Zeitschrittweite gewählt wird und die gesamte Berechnungszeit kurz gehalten wird.

Zur Durchführung einer abschließenden Bewertung wäre eine Analyse des Einflusses unterschiedlicher Zeitschrittweiten aus das Rechenergebnis erforderlich. Die hier vorgenommene Variierung von Δx führte automatisch zu einer Veränderung der Zeitschrittweite Δt durch den Solver. Da im Rahmen dieser Rechengitteroptimierung eine Reduktion der Zellgröße Δx vorgenommen wurde, wurde aufgrund der konstanten Courant-Zahl auch die Zeitschrittweite Δt verringert. Eine Variation mit zwei Variablen ist bei dieser insgesamt geringen Anzahl von Rechenfällen nicht so aussagekräftig genug. Für weitere Arbeiten wäre es sicherlich interessant, für eine repräsentative Geometrie den Zusammenhang zwischen der Zellengröße Δx , der Zeitschrittweite Δt und der Courant-Zahl im Zusammenhang mit einer Optimierung der Berechnung zu analysieren.

Man kommt zu dem Schluss, dass die bestimmte Zellenkennzahl sowohl in in y-Richtung, nur bedingt konkrete Aussagen über die ideale Auflösung an Zellen pro Längeneinheit zulässt. Die ermittelten Werte sind sicherlich ein Anhaltspunkt für weitere Simulationen, sollten jedoch stets kritisch hinterfragt werden.

6.3 Testfall - Adsorption in einer geschlossenen Box

Bei der Testgeometrie handelt es sich um eine geschlossene, adiabate Geometrie. Es wurde die Geometrie des Testfalles aus Kapitel 6.1 übernommen, jedoch statt des Ein- und Auslasses wurden Wandrandbedingungen definiert. Die geschlossene Box ist gefüllt mit einem Gasgemisch mit dem Massenbruch $\omega_{CO_2} = 0.5$ und $\omega_{N_2} = 0.5$ bei einer Temperatur von 298 K und einem Druck von 100000 Pa . Eine komplett geschlossene, adiabate Geometrie, wie sie hier angenommen wird, hat in der Praxis kaum eine Bedeutung, kann jedoch gut die Funktionstüchtigkeit und die Stabilität von `adsorpFoam` unter Beweis stellen.

In diesem Testfall ist es das Ziel zu beobachten, ob zwischen Druck, Temperatur und adsorbiertem CO_2 physikalisch sinnvolle Zusammenhänge erreicht werden können. Der Adsorptionsvorgang wurde mit den bereits vorgestellten Modellen in einer geschlossenen Box über einen Zeitraum von 1500 Sekunden simuliert.

6.3.1 Diskussion der Ergebnisse

In Abbildung 31 kann man erkennen, dass sich im Zeitverlauf eine Annäherung der bereits adsorbierten Masse q_{Ac} an die maximal adsorbierbare Masse im Gleichgewichtszustand q_{Eq} auf dem Adsorbens einstellt. Analog sinkt die Adsorptionsrate \dot{q}_{Rate} stark ab. Der Druck und die Temperatur in der Geometrie steigen aufgrund der freiwerdenden Adsorptionswärme und der fehlenden Wärmeableitung (siehe Abbildung 32).

Zu Beginn des Adsorptionsvorganges ist viel CO_2 vorhanden. Am Verlauf von \dot{q}_{Rate} und q_{Ac} in Abbildung 31 kann man erkennen, dass kurz nach Initialisierung der Simulation sofort eine große Menge CO_2 adsorbiert wird. Durch das starke Sinken des CO_2 Partialdrucks kommt es zu einem Druckabfall, durch welchen auch die Durchschnittstemperatur absinkt (siehe Abbildung 32).

Da nun bereits eine große Menge des CO_2 adsorbiert wurde, ist nun weitaus weniger CO_2 in der unmittelbaren Nähe der adsorbierenden Wand vorhanden. Das restliche in der Geometrie vorhandene CO_2 diffundiert nur langsam in Richtung des Adsorbens. Da die Diffusionswege weit sind, sinkt die Adsorptionsrate \dot{q}_{Rate} bis zur 100. Sekunden stark ab und verläuft ab der 500. Sekunden asymptotisch gegen Null. Die Triebkraft der Adsorption sinkt, weil der Partialdruck des Adsorptivs p_A sinkt und die bereits adsorbierte Masse auf dem Adsorbens q_{Ac} steigt. Der Verlauf der Kurve der bereits adsorbierten Masse am Adsorbens q_{Ac} flacht circa ab der 300. Sekunde ab. Es stellt sich ein Gleichgewicht am Adsorbens ein, da aufgrund des niedrigen CO_2 Partialdruckes im Adsorptiv die Triebkraft für eine weitere Adsorption fehlt (siehe Abbildung 31).

Die Senkung der Durchschnittstemperatur wird durch den Druckabfall ausgelöst. Die Erwärmung des Fluids durch die Adsorptionsenthalpie wird auf Basis von Wärmeübertragung durch Konvektion und Wärmeleitung vollzogen. Das weitere Steigen der Durchschnittstemperatur nach der 500. Sekunde ist erklärbar durch die freiwerdende Adsorptionswärme, die zunächst im vordefinierten Adsorbens gespeichert ist und nun langsam abgegeben wird. Durch die langsame Abgabe der im Adsorbens gespeicherten Wärme und der adiabaten Wände steigt die Durchschnittstemperatur und damit auch der Durchschnittsdruck in der Geometrie an (siehe Abbildung 32).

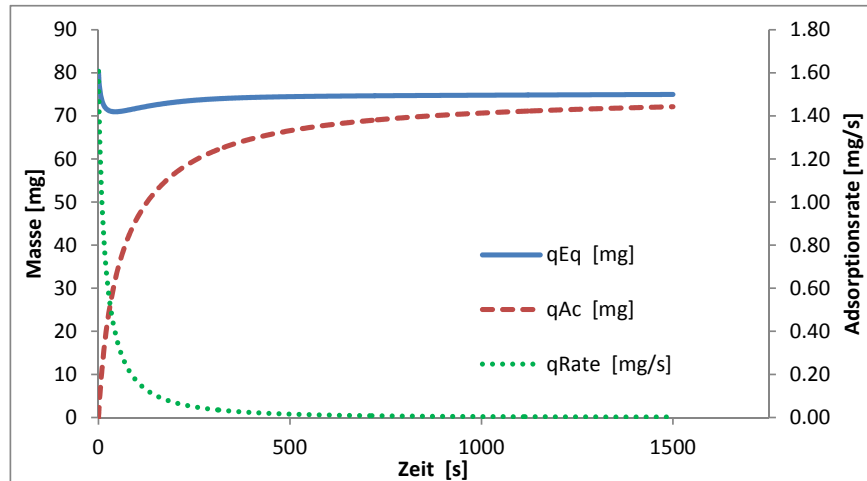


Abbildung 31: Im Gleichgewichtszustand am Adsorbens maximal adsorbierbare Masse q_{Eq} , die bereits adsorbierte Masse am Adsorbens q_{Ac} und Adsorptionsrate q_{Rate} im Testfall "geschlossene Box" dargestellt über die Zeit

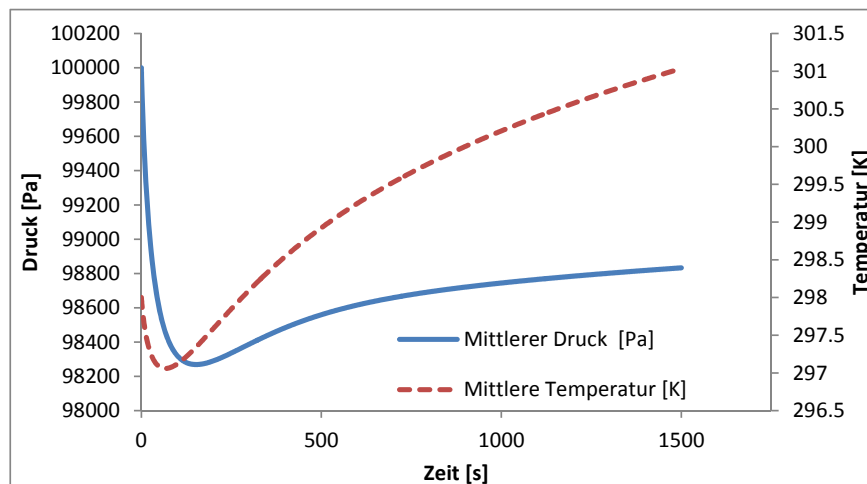


Abbildung 32: Durchschnittsdruck und Durchschnittstemperatur im Testfall "geschlossene Box" dargestellt über die Zeit

6.4 Testfall - Adsorption in offener Box mit geringer Strömungsgeschwindigkeit

Dieser Testfall betrachtet dieselbe Geometrie mit den selben Randbedingungen wie in Kapitel 6.1 (Ermittlung Feinheit des Rechengitters), jedoch wird in diesem Fall ein Langzeitversuch über 1500 Sekunden reale Strömungszeit unternommen. Der Volumenstrom von 0.1 m/s besteht wie bei dem Testfall aus Kapitel 6.1 aus einem Gasgemisch mit den Massenbrüchen $\omega_{CO_2} = 0.5$ und $\omega_{N_2} = 0.5$ bei einer Temperatur von 298 K bei einem Druck von 100000 Pa . Es wurde das Adsorptionsmodell des Validierungfalles angewendet und eine Adsorbenschicht von 1 mm Dicke definiert.

Die Betrachtung dieses Falles ist interessant, um Erkenntnisse im Umgang mit adsorpFoam in einer Rechendomäne mit Strömungen über lange Zeiträume für den Validierungsfall zu sammeln.

Dieser Testfall wurde entworfen um die Änderung von der im Gleichgewichtszustand am Adsorbens maximal adsorbierbare Masse q_{Eq} , der bereits adsorbierten Masse q_{Ac} , der Adsorptionsrate q_{Rate} , des Druck, der Temperatur über die Zeit zu betrachten und zu analysieren ob physikalisch sinnvolle Zusammenhänge festgestellt werden können.

Die ermittelten Informationen dienen als gute Ausgangsbasis für den Validierungsfall in Kapitel 7 dieser Arbeit.

6.4.1 Diskussion der Ergebnisse

In Abbildung 33 ist gezeigt, dass sich nach rund 1000 Sekunden eine Annäherung der bereits adsorbierten Masse q_{Ac} an die im Gleichgewichtszustand maximale adsorbierbare Masse q_{Eq} einstellt. Analog sinkt die Adsorptionsrate \dot{q}_{Rate} ab, da die Triebkraft aufgrund der bereits adsorbierten Masse q_{Ac} abnimmt. Man kann in Abbildung 33 erkennen, dass, im Vergleich zu dem vorher betrachteten Testfall 6.3, die Kurve der im Gleichgewichtszustand maximal adsorbierbaren Masse q_{Eq} zunächst stark abfällt, da in den ersten Sekunden so viel CO_2 adsorbiert wird jedoch dann wieder auf den Ausgangswert ansteigt. Durch die starke Adsorption sinkt der CO_2 -Partialdruck und folglich sinkt auch die im Gleichgewichtszustand maximal adsorbierbare Masse, weil sie über den CO_2 -Partialdruck definiert ist. Ab circa der 50. Sekunde stellt sich wieder eine konstantes q_{Eq} ein, da durch den Volumenstrom wieder genug CO_2 eingebracht wurde.

Wie Abbildung 34 zeigt, steigt die Durchschnittstemperatur aufgrund der Reaktionswärme zuerst an, ehe sie ab der 200. Sekunde abfällt. Das starke Ansteigen der Durchschnittstemperatur resultiert aus der plötzlich freiwerdenden Adsorptionswärme, welche aufgrund der hohen Adsorptionsrate in den ersten Sekunden hervorgeht. Da jedoch die Durchschnittstemperatur betrachtet wird, kann der Hochpunkt der Temperaturkurve nicht zu dem gleichen Zeitpunkt wie der Hochpunkt der Adsorptionsrate verzeichnet werden. Nach diesem Temperaturhochpunkt fällt die Temperatur in der Geometrie ab. Dieses sanfte Abfallen lässt sich mit der gespeicherten Wärme im Adsorbens erklären, welche langsam abgegeben wird bis die Temperatur des Adsorbens der Fluidtemperatur entspricht ($T_{Ad} = T_F$).

Beim näheren Betrachten des Druckverlaufes (siehe Abbildung 35) sieht man, dass kleine, schnell abklingende Druckschwankungen in den ersten 0.2 Sekunden der Simulation ermittelt werden. Die Erklärung für ihr Auftreten kann durch die plötzliche Änderung von einem unbewegten zu einem bewegten Strömungsfeld durch die angesetzte Geschwindigkeit geliefert werden. Anders als bei dem vorherigen Fall 6.3 tritt hier keine große Beeinflussung des Druckes durch die Temperatur auf, da es sich um keine geschlossene Geometrie handelt und aufgrund der gesetzten Randbedingung der Druck am Ausgang der Rechendomäne abgegeben wird (siehe Abbildung 32).

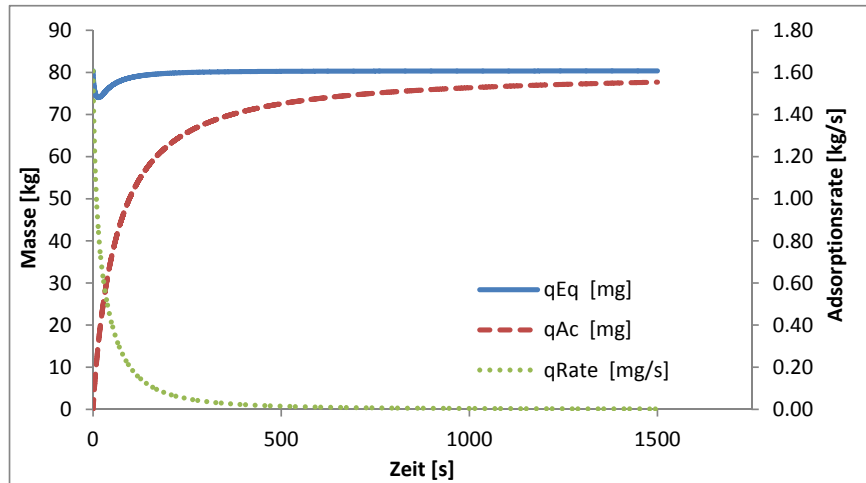


Abbildung 33: Im Gleichgewichtszustand am Adsorbens maximal adsorbierbare Masse q_{Eq} , die bereits adsorbierte Masse am Adsorbens q_{Ac} und Adsorptionsrate q_{Rate} im Testfall "offene Box" dargestellt über die Zeit

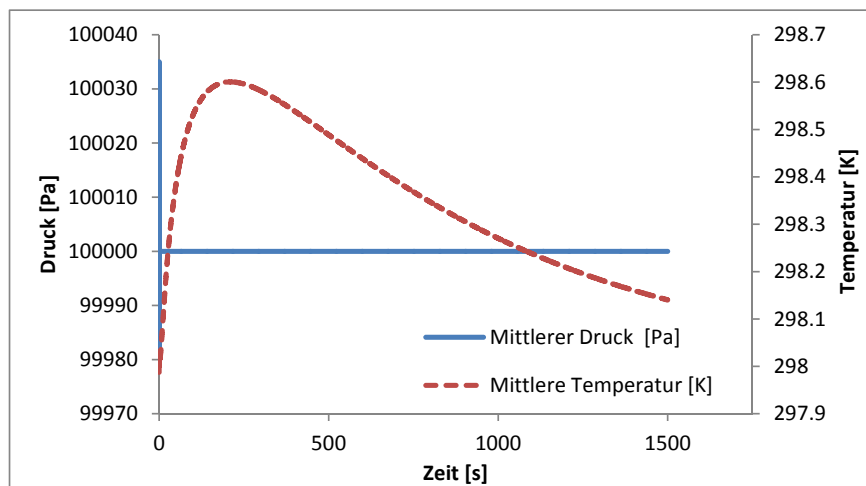


Abbildung 34: Durchschnittsdruck und Durchschnittstemperatur im Testfall "offene Box" dargestellt über die Zeit

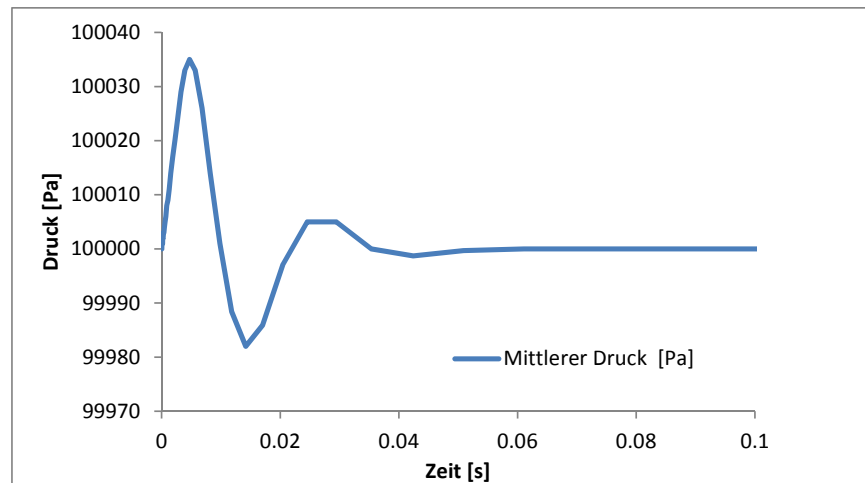


Abbildung 35: Schwankungen des Durchschnittsdrucks zu Beginn der Simulation im Testfall "offene Box" dargestellt über die Zeit

7 Validierung

7.1 Motivation

Die numerische Berechnung von Strömungen ist eine sehr komplexe Angelegenheit. Den Ergebnissen einer Simulation liegen idealisierte physikalische oder chemische Modelle zugrunde. Die Ergebnisse können bestenfalls so gut wie das gewählte Modell sein. In der ersten Phase der Modellbildung müssen die notwendigen Kompromisse bezüglich der Geometrie und des Modells getroffen werden. Diese wirken sich eindeutig auf die Aussagekraft des Ergebnisses und den Rechenaufwand aus. Eine Lösung einer CFD-Simulation wird nie perfekt sein, da jede getroffene Vereinfachung mit einem Informationsverlust über das betrachtete Phänomen erkauft wird. Potentielle Fehlerquellen sind in der numerischen Simulation von Strömungen in große Zahl vorhanden. Beispielsweise kann das Rechengitter nicht ausreichend fein für den jeweiligen Fall gewählt sein oder das verwendete Modell kann nicht jede Einzelheit betrachten. Die Lösung einer CFD Simulation kann bestenfalls "gut genug" sein, um den jeweiligen Anforderungen zu genügen aber nicht die Realität 1:1 nachempfunden. Die Erstellung eines Solver ist mit noch größeren Herausforderungen verbunden. Daher ist ein Vergleich mit experimentellen Daten oder mit einem kommerziellen oder bereits validierten Simulationstool notwendig, um einen neuen Solver zu validieren und um somit die Vertrauenswürdigkeit für bestimmte Anwendungen absichern zu können. Da der Aufbau eines Vergleichsrechenfalles für den Adsorptionsprozess mit einem kommerziellen Solver zu komplex ist, wurde entschieden, eine Validierung anhand von experimentellen Daten vorzunehmen. Es ist das Ziel, mit Hilfe dieses Vergleiches abschätzen zu können, in wie weit dem Solver vertraut werden kann beziehungsweise wo weitere Verbesserungspotentiale sind.

7.2 Beschreibung Validierungsfall-Vergleich mit Ergebnissen der thermogravimetrischen Analyse

Die thermogravimetrische Analyse, kurz auch TGA genannt, ist ein technisches Hilfsmittel zu Untersuchung von physikalischen Vorgängen oder chemischen Reaktionen. Mit ihrer Hilfe kann die Masse bzw. die Massenänderung unter definierten Bedingungen in Abhängigkeit von Zeit oder Temperatur gemessen werden und lässt somit einen Schluss auf das physikalische bzw. chemische Verhalten des untersuchten Stoffes zu. Als vertiefende Literatur über thermogravimetrische Analyse empfiehlt der Autor [Laye *et al.*, 2002].

Die durchgeführten Versuchsreihen mit der TGA dienten einerseits zur Ermittlung eines Adsorptionsmodells und andererseits bot sich die Geometrie der Apparatur als guter Validierungsfall für `adsorpFoam` an. Im Rahmen dieser Arbeit wird eine Validierung anhand eines Vergleiches von experimentellen Daten mit Werten der Simulation von Strömung und Adsorptionsvorgang in einer thermogravimetrischen Analysewaage vorgenommen.

In diesem Abschnitt wird zunächst im Kapitel 7.2.1 wird das verwendete Adsorbens (Aktivkohle der Firma DONAU CHEMIE) vorgestellt und spezifiziert und im Kapitel 7.2.2 der Versuchsablauf beschrieben, mit dem die experimentellen Daten ermittelt wurden.

7.2.1 Beschreibung der verwendeten Aktivkohle

Für die Versuchsreihen wurde Aktivkohle der Firma DONAU CHEMIE mit der Bezeichnung DESOR-EX PI 50 K verwendet. Bei dem Produkt handelt es sich um zylindrisch geformte, katalytische

Aktivkohle auf Steinkohlebasis, welche laut dem Produktdatenblatt für die H_2S -Abscheidung optimiert wurde [DonauChemie, 2014]. Die Kenndaten aus dem Produktdatenblatt sind in Tabelle 4 angeführt.

Typische Eigenschaften:	Werte
Rütteldichte (kg/m^3)	500 ± 30
Wassergehalt (Gew.-%) (beim Abpacken)	<5
Iodadsorption (mg/g)	1000 ± 30
CCl_4 -Adsorption (Gew.-%)	ca. 60
Korndurchmesser (mm)	ca. 4
Härte (%)	>97
H_2S -Durchbruchskapazität (gH_2S/cm^3 Aktivkohle)	>0.12

Tabelle 4: Kenndaten Aktivkohle DESOREX PI 50 K aus [DonauChemie, 2014]

7.2.2 Beschreibung Versuchsablauf

Im Rahmen dieser Analyse wurde die thermogravimetrische Analysewaage STA 449 C JUPITER der Firma NETZSCH verwendet. Eine gemahlene Probe der Aktivkohle wurde in einem runden Probeniegel aus inertem Aluminiumoxid in einer etwa 1 mm hohen Schicht eingebracht. Der Probeniegel, hat einen Durchmesser von 6 mm und ist mit einem Probenhalter an eine analytische Waage angebracht, welche die Massenänderung aufzeichnet. Der Probenhalter befindet sich in einem temperatur-gesteuerten Ofen. Die Probe wurde bis zur Zieltemperatur mit einer konstanten Aufheizrate von 40 K/min erhitzt. Während des Aufheizens wurde der Probenraum zunächst mit inertem N_2 gespült, um eine Reaktion zu vermeiden. Als eine konstante Temperatur erreicht wurde, wurde auf reines CO_2 beziehungsweise auf ein CO_2/N_2 -Gemisch umgeschaltet. Die Massenzunahme und die Temperatur bei welcher die Gewichtsänderung stattgefunden hat, geben Aufschluss über das Adsorptionsverhalten der betrachtete Probe. Der Versuch wurde bei einem Druck von 100000 Pa durchgeführt.

Die Durchführung der Experimente der Versuchsreihe wurde wie folgt ausgeführt:

1. Mahlen der zylindrisch, geformten Aktivkohle mit einer Keramikmühle bis auf Korndurchmesser von 100-1000 μm .
2. Einwägen der gemahlene, frischen Probe in einen Probeniegel (circa 15-20 mg)
3. Probe in Probenhalter einsetzen
4. Spülen der TGA mit N_2 (Inertgas)
5. Aufheizen der Probe mit konstanter Temperaturrampe (40 K/min)
6. Halten der Zieltemperatur für einige Minuten
7. Umstellen des Gasstroms von Inertgas auf CO_2 oder CO_2 /Inertgas-Mischung
8. Beobachten der Massenzunahme durch Adsorption
9. Beendigung der Messung nach definierter Reaktionszeit
10. Abkühlen der Apparatur

Der Volumenstrom des Inertgases und des CO_2 wurde mit dem Thermische Massendurchflussregler RED-Y der Firma VÖGTLIN geregelt. Das Gerät ist auf N_2 genormt. Es wurde ein Korrekturfaktor von 0.7 für die Verwendung mit CO_2 angegeben. Diese Korrektur des Volumenstromes wurde vorgenommen und die ermittelten Werte in Tabelle 5 aufgelistet.

Im Rahmen der thermogravimetrischen Analyse wurde eine Reihe von Versuchen EXP1 - EXP5 durchgeführt. Ein Überblick über die Daten der einzelnen Versuche kann Tabelle 5 entnommen werden.

Name	Aktivkohle	Aufheizrate	Temp.	CO_2	N_2	CO_2 -%
Einheit	[mg]	[K/min]	[°C]	[ml/min]	[ml/min]	-
EXP1	19.5	40	44.6	70	0	100
EXP2	19.3	40	65.8	70	0	100
EXP3	18.1	40	66.4	35	50	~40
EXP4	17.3	40	66.4	14	80	~20
EXP5	19.0	40	91.4	70	0	100

Tabelle 5: Übersicht über die thermogravimetrische Versuchsreihen

7.2.3 Ergebnisse der Versuchsreihen

Die Versuche wurden wie geplant durchgeführt. Die im thermodynamischen Gleichgewichtszustand maximal adsorbierbare Masse q_{Eq} wurden ausgewertet und in Tabelle 6 aufgelistet. Die adsorbierte Menge CO_2 wurde mittels der thermogravimetrischen Analysewaage gemessen und protokolliert.

Einheit	$q_{Eq}[kg]$	$q_{Eq}[mg]$
EXP1	$7.05 \cdot 10^{-7}$	0.705
EXP2	$4.96 \cdot 10^{-7}$	0.496
EXP3	$2.37 \cdot 10^{-7}$	0.237
EXP4	$1.02 \cdot 10^{-7}$	0.102
EXP5	$2.07 \cdot 10^{-7}$	0.207

Tabelle 6: Im Gleichgewichtszustand maximal adsorbierbare Masse q_{Eq} des Adsorbens

Aus Tabelle 5 ist ersichtlich, dass die Versuche EXP1, EXP2 und EXP5 bei dem CO_2 -Massenbruch $\omega_{CO_2} = 1$ durchgeführt, lediglich die Versuchstemperatur wurde variiert. Wenn man das ermittelte q_{Eq} aus Tabelle 9 über die Versuchstemperatur aufträgt, erhält man den Zusammenhang, der in Abbildung 36 dargestellt ist. Man kann erkennen, dass bei steigender Temperatur die im am Adsorbens maximal adsorbierbare Masse sinkt. Dieser Zusammenhang wurde bereit in Kapitel 2.4.3 erwähnt und wird hier nun bestätigt.

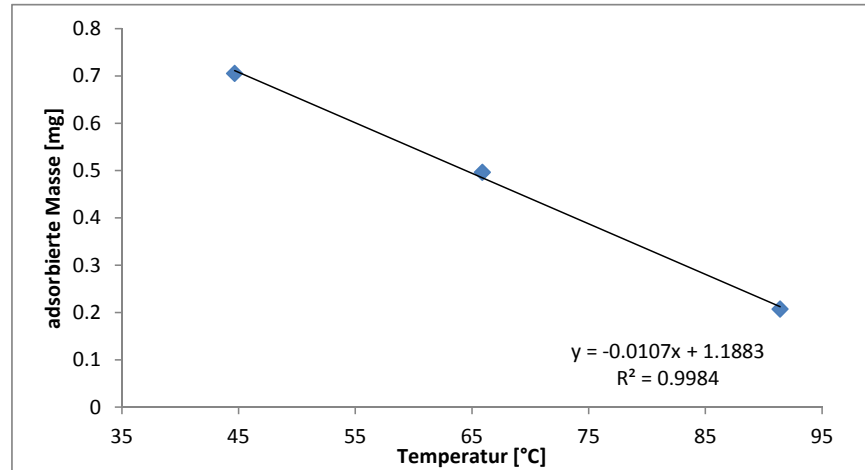


Abbildung 36: Im Gleichgewichtszustand am Adsorbens maximal adsorbierbare Masse q_{Eq} für CO_2 an Aktivkohle bei 100000 Pa und steigenden Temperaturen

7.3 Ermittlung der Adsorptionsisotherme für den Validierungsfall

Aus der ermittelten am Adsorbens maximal adsorbierbaren Masse q_{Eq} wurde ein Henry-Adsorptionsgleichgewichtsmodell nach [Bathen und Breitbach, 2001] erstellt. Für die Ermittlung der Adsorptionsisotherme wurden die Daten der Versuche EXP2, EXP3 und EXP4 ausgewertet die bei gleichen Temperaturen, aber unterschiedlichen Gaskonzentrationen gemessen wurde. Die gemessenen Volumenströme \dot{V}_{CO_2} und \dot{V}_{N_2} liegen in Normmilliliter pro Minute vor, aus den beiden Werten wurde der Volumenanteil φ_{CO_2} gebildet, der dem Stoffmengenanteil χ_{CO_2} unter der Annahme, dass es sich um ideale Gasen handelt, entspricht. Mit dem Gesetz von Dalton wurde der Partialdruck p_{CO_2} bei den Standardbedingungen errechnet (siehe Tabelle 7).

Versuch	\dot{V}_{CO_2} [ml/min]	\dot{V}_{N_2} [ml/min]	χ_{CO_2} [mol/mol]	p_{CO_2} [Pa]
EXP3	14	80	0.149	14893
EXP4	35	50	0.412	41176
EXP5	70	0	1	100000

Tabelle 7: Umrechnung Volumenstrom bei Normalbedingungen zu CO_2 - Partialdruck

Die im Gleichgewichtszustand am Adsorbens maximal adsorbierbare Masse q_{Eq} , welche mittels des TGA-Verfahrens ermittelt wurde, wurde in Tabelle 8 mittels der Bodenfläche des runden Probenziegels ($A = 0.00002826 \text{ m}^2$) pro Fläche q_{EqA} umgerechnet (vergleiche mit Abbildung 37). Dieser Schritt wurde vollzogen, da der Solver `adsorpFoam` den Stoff- und Massenübergänge über eine definierte Fläche simuliert. Um diesen Schritt durchführen zu dürfen wurde angenommen, dass die Oberfläche der Aktivkohle gewissermaßen als einheitliche Adsorbensoberfläche wirkt (siehe Abbildung 37).

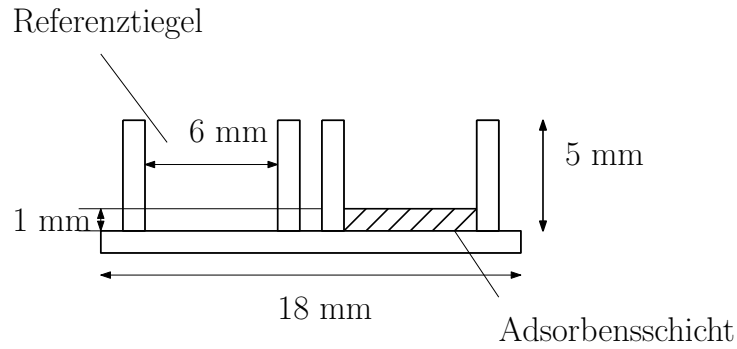


Abbildung 37: Querschnitt des Probenziegels und Probenhalters

Versuch	q_{Eq} [kg]	q_{EqA} [kg/m ²]
EXP2	$4.96 \cdot 10^{-7}$	0.0036
EXP3	$2.37 \cdot 10^{-7}$	0.0084
EXP4	$1.02 \cdot 10^{-7}$	0.0175

Tabelle 8: Im Gleichgewichtszustand maximal adsorbierbare Masse [kg] und [kg/m²] CO₂ an Aktivkohle

Aus den experimentellen Daten wurde ein streng monotoner Zusammenhang zwischen steigendem CO₂-Partialdruck und steigender adsorbierter Masse ermittelt (Messwerte in Abbildung 38 dargestellt). An die gemessenen Werte wurde ein Gleichgewichtsmodell angepasst. Das Gesetz von Henry beschreibt eine Änderung der adsorbierbaren Masse pro Fläche q_{EqA} über dem Partialdruck des Adsorptivs p_A , sein linearer Zusammenhang ist in Gleichung 51 formuliert. Über den bekannten Partialdruck, sowie die bekannte adsorbierbare Masse q_{EqA} pro Fläche wurde für EXP2, EXP3 und EXP4 jeweils der Henry-Koeffizient K_H bestimmt. Der gemittelte Henry-Koeffizient aus den drei Versuchsreihen wurde mit $K_H = 2.07E^{-07} \text{ s}^2/m$ ermittelt. Der ermittelte Koeffizient wurde in Gleichung 51 eingesetzt und das Ergebnis in Abbildung 38 dargestellt (vergleiche mit [Bathen und Breitbach, 2001] Kapitel 3).

$$q_{EqA} = K_H \cdot p_A \quad (51)$$

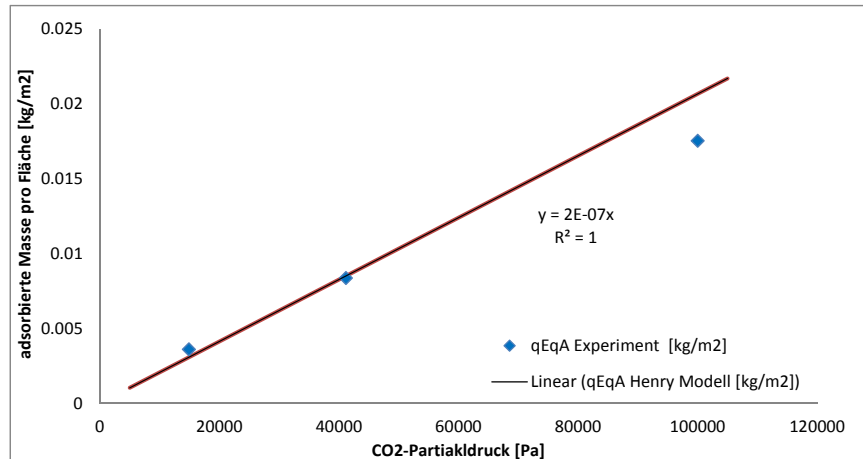


Abbildung 38: Gegenüberstellung der gemessenen Werte aus der thermogravimetrischen Analyse mit dem Henry-Modell für CO_2 an Aktivkohle bei 100000 Pa

7.3.1 Diskussion des Adsorptionsmodells

Die ermittelten Messwerte zeigen eine klare Beziehung zwischen dem steigendem CO_2 Partialdruck und der adsorbierbaren Masse pro Fläche q_{EqA} und eine gute Korrelation mit dem ermittelten Henry-Modell. Das verwendete Adsorptionsgleichgewichtsmodell nach Henry stellt nach Ansicht des Autors einen guten Ansatz für die Beschreibung der experimentellen Werte dar. Da nun jedoch keine Limitierung der Adsorptionsrate durch die maximal adsorbierbaren Masse am Adsorbens erfolgt, muss diese durch das kinetische Modell beschrieben werden.

Eine Abflachung des Verlaufs von q_{Eq} und q_{EqA} und ein Erreichen einer Massenkonstanz am Adsorbens konnte aus den experimentellen Werten nicht ermittelt werden. Diese Beobachtung wurde auf mehrere Gründe zurückgeführt. Messungen bei mehr als atmosphärischen Druck können mit dem verwendeten Modell NETZSCH STA 449 C JUPITER in der vorhandenen Konfiguration nicht durchgeführt werden. Bei höheren Drücken wäre es möglich, eine Massenkonstanz des Adsorbates zu beobachten. Bei der verwendeten Aktivkohle, deren Spezifikationen in Tabelle 4 aufgelistet wurden, handelt es sich um ein spezielle Material, welches für die selektive Abscheidung von H_2S imprägniert wurde. Das Ziel dieses Produktes ist eine selektive Abscheidung von H_2S . Die angewendete Imprägnierung kann eine Auswirkung auf CO_2 -Bindungsfähigkeit des Adsorbens haben. Bei unbehandelter Aktivkohle wurde bei ähnlich geringen CO_2 -Partialdrücken eine Massenkonstanz festgestellt [Zhao et al., 2011].

7.4 Ermittlung der Adsorptionskinetik für den Validierungsfall

Die Bildung eines geeigneten kinetischen Modells wurde nach [Plazinski et al., 2009] vorgenommen. Es wurden für eine Bestimmung des kinetischen Modells zweiter Ordnung die Messwerte des Versuchs EXP2 verwendet. Die Formel des kinetischen Modells zweiter Ordnung wurde in Gleichung 52 dargestellt.

$$\dot{q}_{Rate} = K_2(q_{EqA} - q_{AcA})^2 \quad (52)$$

Eine Ermittlung von K_2 , der Konstanten des Modells zweiter Ordnung, wurde nach [Plazinski et al., 2009] durchgeführt. Es wurde die Zeit t durch die adsorbierte Masse pro Fläche q_{AcA} dividiert, über die Zeit t aufgetragen und in Abbildung 39 dargestellt. Aus der Steigung der Funktion $\frac{t}{q_{AcA}}$ wurde die Konstante K_2 ermittelt. Da die Funktion $\frac{t}{q_{AcA}}$ oszillierte und ein klarer Zusammenhang zunächst nicht sichtbar war, wurde anhand des Verlaufes von q_{EqA} über die Zeit der gesuchte Teil der Wertemenge selektiert (siehe Abbildung 39). Der selektierte Wertebereich wurde mittels der EXCEL-Funktion TRENDLINE durch eine lineare Gleichung beschrieben. Wie man in Abbildung 39 an dem Bestimmtheitsmaß R_2 entnehmen kann, beschreibt die lineare Näherung den Verlauf der Messwerte in diesem Abschnitt sehr gut. Anhand der ausgegeben Parameter aus der EXCEL-Funktion TRENDLINE konnte über Gleichung 53 der Koeffizienten des kinetischen Modells zweiter Ordnung $K_2 = 2.487 \text{ m}^2/\text{kgs}$ ermittelt werden.

$$\frac{t}{q_{AcA}} = \frac{1}{K_2 q_{EqA}} + \frac{1}{q_{EqA}} \quad (53)$$

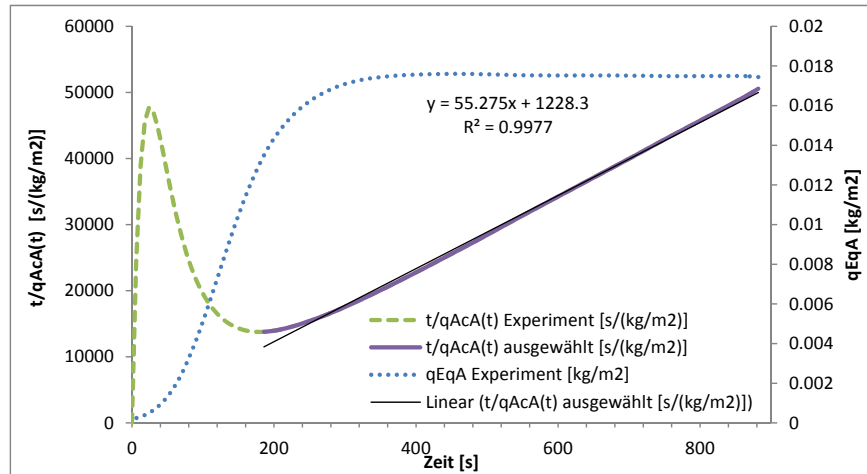


Abbildung 39: Ermittlung von K_2 nach [Plazinski et al., 2009] für die Bildung des kinetischen Modells zweiter Ordnung

Der ermittelte Koeffizient wurde in Gleichung 52 eingesetzt und die Funktion q_{EqA} , welche in Abbildung 40 dargestellt ist, wurde erhalten. In Abbildung 40 sieht man, dass eine gute Korrelation der experimentellen Werte und den Werten des Modells zweiter Ordnung besteht. Die Abweichung auf der x-Achse resultiert aus dem Totzeitverhalten der TGA und wird im Kapitel 7.4.1 betrachtet.

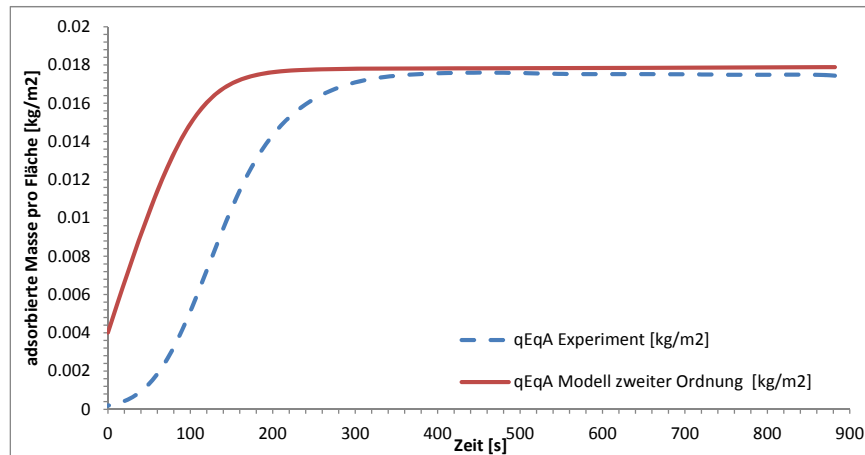


Abbildung 40: Gegenüberstellung der experimentellen Werte aus dem thermogravimetrischen Analyse- Versuch mit der Funktion des kinetischen Modells zweiter Ordnung

7.4.1 Diskussion des kinetischen Modells

In Abbildung 40 ist gezeigt, dass die modellierten Werten sehr gut mit den experimentellen Werten übereinstimmen. Die Abweichung von q_{EqA} aus Simulation und Modell beträgt rund 0.0001 kg/m^2 . Dieser Wert entspricht einer Abweichung des kinetischen Modells von 5.8% von den experimentellen Werten aus dem TGA-Versuch.

Die Zeitdifferenz auf der x-Achse lässt sich aus dem Totzeitverhalten des TGA-Systems erklären: zu Beginn des Experiments wird der Probenraum der TGA mit inertem N_2 geflutet. Danach wird auf das CO_2 , fallweise auf das CO_2 /Inertgas-Gemisch umgeschaltet. Das CO_2 benötigt eine gewisse Zeit, um vom Ventil der Gasflasche über den Ofen bis zu dem Probenhalter mit der Aktivkohle zu strömen. Auch verbreitern Diffusion und axiale Vermischung im Schlauch die Sprungantwort.

Ein Großteil der recherchierten Literatur verweist auf kinetische Modelle erster und zweiter Ordnung. Das angewendete Modell zweiter Ordnung ist in der Arbeit von Plazinski [Plazinski et al., 2009] diskutiert worden. In dieser Arbeit vergleicht er mehrere kinetische Modelle und kommt zu dem Schluss, dass es schwer ist, eine eindeutige Kinetik einem Adsorbens-Adsorptiv-System zuzuordnen. Die gemessenen Werte durch eine einfache mathematischen Funktion zu beschreiben, gewissermaßen ein Fitting der Messwerte an eine Funktion vorzunehmen, ist nach Plazinski eine gute Vorgangsweise für die Bildung eines kinetischen Modells. Es wurde hier ein Modell zweiter Ordnung gewählt, da laut Plazinski durch den Exponenten des Triebkraftterms eine Glättung des Messrauschens der experimentellen Daten erreicht wird und daher für die Modellierung der Adsorptionskinetik aus experimentellen Daten empfohlen werden kann. In [Azizian, 2004] wurde geschlussfolgert, dass ein Modell erster Ordnung besser für die Beschreibung von Systeme mit einer hohen Eingangskonzentration des Adsorptivs ist und dass ein Modell zweiter Ordnung besser Prozesse beschreiben kann, die knapp am Gleichgewichtszustand liegen. In dem betrachteten Validierungsfall wurde jedoch ein Adsorptiv mit einer hohen Eingangskonzentration verwendet. Diese Behauptung, dass eine Verwendung des Modells erster Ordnung zweckmäßiger wäre, wurde mit folgender Überlegung widerlegt. Da in dem betrachteten Validierungsfall das einströmende CO_2 langsam das Inertgas N_2 ersetzt kann man davon ausgehen, dass an der Probenoberfläche zunächst nur eine geringe Änderung des CO_2 Partialdruckes auftritt. Das in der Nähe der definierten Senke

auftretende CO_2 wird sofort adsorbiert und es stellt sich rasch ein neues Gleichgewicht im Adsorbens ein. Das bedeutet, dass das durch Diffusion eingebrachte CO_2 zunächst immer vollständig adsorbiert wird und man von einer Adsorption knapp am Gleichgewichtszustand ausgehen kann. Folglich wird sowohl der Theorie nach [Azizian, 2004] und [Plazinski et al., 2009] mit der Wahl eines Modells zweiter Ordnung entsprochen.

7.5 Validierungsfall

Im folgenden Kapitel 7.5.1 erfolgt eine Vorstellung der Geometrie der thermogravimetrischen Analysewaage der Firma NETZSCH und eine Gegenüberstellung der Vereinfachungen mit der in GAMBIT erstellten Rechengeometrie. In Kapitel 7.5.3 erfolgt eine Gegenüberstellung der Ergebnisse der Simulation und der experimentellen Werte.

7.5.1 Vorstellung Geometrie TGA Simulation

In Abbildung 41 wurde der Querschnitt durch die STA 449 C JUPITER der Firma NETZSCH gezeigt. Die Abbildung wurde aus dem Handbuch des Gerätes entnommen [Netzsch, 2010]. Der Gasstrom wird rechts unten in die Geometrie eingeleitet, folgt dann dem Doppelmantel bis zu der Kuppel, an der er umgelenkt wird und danach über den Probenhalter zum Auslass strömt.

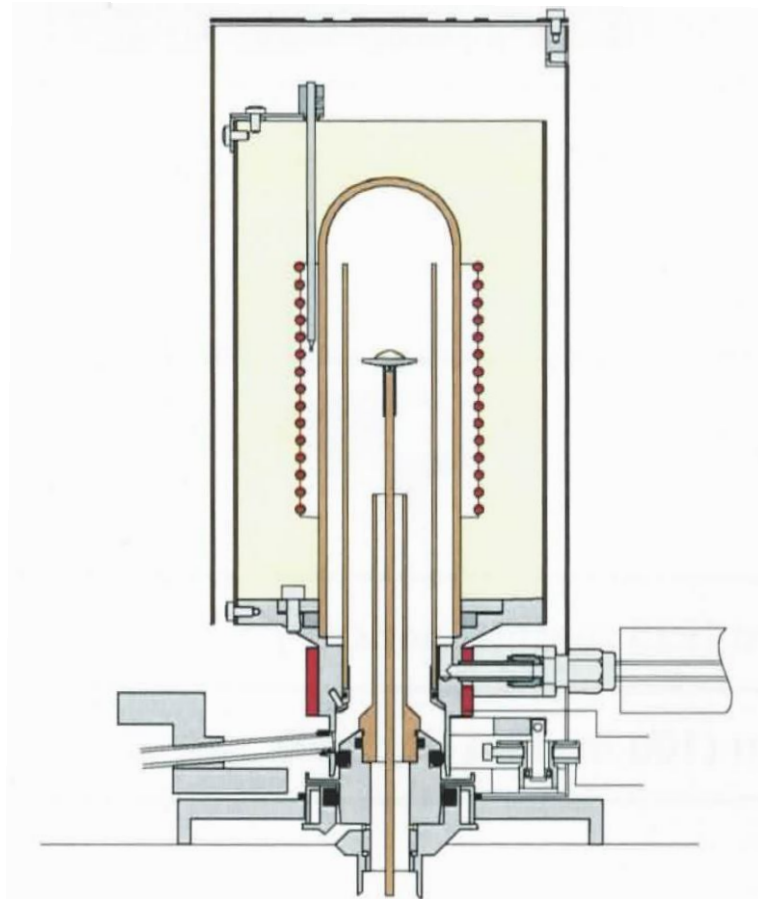


Abbildung 41: Schematische Zeichnung NETZSCH STA 449 C JUPITER aus [Netzsch, 2010]

In Abbildung 42 kann man den äußeren Umriss und das Rechengitter des vereinfachten TGA-Probenraumes erkennen. Für die Konstruktion der Geometrie wurden mehrere Vereinfachungen

vorgenommen. Auf die Heizschlangen um den äußeren Zylinder (siehe Abbildung 41) wurde mit der Begründung verzichtet, dass die Temperatur des betrachteten Gasstroms bereits vordefiniert ist und durch die gesetzten Randbedingungen keine Wärmeverluste über die Wand der Geometrie ermöglicht sind. Auf den Stab, der den Probenhalter in Position hält, wurde verzichtet, da die Strömung in diesem Bereich für die Auswertung der Simulation nicht von primärem Interesse ist und eine Modellierung des Rechenetzes in diesem Bereich mit Stab um einiges aufwendiger wäre. Man erkennt ein Rohr mit quadratischem Querschnitt, welches gegen die x-Richtung zur Geometrie verläuft. Mit diesem Rohr wurde versucht, mit einer längeren Einlaufdistanz in der simulierten Geometrie auf das Totzeitverhalten der realen TGA-Apparatur einzugehen. Die Geometrie für diesen Fall wurde mit GAMBIT von ANSYS konstruiert, ein Rechengitter eingesetzt und mit `fluent3DMeshToFoam` in OpenFOAM importiert.

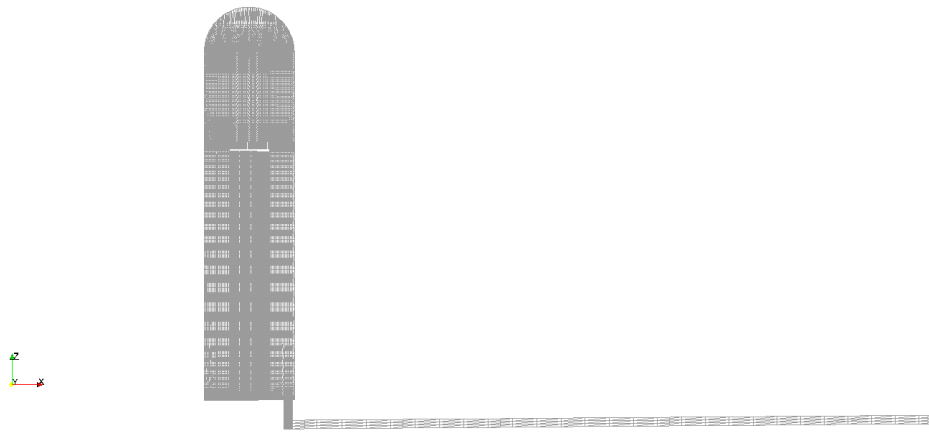


Abbildung 42: Rechengitter thermogravimetrische Analyse

7.5.2 Aufsetzen der Validierungsfälle

Ausgehend von den TGA-Experimenten wurden zwei unterschiedliche Validierungsfälle SIM2 und SIM3 aufgesetzt, welche den TGA-Versuchen EXP2 und EXP3 nachempfunden wurden. Der Unterschied zwischen den beiden Fällen liegt in dem CO_2 -Massenbruch und der leicht unterschiedlichen Strömungsgeschwindigkeit. Die Eckdaten der Validierungsfälle SIM2 und SIM3 sind in Tabelle 9 zusammengefasst.

Der Volumenstrom \dot{V} wurde aus der Summe der Teilvolumenströme CO_2 und N_2 berechnet, über die durchströmte Fläche des quadratischen Rohrs ($A_Q = 0.00001225 \text{ m}^2$) wurde die Strömungsgeschwindigkeit für das Aufsetzen des Rechenfalls mit OpenFOAM berechnet. Da das Rohr, die kleinste durchströmte Fläche bei einem konstanten Volumenstrom in dieser Geometrie darstellt, wurde mit Formel 54 über den hydraulischen Durchmesser die Reynolds-Zahl bestimmt, um zu überprüfen, ob ein laminares oder turbulentes Modell eingesetzt werden muss. Es wurde nach dem VDI-Wärmeatlas mit folgenden Werten vorgegangen ($U = 0.014 \text{ m}$, $\rho_F \approx 0.994744 \text{ kg/m}^3$ und $\eta \approx 17.83 \cdot 10^{-6} \text{ Pas}$) und für beide Fälle wurde, ausgehend von Literaturwerten für Rohrströmungen in glatten Rohren, ein laminares Modell ermittelt (Ergebnisse siehe Tabelle 9, $Re \lll 2300$ siehe [VDI, 2013] Kapitel L1).

$$Re_{Einlass} = \frac{\rho_F \cdot d_h \cdot u}{\eta} = \frac{\rho_F \cdot 4 \cdot A_Q \cdot u}{\eta \cdot U} \quad (54)$$

Ausgehend von der experimentellen Vorgangsweise im realen TGA-Versuch wurde eine Adsorbenschicht von 1 mm Dicke in einem der beiden Probenriegel vordefiniert. Diese vordefinierte Adsorbenschicht hat große Bedeutung für die Speicherung und verzögerte Abgabe der Adsorptionswärme (siehe Abbildung 37).

Name	CO_2 [ml/min]	N_2 [ml/min]	\dot{V} [m^3/s]	u [m/s]	Re [-]	CO_2 -%
SIM2	70	0	$1.17 \cdot 10^{-6}$	0.0952	18.60	~100
SIM3	35	50	$1.42 \cdot 10^{-6}$	0.1156	22.58	~40

Tabelle 9: Übersicht Validierungsrechenfälle für den Solver *adsorpFoam*

Im experimentellen Versuchsablauf wurde der Probenraum der TGA während des Aufheizens und bis zum Erreichen der Versuchstemperatur mit inertem N_2 durchströmt und danach auf das verwendete CO_2 Gemisch umgeschaltet (siehe Versuchsablauf im Kapitel 7.2.2). Diese Vorgehensweise wurde auch im Rahmen der Simulation vereinfacht vorgenommen. Der Probenraum wurde bereits mit N_2 geflutet initialisiert. In weiterer Folge wurde der Probenraum solange mit N_2 durchströmt, bis keine Veränderung des Geschwindigkeits- und Druckfeldes mehr sichtbar war und man davon ausgehen konnte, dass sich stationäre Verhältnisse im Strömungsfeld eingestellt haben. Nach rund 10 Sekunden simulierter Strömungszeit wurde von der Durchströmung mit N_2 auf das CO_2/N_2 Gemisch umgeschaltet und es konnte ein Wandern der CO_2 -Front in der Geometrie beobachtet werden.

7.5.3 Auswertung der Ergebnisse

Die Ergebnisse der beiden Validierungsfälle SIM2 und SIM3 werden nun in dem folgenden Kapitel zusammengefasst dargestellt. In Kapitel 7.5.4 wurde eine Darstellung der Strömung und des Adsorptionsprozesses anhand von Konturplots vorgenommen und in Kapitel 7.5.5 wurden die gemessenen Werte der Simulation mit den experimentellen Werten gegenübergestellt und diskutiert.

7.5.4 Darstellung der Strömung

Die dargestellten Schnitte wurden aus dem Validierungsfall SIM2 circa bei der 170. Sekunde tatsächlicher Strömungszeit repräsentativ für beide betrachteten Rechenfälle erstellt. Es wurde bewusst nicht der letzte errechnete Zeitschritt für eine Darstellung der Konturplots ausgewählt, da viele Effekte nur bei nur teilweise beladenem Adsorbens gut darstellbar sind. In den folgenden Abbildungen wurde ein Schnitt normal zur y-Achse der Geometrie gewählt und nur ein Stück des Zulaufrohres dargestellt, um die Ergebnisse anschaulich zu machen (siehe Abbildung 43).

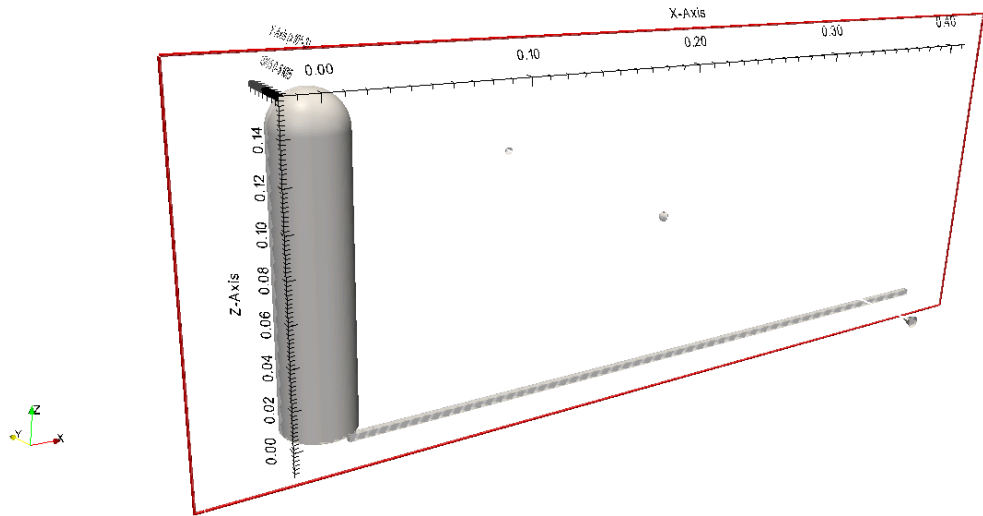


Abbildung 43: *y*-Schnittebene thermogravimetrische Analyse

In Abbildung 44 ist das Geschwindigkeitsfeld der Strömung in dem TGA-Probenraum dargestellt. Die Legende wurde skaliert, damit auch die Geschwindigkeitsverteilung im Doppelzylinder des Ofens gesehen werden kann. Ansonsten würde man nur die hohe Strömungsgeschwindigkeit am Übergang von Schlauch zum äußeren Zylinder sehen und die Strömungsgradienten im inneren der TGA wäre unsichtbar. Man kann man die aufgeprägte Haftbedingung am Einlassrohr und an der Wand des inneren Zylinders erkennen. Im inneren Zylinder kann man eine höhere Strömungsgeschwindigkeit seitlich um den Probenhalter herum erkennen, da der Strömungsquerschnitt durch den Probenträger reduziert wurde. Jedoch sieht man in Abbildung 44 auch, dass keine Strömung in den beiden Probentiegeln auftritt und somit der gesamte Stoff- und Wärmetransport auf Diffusionseffekten beruht und der konvektive Anteil in diesem Bereich vernachlässigt werden kann.

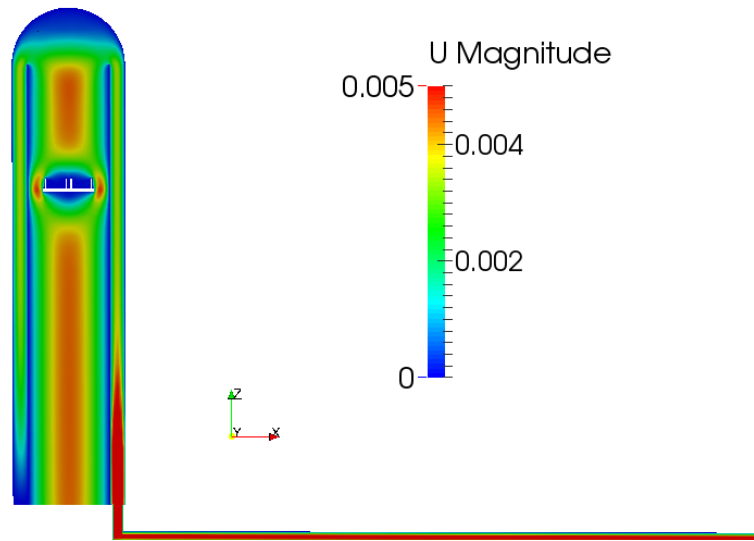


Abbildung 44: Validierungsfalles SIM2 - Konturplot des Geschwindigkeitsfeldes in [m/s] in der 170. Sekunde Strömungszeit

In Abbildung 45 kann man erkennen, dass ein leicht höherer Druck am Einlass liegt und das einströmende Gas vor sich her zum Ausgang schiebt.

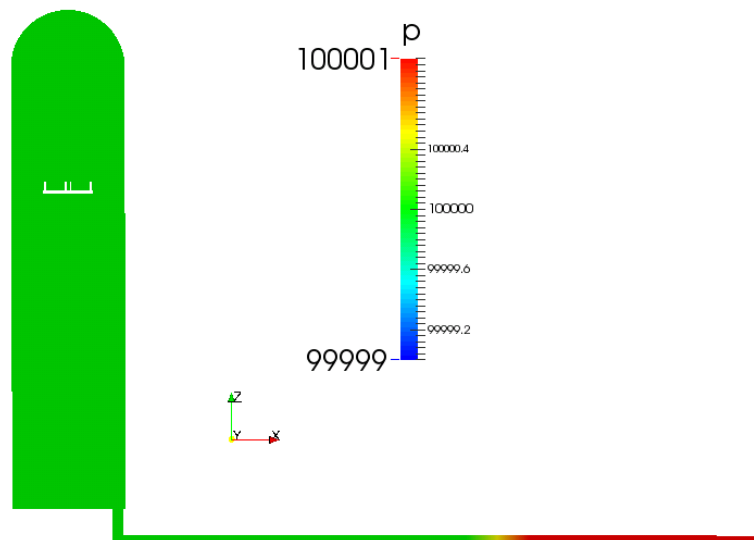


Abbildung 45: Validierungsfalles SIM2 - Konturplot des Druckfeldes in [Pa] in der 170. Sekunde Strömungszeit

Abbildung 46 zeigt den Verlauf des Massenbruches von CO_2 in der Geometrie. Die CO_2 -Front ist in dieser Darstellung noch nicht über dem Ausgang der Geometrie durchgebrochen. Man erkennt, dass in dem Gebiet um den Probenhalter herum bereits ein Großteil des anfänglich aufgegebenen N_2 mit CO_2 ersetzt wurde.

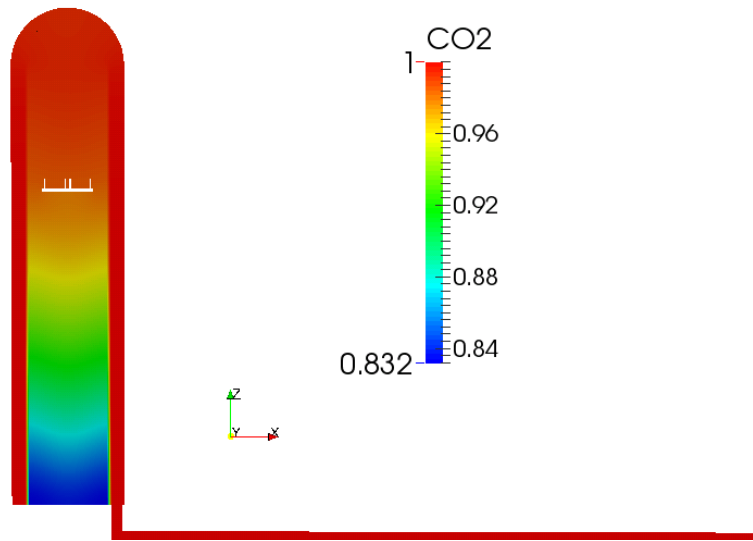


Abbildung 46: Validierungsfalles SIM2 - Konturplot des Massenbruch ω_{CO_2} [kg/kg] in der 170. Sekunde Strömungszeit

Bei TGA-DSC-Analyse wird immer nur einer der Proben Tiegel mit der Probe befüllt. Der andere Tiegel dient für die sensible Messelektronik der DSC als Referenz für eine Abschätzung der Temperaturänderung. Ähnlich dem realen TGA Experiment wurde nur auf der Bodenfläche des rechten Proben Tiegels eine adsorbierende Wand definiert. Bei einer Skalierung und einer Vergrößerung auf den Ausschnitt des Probenhalter kann man in Abbildung 47 einen CO_2 Gradienten in den Tiegelraum hinein erkennen. Das ist ein Hinweis dafür, dass in diesem Probenhalter ein Adsorptionsprozess stattfindet.

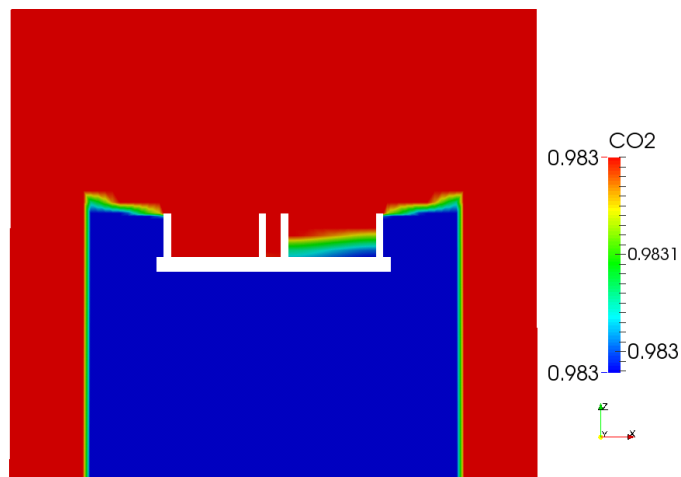


Abbildung 47: Validierungsfalles SIM2 - Konturplot des Massenbruch ω_{CO_2} [kg/kg] am Proben Tiegel in der 170. Sekunde Strömungszeit

In Abbildung 48 kann man eine Erwärmung im Bereich des rechten Proben Tiegel erkennen, welche aufgrund der freigesetzten Adsorptionswärme auftritt.

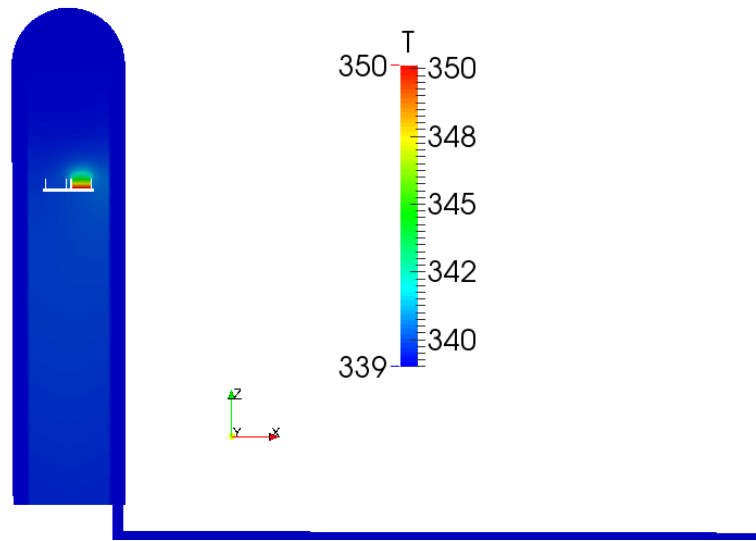


Abbildung 48: Validierungsfalles SIM2 - Konturplot des Temperaturfeldes in [K] in der 170. Sekunde Strömungszeit

Bei einer näheren Betrachtung des Probenhalters ist ersichtlich, dass die Adsorptionswärme die während Adsorptionsprozess entsteht, an den Wänden des Probenhalter in z-Richtung diffundiert (siehe Abbildung 49). Das führt zu einer Erwärmung der näheren Umgebung. Die Wärme breitet sich bis zum Rand des Probenhalters aus. Aufgrund der hohen Strömungsgeschwindigkeit um den Probenhalter, welche in Abbildung 44 gezeigt wird, wird das erwärmte Gas schnell von dem Probenhalter entfernt und durch Vermischung rasch abgekühlt. Deswegen kann auch außerhalb des Bereiches des rechten Probenhalters kein Temperaturgradient mehr festgestellt werden.

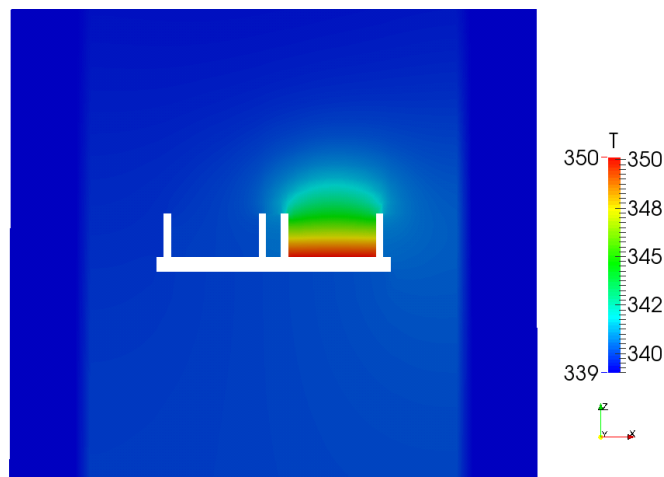


Abbildung 49: Validierungsfalles SIM2 - Konturplot des Temperaturfeldes in [K] am Probenhalter in der 170. Sekunde Strömungszeit

7.5.5 Gegenüberstellung der Ergebnisse

SIM2 In Abbildung 50 sieht man eine Gegenüberstellung der Messwerte des Versuches EXP2 mit den errechneten Daten der Simulation SIM2. Die bereits adsorbierte Masse q_{AcSIM2} aus der Simulation liegt etwas über der experimentell ermittelten Werten q_{EqEXP2} .

Diese Verschiebung auf der y-Achse wird durch die Linearität des erstellte Adsorptionsgleichgewichtsmodell nach Henry begründet. Bei dem hier betrachteten Validierungfall wird die Adsorption mit reinem CO_2 simuliert. Bei einem Vergleich mit Abbildung 38 kann man erkennen, dass Messwert für einen CO_2 - Partialdruck von 100000 Pa aus der thermogravimetrischen Analyse nicht auf der Funktion des Modells nach Henry liegt. Folglich folgt die Abweichung der Kurve der simulierten adsorbierbaren Masse q_{EqSIM2} nicht exakt den experimentell ermittelten Werten q_{EqEXP2} . Die absolute Abweichung zwischen q_{EqSIM2} aus der Simulation und der experimentellen Ergebnisse beträgt $75 \mu g$. Das entspricht einer Abweichung von 15% der simulierten Werte von den experimentellen Werten.

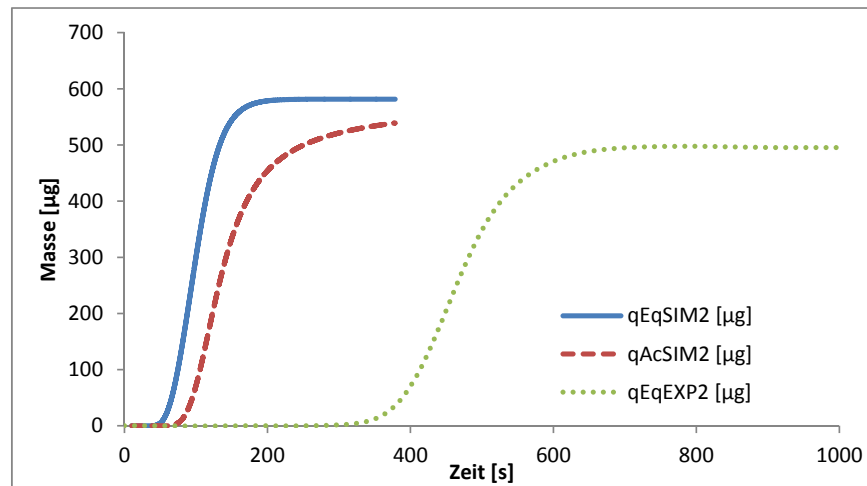


Abbildung 50: Gegenüberstellung der im Gleichgewichtszustand am Adsorbens maximal adsorbierbaren Masse q_{EqSIM2} und der bereits adsorbierte Masse am Adsorbens q_{AcSIM2} der Simulation SIM2 mit dem Verlauf der Massenzunahme q_{EqEXP2} aus der TGA Messreihe EXP2 dargestellt über die Zeit

In Abbildung 51 sieht man eine Gegenüberstellung der Adsorptionsrate der Simulation und der im Rahmen des realen TGA-Versuches gemessenen Adsorptionsrate, welche aus der ersten Ableitung der Massenkurve von der TGA-Apparatur errechnet wurde. Man kann erkennen, dass die ermittelte Adsorptionsrate der Simulation stärker steigt und einen höheren maximalen Wert erreicht, als die experimentell ermittelte Rate. Das höhere Ansteigen der simulierten Werte kann auch hier mit Abweichung des betrachteten Partialdruckes von dem erstellten Henry-Modell erklärt werden. Die errechnete Fläche unter der simulierten Kurve entspricht $430.65 \cdot \mu g$, die unter der experimentell ermittelten Kurve $432.46 \mu g$. Das bedeutet, dass eine absolute Abweichung der Simulation von dem Experiment von $1.81 \mu g$ erreicht wurde. Das entspricht einer Abweichung der simulierten adsorbierten Masse zu der experimentellen adsorbierten Masse von 0.42% . Die errechnete Flächen unter der Kurve, entsprechen einer Masse in $[\mu g]$. Diese Masse entsprechen der gesamten adsorbierten Masse gut (siehe Abbildung 50).

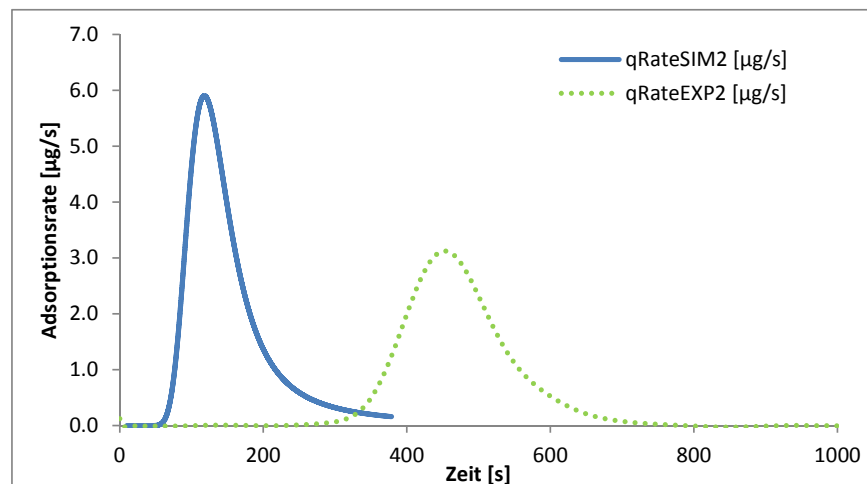


Abbildung 51: Gegenüberstellung Adsorptionsrate der Simulation SIM2 mit der Adsorptionsrate der TGA Messreihe EXP2 dargestellt über die Zeit

SIM3 In Abbildung 52 sieht man eine Gegenüberstellung der Messwerte des Versuches EXP3 mit den Werte der Simulation SIM3. Man kann in Abbildung sehen, dass die adsorbierbare Masse q_{EqSIM3} der Simulation dem Verlauf der experimentell ermittelten q_{EqEXP3} der TGA Messreihe EXP3 eindeutig entspricht. Bis auf die Abweichung auf der x-Achse, welche durch das Totzeitverhalten der realen TGA erklärt wird, kann keine Abweichung erkannt werden. Man sieht, dass q_{AcSIM3} sich asymptotisch an die Kurve der adsorbierbaren Masse q_{EqSIM3} nähert. Da q_{EqSIM3} dem Verlauf des Messwerte q_{EqEXP3} entspricht, kann man annehmen, dass q_{AcSIM3} die Kurve der experimentellen Messwerten nach einem längeren Berechnungszeitraum erreicht. Dadurch, dass keine Abweichung zwischen der simulierten Gleichgewichtskurve und der experimentellen Gleichgewichtskurve erkannt wird, wir angenommen, dass vertrauenswürdige Ergebnisse mit `adsorpFoam` erzielt werden können.

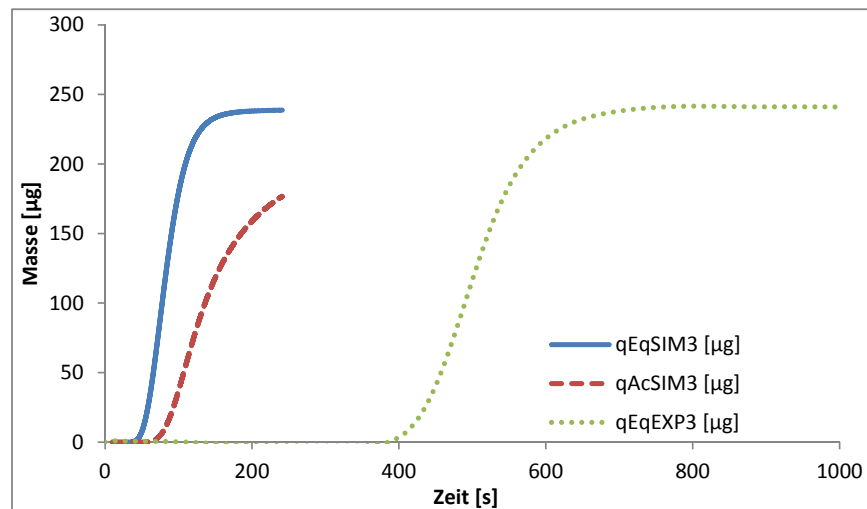


Abbildung 52: Gegenüberstellung der im aktuellen Gleichgewichtszustand am Adsorbens maximal adsorbierbare Masse q_{EqSIM3} , der bereits adsorbierte Masse am Adsorbens q_{AcSIM3} der Simulation SIM3 mit dem Verlauf der Massenzunahme q_{EqEXP3} aus der TGA Messreihe EXP3 dargestellt über die Zeit

In Abbildung 53 sieht man eine Gegenüberstellung der Adsorptionsrate der Simulation mit der experimentell ermittelten Adsorptionsrate. Die errechnete Fläche unter der simulierten Kurve entspricht $177.07 \mu g$, die unter der experimentell ermittelten Kurve $186.29 \mu g$. Das bedeutet, dass eine absolute Abweichung der Simulation von dem Experiment von $9.22 \mu g$ erreicht wurde. Das entspricht einer Abweichung der simulierten adsorbierten Masse zu der experimentellen adsorbierten Masse von 4.95% . Die errechnete Flächen unter der Kurve, entsprechen einer Masse in $[\mu g]$. Diese bedeutende Abweichung resultiert aus der Unvollständigkeit der Simulationsberechnung bei Drucklegung der vorliegenden Arbeit. Es ist jedoch an der bereits bestehenden Abbildung eine sehr gute Übereinstimmung der Flächeninhalte erkennbar. Diese Masse entsprechen der gesamten adsorbierten Masse gut (siehe Abbildung 52). Man sieht, bis auf die zeitliche Verschiebung, dass zwischen den Kurven nur geringe Unterschiede zu erkennen sind. Man kommt zu dem Schluss, dass die simulierten Werte den experimentellen Werten sehr gut entsprechen.

Durch die gute Übereinstimmungen der Ergebnisse der Simulation mit den experimentell ermittelten Werten kann gezeigt werden, dass vertrauenswürdige Ergebnisse mit Solver `adsorpFoam` in Verbindung mit dem richtigen Adsorptionsmodell erzielt werden können.

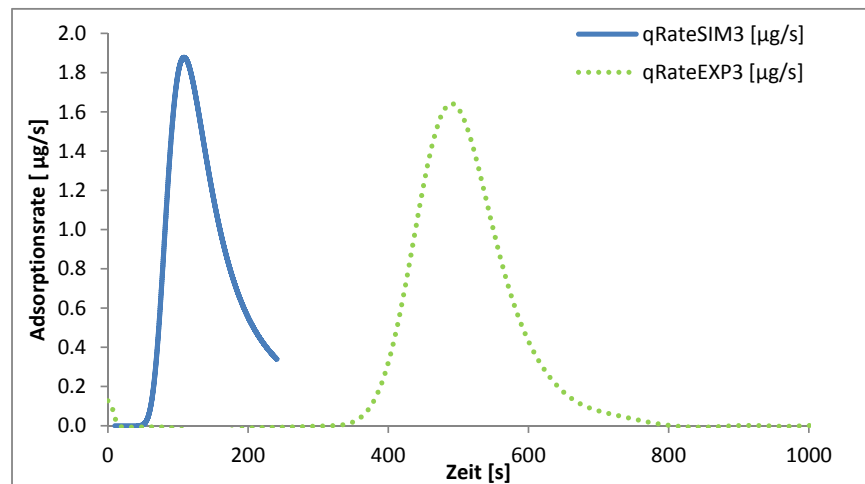


Abbildung 53: Gegenüberstellung Adsorptionsrate der Simulation SIM3 mit der Adsorptionsrate der TGA Messreihe EXP3 dargestellt über die Zeit

8 Zusammenfassung und Ausblick

Im Zuge der vorliegenden Arbeit wurde der Solver `adsorpFoam` entwickelt, welcher laut Validierung mit experimentellen Daten vertrauenswürdige Werte für Adsorptionsprozesse liefern kann.

Hierfür wurden der Solver `reactingFoam` aus der Standardbibliothek von der verwendeten OpenFOAM Version 2.3.0 in der Weise modifiziert, dass makroskopisch betrachtete Adsorptionsprozesse simuliert werden können. Die vorgenommenen Änderungen an dem Solver, welche vor allem Quellen- und Senkterme in den Erhaltungsgleichungen umfassen, werden im Rahmen dieser Arbeit genau erklärt.

Das Hauptaugenmerk bei der Erstellung des Solver `adsorpFoam` wurde darauf gelegt, gute Simulationsergebnisse für makroskopisch betrachtete Adsorbentien, hinsichtlich der adsorbierten Stoffmenge zu erhalten. Die Temperaturabhängigkeit der Stoffübertragungskoeffizienten wurde zunächst nicht berücksichtigt. Zu Beginn der Simulation ist es bei der Nutzung von `adsorpFoam` notwendig, eine Adsorbenschicht mit einem konstanten c_P vorzudefinieren. Die Gesamtwärmekapazität des Adsorbens ändert sich mit einer Massenzunahme während des Adsorptionsprozesses nicht mit, da dieses Feature in dieser Version von `adsorpFoam` noch nicht berücksichtigt wurde. Die Betrachtung der Änderung des Gesamtwärmekapazität mit einer wachsenden adsorbierten Masse ist jedoch auch meist vernachlässigbar, weil die relative Massenzunahmen sehr gering ist.

Der erstellte Solver `adsorpFoam` wurde im Rahmen dieser Arbeit durch einen Vergleich mit experimentellen Messwerten validiert. Für die Validierung wurde die Geometrie des Ofens der thermogravimetrischen Analysewaage konstruiert und zwei thermogravimetrischen Experimente simuliert. Diese simulierten Ergebnisse wurden dann mit den real durchgeführten Ergebnissen verglichen und überzeugten aufgrund ihrer sehr guten Übereinstimmung. Es wurde gezeigt, dass das angesetzte Modell nach Henry im Bereich von geringen Adsorptiv-Partialdrücken sehr gute Ergebnisse liefert. Durch die Implementierung eines komplexeren Modells basierend auf weiteren Messpunkten mit dem thermogravimetrischen Verfahren können auch in Bereichen mit höheren Drücken sehr gute Ergebnisse erzielt werden. In mehreren Testfällen wurde die Stabilität des erstellten Solver `adsorpFoam` unter Beweise gestellt. Durch die angesetzten Rechenfälle konnte auch in physikalischen Grenzbereichen physikalisch sinnvolle Ergebnisse erzielt werden.

Anhand des CO_2 -Massenbruch, als charakteristischen Zellenwert, wurde versucht, eine günstige Rechengitterauflösung festzustellen. Das Ziel dieser Analyse war es, bestmögliche Ergebnisse mit der größten möglichen Zellauflösung zu erhalten. Es wurde eine Variation der Zellenanzahl in eine Raumrichtungen vorgenommen und Zellenwerte über die charakteristische Länge exportiert. Die erhaltenen Kurven wurden mittels statistischer Methoden miteinander verglichen. Es wurde erkannt, dass ab einer gewissen Anzahl von Zellen pro Länge ähnlich gute Ergebnisse wie bei Rechenfälle mit einer höheren Zellenanzahl erzielt werden konnten. Auf Basis der ermittelten Zellengröße wurde das Rechengitter im Validierungsfall aufgesetzt.

Im Rahmen der Auswertung der ermittelten Zellengröße wurden weitere Anknüpfungspunkte für Folgearbeiten erkannt. Durch die unterschiedlichen Zellengrößen über eine konstante Länge wurden vor allem im kritischen Wandrandbereich relative Abweichungen der Kurven festgestellt. Da diese Abweichungen nur gering waren wurden sie als vernachlässigbar eingestuft und das Ergebnis als ausreichend aussagekräftig bewertet. Aus der Sicht des Autors wären jedoch weitere Betrachtungen in diesem Gebiet interessant. Als weiterer Punkt wurde in der Diskussion der Ermittlung einer günstigen Zellengröße wurde der Einfluss der Courant-Zahl auf das Ergebnis erwähnt. Da die Zellschrittweite, bei einem Solver der Courant-Zahl basierend arbeitet, automatisch die Zeitschrittweite variiert, könnte bei Rechenfällen mit hohen Geschwindigkeiten das verwendete Verfahren zur

Ermittlung der Zellenauflösung zu einer Instabilität des Rechenfalles führen. Für Folgearbeiten wäre eine genauere Betrachtung des Einflusses der variablen Zellschrittweite in Verbindung mit Courant-Zahl basierenden Solver sicherlich interessant. Der Autor ist der Meinung, dass die Vorgangsweise und die Ergebnisse des verwendeten Verfahrens für vergleichbare Rechenfälle vor der Verwendung kritisch für die jeweilige Geometrie hinterfragt werden sollten. Die bereits gewonnenen Erkenntnisse können künftigen Arbeiten als Grundlage dienen.

In der verwendeten Version von `adsorpFoam` wurde die bei Adsorption entstehende Adsorptionswärme in der Weise implementiert, dass sie teilweise sofort an das Fluid abgegeben und zum anderen Teil im vordefinierten Adsorbens gespeichert und danach verzögert an das Fluid abgegeben wurde. Die Erwärmung des Adsorbens und die Auswirkungen der Temperaturabhängigkeit des Stoffübertragungskoeffizienten wurden nicht genauer betrachtet. In realen Anwendungen sind die maximal adsorbierten Stoffmengen von der Temperatur des Adsorbens und des Adsorptivs abhängig. Für künftige Arbeiten wäre es interessant, eine temperaturabhängige Kinetik und ein temperaturabhängiges Gleichgewichtsmodell zu implementieren.

In Zusammenhang mit realen Anwendungen wäre eine Simulation der Adsorption an Schüttungen sowie eine Betrachtung von Temperaturgradienten in makroskopisch betrachteten Adsorbentien von Interesse. Auch wäre es möglich, einen Ansatz für die Modellierung der inneren Oberfläche eines Adsorbens in den bereits bestehenden Solver zu integrieren. Eine Erweiterung des Solver um eine Simulation von Desorptionsprozessen basierend auf Temperaturwechsel und Verdrängungseffekten berechnen zu können, hätte für industrielle Anwendungen eine beträchtliche Bedeutung. In den nächsten Entwicklungsschritten des Solver wäre auch eine Implementierung eines porösen Mediums und eine genaue Betrachtung der auftretenden Wärmetönungen basierend auf der Adsorption von mehreren Komponenten von großem Interesse.

9 Verzeichnisse

Abbildungsverzeichnis

1	Begriffsdefinition Adsorption nach Bathen [<i>Bathen und Breitbach, 2001, Schnabel, 2009</i>]	3
2	Allgemeiner Verlauf einer Adsorptionsisotherme nach [<i>Kast, 1988</i>]	6
3	Klassifizierung der Isothermen nach IUPAC aus [<i>Schnabel, 2009</i>]	7
4	Dynamisches Gleichgewicht nach Langmuir aus [<i>Kast, 1988</i>]	8
5	Gleichgewichtsadsorptionsmodell nach Langmuir nach [<i>Kast, 1988</i>]	9
6	Vergleich des Verlauf der Bindungsenergie nach Langmuir und den realen Vorstellungen nach [<i>Kast, 1988</i>]	10
7	Linearer Zusammenhang im Gleichgewichtsadsorptionsmodell nach Langmuir nach [<i>Kast, 1988, Bathen und Breitbach, 2001</i>]	10
8	Darstellung Henry-Adsorptionsisotherme nach [<i>Bathen und Breitbach, 2001</i>]	11
9	Anziehungskräfte bei der Adsorption nach [<i>Kallinger, 2001</i>]	12
10	Allgemeiner Stoff- und Wärmetransport bei der Adsorption an einem Partikel aus [<i>Bathen und Breitbach, 2001</i>]	13
11	Heterogenes und Homogenes Modell des Wärme- und Stofftransportes aus [<i>Bathen und Breitbach, 2001</i>]	15
12	Durchbruchskurve-Erklärung MTZ und LUB nach [<i>Bathen und Breitbach, 2001, Kast, 1988</i>]	16
13	Kinetik der Durchbruchskurve nach [<i>Bathen und Breitbach, 2001</i>]	17
14	Zeitliche Änderung von differentiellen Volumen aus [<i>Baumann et al., 2006</i>]	20
15	Bilanz in x-Richtung an den Grenzen eines Volumenelements aus [<i>Baumann et al., 2006</i>]	21
16	Beispiel für einen gekrümmte Rechengitter um eine Flugzeugtragfläche aus [<i>Versteeg und Malalasekera, 2007</i>]	24
17	Vorstellung der zwei-dimensionalen Geometrie <code>elbow</code>	31
18	Konturplot, Geschwindigkeitsfeld U des Rechenfalles <code>elbow</code> bei Sekunde 100, erstellt mit PARAVIEW	34
19	<code>adsorpFoam</code> -Bilanzierung um die letzte Zelle	36
20	Rechengitter des Testfalles, im Hintergrund sieht man den CO_2 -Massenbruch w_{CO_2} [kg/kg] als Konturplot	39
21	Konturplot Geschwindigkeitsfeld U_{mag} [m/s] im Testfall	40
22	Darstellung in [m], Einlauf- Auslauf- und Adsorptionsbereich	40
23	Messlinie bei $x = 0.75$ m gemessen mit <code>sample</code> -Werkzeug	42
24	TRENDLINE durch den CO_2 -Massenbruch von Rechenfall RF8 mit Funktion und Bestimmtheitsmaß R^2 dargestellt über den Abstand von der Wand	42
25	Darstellung des Bestimmtheitsmaß R^2 über Zellenanzahl	44
26	Darstellung der mittlere absolute Abweichung e und der standardisierte absolute Abweichung e/σ über Zellenanzahl	45

27	Darstellung der minimalen und maximalen Abweichung über Zellenanzahl	45
28	Darstellung zur Erklärung der Triebkraftermittlung für die Adsorptionskinetik . .	46
29	Makroskopische Betrachtung Verlauf des CO_2 -Massenbruches	47
30	Betrachtung Verlauf des CO_2 -Massenbruches in Wandnähe	47
31	Im Gleichgewichtszustand am Adsorbens maximal adsorbierbare Masse q_{Eq} , die bereits adsorbierte Masse am Adsorbens q_{Ac} und Adsorptionsrate q_{Rate} im Testfall “geschlossene Box” dargestellt über die Zeit	50
32	Durchschnittsdruck und Durchschnittstemperatur im Testfall “geschlossene Box” dargestellt über die Zeit	50
33	Im Gleichgewichtszustand am Adsorbens maximal adsorbierbare Masse q_{Eq} , die bereits adsorbierte Masse am Adsorbens q_{Ac} und Adsorptionsrate q_{Rate} im Testfall “offene Box” dargestellt über die Zeit	52
34	Durchschnittsdruck und Durchschnittstemperatur im Testfall “offene Box” dargestellt über die Zeit	52
35	Schwankungen des Durchschnittsdrucks zu Beginn der Simulation im Testfall “offene Box” dargestellt über die Zeit	53
36	Im Gleichgewichtszustand am Adsorbens maximal adsorbierbare Masse q_{Eq} für CO_2 an Aktivkohle bei 100000 Pa und steigenden Temperaturen	57
37	Querschnitt des Probenriegels und Probenhalters	58
38	Gegenüberstellung der gemessenen Werte aus der thermogravimetrischen Analyse mit dem Henry-Modell für CO_2 an Aktivkohle bei 100000 Pa	59
39	Ermittlung von K_2 nach [Plazinski et al., 2009] für die Bildung des kinetischen Modells zweiter Ordnung	60
40	Gegenüberstellung der experimentellen Werte aus dem thermogravimetrischen Analyse- Versuch mit der Funktion des kinetischen Modells zweiter Ordnung . . .	61
41	Schematische Zeichnung NETZSCH STA 449 C JUPITER aus [Netzsch, 2010] .	62
42	Rechengitter thermogravimetrische Analyse	63
43	y-Schnittebene thermogravimetrische Analyse	65
44	Validierungsfalles SIM2 - Konturplot des Geschwindigkeitsfeldes in $[m/s]$ in der 170. Sekunde Strömungszeit	66
45	Validierungsfalles SIM2 - Konturplot des Druckfeldes in $[Pa]$ in der 170. Sekunde Strömungszeit	66
46	Validierungsfalles SIM2 - Konturplot des Massenbruch ω_{CO_2} $[kg/kg]$ in der 170. Sekunde Strömungszeit	67
47	Validierungsfalles SIM2 - Konturplot des Massenbruch ω_{CO_2} $[kg/kg]$ am Probenriegel in der 170. Sekunde Strömungszeit	67
48	Validierungsfalles SIM2 - Konturplot des Temperaturfeldes in $[K]$ in der 170. Sekunde Strömungszeit	68
49	Validierungsfalles SIM2 - Konturplot des Temperaturfeldes in $[K]$ am Probenhalter in der 170. Sekunde Strömungszeit	68
50	Gegenüberstellung der im Gleichgewichtszustand am Adsorbens maximal adsorbierbaren Masse q_{EqSIM2} und der bereits adsorbierte Masse am Adsorbens q_{AcSIM2} der Simulation SIM2 mit dem Verlauf der Massenzunahme q_{EqEXP2} aus der TGA Messreihe EXP2 dargestellt über die Zeit	69

51	Gegenüberstellung Adsorptionsrate der Simulation SIM2 mit der Adsorptionsrate der TGA Messreihe EXP2 dargestellt über die Zeit	70
52	Gegenüberstellung der im aktuellen Gleichgewichtszustand am Adsorbens maximal adsorbierbare Masse q_{EqSIM3} , der bereits adsorbierte Masse am Adsorbens q_{AcSIM3} der Simulation SIM3 mit dem Verlauf der Massenzunahme q_{EqEXP3} aus der TGA Messreihe EXP3 dargestellt über die Zeit	71
53	Gegenüberstellung Adsorptionsrate der Simulation SIM3 mit der Adsorptionsrate der TGA Messreihe EXP3 dargestellt über die Zeit	72

Tabellenverzeichnis

1	Übersicht über Zellenanzahl der Rechenfälle normal zur Strömungsrichtung (in y-Richtung)	41
2	Ermittelte Parameter aus Funktion TRENDLINE	43
3	Übersicht Ergebnisse der Rechengitteroptimierung normal zur Strömungsrichtung (y-Richtung)	44
4	Kenndaten Aktivkohle DESOREX PI 50 K aus [DonauChemie, 2014]	55
5	Übersicht über die thermogravimetrische Versuchsreihen	56
6	Im Gleichgewichtszustand maximal adsorbierbare Masse q_{Eq} des Adsorbens	56
7	Umrechnung Volumenstrom bei Normalbedingungen zu CO_2 - Partialdruck	57
8	Im Gleichgewichtszustand maximal adsorbierbare Masse [kg] und [kg/m ²] CO_2 an Aktivkohle	58
9	Übersicht Validierungsrechenfälle für den Solver adsorpFoam	64

Literatur

- [Aguerre et al., 2013] **Aguerre, H.; Damián, S.; Gimenez, J. und Nigro, R.:** *Modeling of compressible fluid problems with OpenFOAM using dynamic mesh technology*, *Mecánica Computacional*, Bd. 32:(2013), 995 – 1011.
- [Ansys, 2014] **Ansys:** *ANSYS Fluent*, Homepage [2014], 4. Mai.
- [Azizian, 2004] **Azizian, S.:** *Kinetic models of sorption: a theoretical analysis*, *Journal of Colloid and Interface Science*, Bd. 276:(2004), 47–52.
- [Bathen und Breitbach, 2001] **Bathen, D. und Breitbach, M.:** *Adsorptionstechnik*, Springer Verlag [2001], ISBN 3-540-41908-X.
- [Bathen und Ciprian, 2006] **Bathen, D. und Ciprian, J.:** *Fluidverfahrenstechnik - Adsorption*, Wiley-VCH Verlag [2006], ISBN 978-3-527-31198-9.
- [Baumann et al., 2006] **Baumann, W.; Frederich, U.; Schatz, M. und Thiele, F.:** *Finite-Volumen-Methode in der Numerischen Thermofluidodynamik - Skriptum zur Vorlesung*, Technische Universität Berlin [2006].
- [DonauChemie, 2014] **DonauChemie:** *Aktivkohle zur Abscheidung von Schwefelwasserstoff - DESOREX*, Frankfurt, Deutschland [2014], www.donau-carbon.com.
- [Friedl, 2001] **Friedl, A.:** *Thermische Verfahrenstechnik 1 - Skriptum zur Vorlesung*, Technische Universität Wien [2001].
- [Gemmingen, 1998] **Gemmingen, U.:** *Anmerkungen zum Henry'schen Bereich adsorptiver Gleichgewichte*, VDI-Fortschrittsberichte, Bd. 3(554).
- [Gemmingen, 2001] **Gemmingen, U.:** *Adsorptive Gleichgewichte mit kleinem Bedeckungsgrad*, *Chemie Ingenieur Technik*, Bd. 73(4):(2001), 352–357.
- [Gemmingen et al., 1996] **Gemmingen, U.; Mersmann, A. und Schweighart, P.:** *Thermisches Trennen - Kapitel 6 Adsorptionsapparate*, S. Weiß [1996].
- [Gschaidner, 2014] **Gschaidner, B.:** *Contrib/PyFoam*, OpenFOAMWiki [2014], abgefragt am 5. Juni 2014.
- [Hauffe und Morrison, 1974] **Hauffe, K. und Morrison, S.R.:** *Adsorption: Eine Einführung in die Probleme der Adsorption*, Walter de Gruyter Verlag [1974], ISBN 978-3110039580.
- [Helyx, 2014] **Helyx:** *Graphische Benutzeroberfläche für OpenFOAM*, Homepage [2014].
- [Issa, 1986] **Issa, R.:** *Solution of the implicitly discretized fluid flow equations by operator-splitting*, *Journal of Computational Physics*, (62).
- [Jasak, 2014] **Jasak, H.:** *Homepage*, Homepage [2014].
- [Jasak et al., 2007] **Jasak, H.; Jemcov, A. und Tukovic, Z.:** *OpenFOAM: A C++ Library for Complex Physics Simulations*, International Workshop on Coupled Methods in Numerical Dynamics IUC, Dubrovnik, Croatia, September 19th-21st.
- [Jasak, 1996] **Jasak, H.:** *Error Analysis and Estimation for the Finite Volume Method with Applications to Fluid Flows*, Dissertation, Imperial College of Science, Technology and Medicine [1996].

- [Kallinger, 2001] **Kallinger, H.:** *Mehrkomponentenadsorption von Wasserdampf und organischen Dämpfen an Aktivkohle*, Diplomarbeit, Institut für Verfahrenstechnik, Brennstofftechnik und Umwelttechnik der Technischen Universität Wien [2001].
- [Kast, 1988] **Kast, W.:** *Adsorption aus der Gasphase*, Wiley-VCH Verlag [1988], ISBN 978-3527267194.
- [Kozek, 2013] **Kozek, M.:** *Stochastik - Skriptum zur Lehrveranstaltung*, Technische Universität Wien - Institut für Mechanik und Mechatronik [2013].
- [Krczil, 1935] **Krczil, F.:** *Adsorptionstechnik*, in *Technische Fortschrittsberichte*, Bd. Band 34, Theodor Steinkopff [1935].
- [Laye et al., 2002] **Laye, P.G.; Warrington, S.B.; Group, T.M.; Heal, G.R.; Price, D.M. und Wilson, R.:** *Principles of Thermal Analysis and Calorimetry*, RSC Paperbacks, The Royal Society of Chemistry [2002], ISBN 978-0-85404-610-2.
- [Lingg, 1996] **Lingg, G.:** *Die Modellierung gasdurchströmter Festbettadsorber unter Beachtung der ungleichmäßigen Strömungsverteilung und äquivalenten Einphasenmodellen*, Doktorarbeit, Technische Universität München [1996].
- [Netzsch, 2010] **Netzsch:** *Accessories & Spare Parts Jupiter STA 449 C*, Netzsch Gerätebau GmbH, 2. Aufl. [2010].
- [OpenFOAM, 2014a] **OpenFOAM:** *CFD Online Forum* [2014a].
- [OpenFOAM, 2014b] **OpenFOAM:** *Programmer's Guide 2.3.0*, in *OpenFOAM The Open Source CFD Toolbox* [2014b].
- [OpenFOAM, 2014c] **OpenFOAM:** *User Guide Version 2.3.0*, in *OpenFOAM The Open Source CFD Toolbox* [2014c].
- [Pantakar und Spalding, 1972] **Pantakar, S. und Spalding, D.:** *A calculation procedure for heat, mass and momentum transfer in three-dimensional parabolic flows*, International Journal of Heat and Mass Transfer, Bd. 15.
- [Plazinski et al., 2009] **Plazinski, W.; Rudzinski, W. und Plazinska, A.:** *Theoretical models of sorption kinetics including a surface reaction mechanism: A review*, Advances in Colloid and Interface Science, Bd. 152(1-2):(2009), 2–13.
- [Rouquerol et al., 2014] **Rouquerol, F.; Rouquerol, J.; Sing, K.; Llewellyn, P. und Maurin, G.:** *Adsorption by Powders and Porous Solids - Principles, Methods and Applications*, Elsevier Ltd. [2014], ISBN 978-0-08-097035-6.
- [Ruthven, 1984] **Ruthven, D.:** *Principles of Adsorption and Adsorption Processes*, John Wiley & Sons [1984], ISBN 978-0-471-86606-0.
- [Ruthven und Kärger, 1992] **Ruthven, D. und Kärger, J.:** *Diffusion in Zeolithes and other Microporous Solids*, in **J.W. Sons** (Hg.) *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie*, Bd. 97 [1992], ISBN 0-471-50907-8.
- [Schnabel, 2009] **Schnabel, L.:** *Experimentelle und numerische Untersuchung der Adsorptionskinetik von Wasser an Adsorbens-Metallverbundstrukturen*, Doktorarbeit, Fakultät III - Prozesswissenschaften der Technischen Universität Berlin [2009].

- [Scholl, 1991] **Scholl, S.:** *Zur Sorptionskinetik physisorbierter Stoffe an festen Adsorbentien*, Doktorarbeit, Technische Universität München [1991].
- [Schweighart, 1994] **Schweighart, P.:** *Adsorption mehrerer Komponenten in biporösen Adsorbentien*, Doktorarbeit, Technische Universität München [1994].
- [Steinweg, 1996] **Steinweg, B.:** *Über den Stofftransport bei der Ad- und Desorption von Schadstoffen an/von Aktivkohle in Bereich umweltrelevanter Gaskonzentrationen* [1996], ISBN 978-3826512711.
- [VDI, 2013] **VDI:** *VDI-Wärmeatlas Verein Deutscher Ingenieure VDI-Gesellschaft Verfahrenstechnik und Chemieingenieurwesen (GVC)*, Springer Verlag, 11. Aufl. [2013], ISBN 978-3-642-19980-6.
- [Versteeg und Malalasekera, 2007] **Versteeg, H. und Malalasekera, W.:** *An Introduction to Computational and Fluid Dynamics - The Finite Volume Method*, Pearson Education Limited, second edition Aufl. [2007], ISBN 978-0-13-127498-3.
- [Wüthrich, 2007] **Wüthrich, B.:** *Simulation and validation of compressible flow in nozzle geometries and validation of OpenFOAM for this application*, Diplomarbeit, Eidgenössische Technische Hochschule Zürich [2007].
- [Zhao et al., 2011] **Zhao, H.; Cao, Y.; Lineberry, Q. und and, W.P.:** *Evaluation of Carbon-dioxid Adsorption Capacity of Solid Sorbents*, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, Bd. 106(1):(2011), 199–205.