

**Untersuchungen zur Adsorption in
Aktivkohlebehältern ottomotorisch betriebener
Personenkraftwagen**

Zur Erlangung des akademischen Grades eines

Dr.-Ing.

vom Fachbereich Bio- und Chemieingenieurwesen der Universität Dortmund
genehmigte Dissertation

vorgelegt von

Dipl.-Ing. Jens Sohnemann

aus

Bühl (Baden)

Tag der mündlichen Prüfung: 8. Juli 2005

1. Gutachter: Prof. Dr.-Ing. H. Schmidt-Traub
2. Gutachter: Prof. Dr. R. Kümmel

Dortmund 2005

Vorwort

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Fraunhofer-Institut für Umwelt-, Sicherheits- und Energietechnik UMSICHT in Oberhausen und wurde vom Fachbereich Bio- und Chemieingenieurwesen der Universität Dortmund als Dissertation genehmigt.

Nach Jahren der berufsbegleitenden Forschung bin ich erleichtert, nunmehr diese Zeilen schreiben zu können. Ausgehend von Friedhelm Beckensträter, dem die Arbeit gewidmet ist, möchte ich an dieser Stelle gerne weitere Personen erwähnen, die den erfolgreichen Abschluss begünstigt haben.

Meinem Doktorvater Herrn Prof. Dr. R. Kümmel danke ich für die Betreuung der Arbeit und für seine unnachgiebige Präzision bei der Korrektur meiner Texte.

Weiterhin danke ich Herrn Prof. Dr.-Ing. H. Schmidt-Traub für die Übernahme des Referats und die Begleitung des Promotionsverfahrens als Vorsitzender der Prüfungskommission.

Den Herren H.-J. Flöper, Dr.-Ing. M. Durst und Dr.-Ing. M. Tumbrink danke ich für das Vertrauen und die Unterstützung bei der Fertigstellung der Arbeit.

Mein Dank gilt auch den Kolleginnen und Kollegen von Fraunhofer UMSICHT, insbesondere K. Meller, und den Studien- und Diplomarbeitern E. Logé, P. Grauenhorst, K. Wachholz und S. Mahajan für ihre hilfreichen Beiträge bei Experiment und Modellierung. Bei der Beantwortung mathematischer Fragestellungen war mir T. Hennig oft ein geduldiger Gesprächspartner und eine große Hilfe.

Ganz besonders bedanken möchte ich mich bei meinen Eltern, meinem Bruder mit Familie und vielen Freunden, die mich auf dem Weg zum Abschluss dieser Arbeit begleitet haben.

Landshut, im Herbst 2005

Jens Sohnemann

für Friedhelm

If everything is under control you are just not driving fast enough!

Stirling Moss (Rennfahrer, geb. 1929)

Kurzfassung

Zur Adsorption von Benzindämpfen im Bereich des Kraftstoffversorgungssystems ottomotorisch betriebener Personenkraftwagen werden Aktivkohlebehälter eingesetzt. Weil der verfügbare Bauraum zumeist klein und verwinkelt ist, besitzen die Behälter komplizierte Formen, die für die Adsorption nicht ideal sind. Infolge eines Mangels an Stoffdaten und geeigneten theoretischen Ansätzen zur Beschreibung der dynamischen Adsorptionsvorgänge erfolgt die Entwicklung, Auslegung und Prüfung hauptsächlich auf Basis aufwendiger Versuche. Ziel dieser Arbeit ist daher, ein mathematisches Modell aufzustellen, das als Grundlage für die Simulation der Adsorptionsvorgänge dienen kann. Hierfür erforderliche und bisher nicht verfügbare Stoffdaten sowie zur Validierung notwendige Messdaten werden experimentell ermittelt. Die Umsetzung dieser Aufgabenstellung ist in drei Teilbereiche gegliedert:

1. Modellierung dynamischer Adsorptionsprozesse: Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wird ein Modell zur Beschreibung dynamischer Gemischadsorptionsvorgänge entwickelt. Es basiert auf den gekoppelten Stoff- und Wärmebilanzen für die Gasphase und die feste Phase sowie auf den Strömungsgleichungen. Es ist zwei-dimensional formuliert und berücksichtigt die adsorptionsbedingte Abnahme des Gesamtvolumenstroms. Die Berechnung des Druck- und Geschwindigkeitsfeldes aus Kontinuitäts- und Impulsgleichungen erfolgt simultan mit der Lösung der Stoff- und Wärmebilanzen. Mittels Koordinatentransformation wird das Gleichungssystem auch für einen konischen Adsorber formuliert. Damit ist es in dieser Arbeit erstmals gelungen, zweidimensionale Profile der Zielgrößen für diesen Anwendungsfall zu berechnen.

2. Durchführung von Analysen, Gleichgewichtsmessungen und Durchbruchuntersuchungen: Der experimentelle Teil dieser Arbeit besteht aus drei Hauptabschnitten. Zunächst wurden umfangreiche chemische, physikalische und mechanische Analysen der Adsorbentien durchgeführt. Dadurch werden beispielsweise Daten über die Härte, den Druckverlust und insbesondere die Porenradienverteilung zur Verfügung gestellt. Die Porenanalyse erfolgte mittels Pyknometrie, Adsorption von Stickstoff bei 77 K und durch Quecksilberintrusion. Mit diesen Methoden konnten Porenvolumenverteilungen für den gesamten Porenbereich ermittelt werden. Die für die Simulationsrechnungen unverzichtbare breite Grundlage von Adsorptionsgleichgewichten, die aus der Literatur nicht verfügbar ist, wurde durch eigene Messungen gelegt. Diese Daten wurden im zweiten Abschnitt des experimentellen Teils ermittelt. In dieser Arbeit wurden insgesamt 18 Isothermen von elf Stoffsystemen gemessen. Es wird damit eine Datenbasis von mehreren hundert einzelnen Gleichgewichtspunkten bereitgestellt. Sie bietet eine Grundlage für weitergehende Analysen der Adsorption von Kohlenwasserstoffen an Aktivkohle und für die Simulation dynamischer Prozesse in Adsorbentien. Im letzten Teil wurde die Datengrundlage für die Modellvalidierung gelegt. Hierfür wurden Durchbruchversuche im Labormaßstab und im technischen Maßstab durchgeführt. Einzelne experimentelle Ergebnisse werden mit Referenzdaten aus der Literatur verglichen. Auf dieser Grundlage erfolgt eine Bewertung der Güte der eigenen Messungen.

3. Simulation von Adsorptionsprozessen: Die Simulationsergebnisse im letzten Abschnitt der Arbeit liefern zweidimensionale Profile der Zielgrößen, die gute Übereinstimmung mit Messergebnissen zeigen. Damit ist es erstmals möglich, das Emissionsverhalten eines Pkw-Aktivkohlebehälters auf Grundlage von Simulationsergebnissen vorherzusagen und zu beurteilen. Für den Fall eines zylindrischen Adsorbentien wird beispielsweise deutlich, dass das radiale Temperaturprofil, das durch die Wärmeabfuhr über die Wand verursacht wird, einen größeren Einfluss auf die Beladungsverteilung hat als das radiale Profil der Axialgeschwindigkeit. Für die Validierung des Modells werden eigene Messungen im technischen Maßstab herangezogen. Darüber hinaus werden Ergebnisse aus der Literatur benutzt, um zusätzliche Nachweise für die richtige Funktion des Modells zu erhalten. Weiterhin werden Parameterstudien präsentiert, die für andere Anwendungsfelder der Adsorption relevant sind. Dies liefert die Grundlage dafür, dass das Modell zukünftig zur Analyse des dynamischen Verhaltens beliebiger Stoffsysteme benutzt werden kann, bei denen zweidimensionale Effekte wichtig sind.

Inhaltsverzeichnis

Kurzfassung	III
1 Einleitung.....	1
1.1 Motivation.....	1
1.2 Zielstellung und Lösungsansatz	3
2 Zum Stand der Adsorptionstechnik und der Adsorbermodellierung.....	6
2.1 Adsorptionstheorie und Begriffe.....	6
2.1.1 Formale Beschreibung von Einkomponentengleichgewichten.....	7
2.1.2 Untersuchung von Mehrkomponentengleichgewichten.....	9
2.2 Messung und Auswertung von Adsorptionsdaten	12
2.2.1 Ermittlung von Adsorptionsgleichgewichten.....	13
2.2.2 Auswertung der Adsorptionseenthalpie	14
2.2.3 Bestimmung der Stofftransportkinetik	16
2.3 Untersuchung dynamischer Adsorptionsvorgänge.....	17
2.3.1 Methoden der Modellierung	17
2.3.2 Strategien zur Lösung der Gleichungssysteme	21
3 Modellierung der Adsorption in Pkw-Aktivkohlebehältern	23
3.1 Die Modellvorstellung.....	23
3.2 Annahmen zur Modellbildung.....	24
3.3 Gleichungen des zweidimensionalen Adsorbermodells	25
3.3.1 Stoffbilanzen in der festen Phase	25
3.3.2 Energiebilanz der festen Phase	26
3.3.3 Stoffbilanzen der Gasphase	28
3.3.4 Energiebilanz der Gasphase.....	30
3.3.5 Kontinuitätsgleichung.....	31
3.3.6 Impulsgleichungen.....	33
3.3.7 Algebraische Gleichungen.....	34
3.4 Anfangs- und Randbedingungen.....	35
3.5 Darstellung der Koordinatentransformation.....	39
3.6 Berechnung der Modellparameter.....	42
3.6.1 Schüttungsparameter	42
3.6.2 Effektiver Stofftransportkoeffizient	42
3.6.3 Effektive Stoffdispersionskoeffizienten	44
3.6.4 Effektive Wärmedispersionskoeffizienten	45

3.6.5	Wärmeübergangskoeffizient.....	46
3.6.6	Wärmedurchgangskoeffizient durch die Adsorberwand	47
4	Experimenteller Teil.....	51
4.1	Auswahl der Adsorptive	51
4.2	Auswahl und Charakterisierung der Adsorbentien.....	52
4.2.1	Anforderungen und Auswahl	52
4.2.2	Chemische, physikalische und mechanische Eigenschaften.....	53
4.3	Messung von Adsorptionsgleichgewichten	61
4.3.1	Das volumengravimetrische Messprinzip	61
4.3.2	Versuchsaufbau	62
4.3.3	Versuchsablauf und Versuchsparameter.....	64
4.3.4	Ergebnisse der Einkomponentengleichgewichtsmessungen	64
4.3.5	Berechnung von Mehrkomponentengleichgewichten	72
4.3.6	Güte der Daten.....	74
4.4	Durchbruchmessungen im Labormaßstab	77
4.4.1	Versuchsaufbau	77
4.4.2	Versuchsablauf und Versuchsparameter.....	78
4.4.3	Butan an BAX 1100.....	79
4.4.4	Butan, Toluol und Isooctan an BAX 1100, BAX 1500 und CNR 115	80
4.5	Durchbruchmessungen im technischen Maßstab	83
4.5.1	Versuchsaufbau	83
4.5.2	Messungen mit zylindrischem Adsorber	85
4.5.3	Messungen mit konischem Adsorber.....	90
4.5.4	Güte der Daten.....	92
4.6	Zusammenfassung der Erkenntnisse und Diskussion des experimentellen Teils.....	92
5	Implementierung des Modells, Validierung und Parameterstudien.....	94
5.1	Beschreibung des numerischen Lösungsverfahrens	94
5.2	Simulation der eindimensionalen Einkomponentenadsorption.....	94
5.3	Simulation der zweidimensionalen Einkomponentenadsorption	96
5.4	Validierung des zweidimensionalen Adsorbermodells	99
5.4.1	Gegenüberstellung simulierter und experimenteller Temperaturverläufe	99
5.4.2	Gegenüberstellung simulierter und experimenteller Konzentrationsverläufe.....	101
5.4.3	Diskussion der Geschwindigkeitsverteilungen.....	104
5.4.4	Darstellung des Emissions- und Beladungsverhaltens eines Aktivkohlebehälters	105

5.5	Parameterstudium und Sensitivitätsanalyse	108
5.5.1	Variation der Eintrittskonzentration	108
5.5.2	Variation des Massenstroms und der Korngröße.....	109
5.6	Simulation der zweidimensionalen Mehrkomponentenadsorption.....	113
5.7	Zusammenfassung der Erkenntnisse und Diskussion der Simulationsergebnisse.....	115
6	Zusammenfassung und Ausblick.....	117
7	Verzeichnisse	120
7.1	Formelzeichen	120
7.2	Indizes	123
7.3	Dimensionslose Kennzahlen.....	124
7.4	Abkürzungen.....	124
8	Literaturverzeichnis	126
9	Anhang	134
9.1	Berechnungsmethoden der verwendeten Stoffdaten	134
9.2	Technische Daten und Ausrüstung der Versuchsanlagen	137
9.3	Chemische, physikalische und mechanische Analysen und Ergebnisse	141
9.4	Ergebnisse der Gleichgewichtsmessungen und Auswertung der Adsorptionenthalpie	150
9.5	Programmcode des zweidimensionalen Modells für konische Adsorber.....	154

1 Einleitung

1.1 Motivation

Das Kraftstoffversorgungssystem eines ottomotorisch betriebenen Personenkraftwagens stellt eine unerwünschte Emissionsquelle für Kohlenwasserstoffe dar. Es wird geschätzt, dass in einem Pkw jährlich etwa 11,4 kg Kohlenwasserstoffe verdunsten [MOHR-97]. Damit diese Menge nicht ungehindert emittiert, wird ein erheblicher technischer Aufwand in Fahrzeugen und an Tankstellen betrieben. Je nach nationaler Umweltgesetzgebung existieren unterschiedliche Anforderungen. Die kohlenwasserstoffbeladene Luft, die aus einem Fahrzeugtank entweicht, wenn er gerade befüllt wird, wird in Europa von der Zapfsäule zurückgeführt. Fahrzeuge für den US-amerikanischen Markt müssen diese verdrängte Luft mit eigenen technischen Mitteln von Kohlenwasserstoffen befreien. Die Verdunstungsverluste des Kraftstoffversorgungssystems, die während der Fahrt oder im Stand entstehen, müssen in USA, Europa und Ländern mit vergleichbaren Umweltstandards gleichermaßen vom Fahrzeug minimiert werden. Hierfür werden Aktivkohlebehälter verwendet, mit denen eine erhebliche Reduktion der Kohlenwasserstoffemissionen erreicht wird. Mit der Permeation durch Behälter- und Leitungswandungen und Mikroleckagen an Schnittstellen existieren noch weitere Kohlenwasserstoffemissionsquellen im Kraftstoffversorgungssystem. Der bedeutendste Anteil der Emissionen wird jedoch von Kohlenwasserstoffen verursacht, die den Aktivkohlebehälter durchbrechen.

Der Einsatz von Formaktivkohle in Behältern zur Adsorption von Benzindämpfen in ottomotorisch betriebenen Personenkraftwagen hat sich als kostengünstige und leistungsfähige Lösung durchgesetzt. Erstmals wurden solche Aktivkohlebehälter in den 1970er Jahren in Kalifornien eingesetzt, um einen Beitrag zur Luftreinhaltung zu leisten.

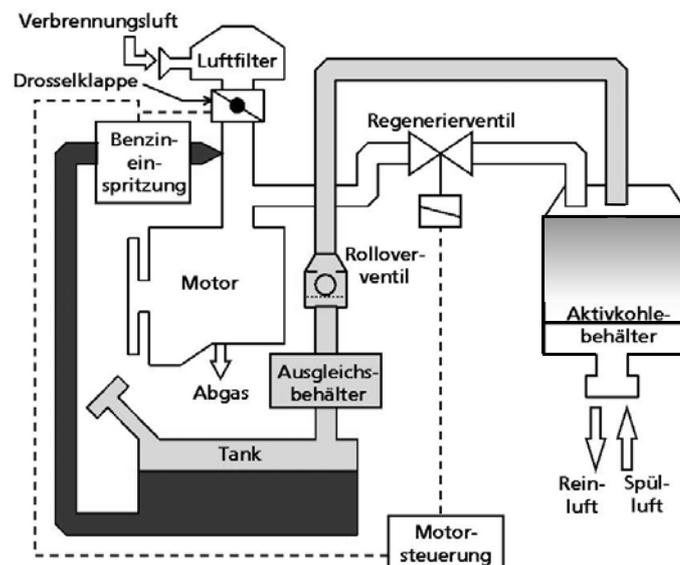


Abb. 1.1: Funktionale Anordnung des Aktivkohlebehälters im Pkw

Die Abb. 1.1 zeigt die typische Verschaltung des Aktivkohlebehälters in der technischen Umgebung eines Pkw. Der Behälter ist in die Entlüftungsleitung des Tanks eingebunden. Kohlenwasserstoffe in der koexistierenden Gasphase des Tanks, die durch diese Leitung sonst in die Atmosphäre gelangen könnten, werden an der Aktivkohle adsorbiert. Wenn während der Fahrt bestimmte Betriebsparameter des Motors vorliegen, wird der Aktivkohlebehälter mit Frischluft gespült. Das Konzentrationsgefälle bewirkt dabei die Desorption. Die mit

Kohlenwasserstoffen angereicherte Spülluft wird vom Motor angesaugt und verbrannt. Dieses Wechselspiel zwischen Adsorption und Desorption erfolgt fortlaufend während des gesamten Autolebens. Wegen der eingangs erwähnten zusätzlichen Aufnahme der Betankungsverluste enthalten die Behälter für den US-amerikanischen Markt etwa drei mal so viel Aktivkohle wie solche, die beispielsweise im europäischen Markt eingesetzt werden. Letztere enthalten 0,8 bis 1,5 Liter Aktivkohle.

Im Zuge verschärfter Emissionsvorschriften und aufgrund des vorherrschenden Preisdrucks besteht eine fortwährende Notwendigkeit zur Optimierung der Benzindampfrückhaltesysteme. Verbesserungspotenzial existiert beispielsweise in der effektiven Nutzung des vorhandenen Aktivkohlevolumens. Aufgrund komplizierter Behältergeometrien kommt es in Behältern nach dem Stand der Technik oft zu einer inhomogenen Verteilung der Kohlenwasserstoffbeladung in der Aktivkohle. Dabei wirken sich auch die für durchströmte Schüttungen typischen Randeffekte des Strömungsprofils negativ aus. Darüber hinaus kann das Adsorptionsverhalten der Aktivkohle in Bezug auf die Kohlenwasserstoffemission während bestimmter Prüfzyklen, beispielsweise des Diurnal-Tests entsprechend Abb. 2.7 (S. 20), noch verbessert werden [ÖZKA-03].

Die Aktivkohlebehälter werden zumeist in der Nähe des Kraftstofftanks im Fahrzeug installiert. Wegen der sehr beengten Bauraumverhältnisse ist es in der Regel nicht möglich, eine Geometrie zu wählen, die in Bezug auf die Adsorptions- und Desorptionsvorgänge optimal ist. Um den verfügbaren Bauraum auszufüllen, müssen komplizierte Formen gewählt werden. Abweichend von der sonst idealen zylindrischen Geometrie kommen ungünstige kubische Formen zum Einsatz. Es handelt sich beispielsweise um konisch zulaufende oder sich erweiternde Aktivkohleschüttungen, bei denen die für die Strömung zur Verfügung stehende Querschnittsfläche entlang der Hauptströmungskordinate erheblich variieren kann [JOHN-97]. Eine leicht konische Form liegt grundsätzlich vor, da die Behälter in Spritzgusstechnik hergestellt werden. Dabei können die Werkzeuge nur zuverlässig entformen und das Bauteil auswerfen, wenn eine konische Form vorliegt.

Insbesondere die Behälter für den US-amerikanischen Markt besitzen nicht nur eine, sondern bis zu vier Kammern mit unterschiedlichen Aktivkohlevolumina. Dies resultiert einerseits ebenfalls aus den Bauraumverhältnissen, in denen meist mehrere kleine Kammern besser als eine große Kammer angeordnet werden können, und andererseits wird damit ein besseres Durchbruchverhalten erzielt. Vergleichende Untersuchungen haben gezeigt, dass Behälter mit mehreren Kammern bei gleichem Gesamtvolumen bessere Emissionswerte besitzen als solche mit nur einer Kammer [LAVO-97, ÖZKA-03]. Allerdings resultiert wegen der zusätzlichen Strömungsumlenkungen und der in jeder Kammer erforderlichen Miese zur Fixierung der Kohleschüttungen auch ein höherer Druckverlust.

Die Behälter müssen individuell für jede Fahrzeugserie ausgelegt werden und durchlaufen bereits in der Entwicklungsphase umfangreiche Emissionstests. Diese erfolgen beispielsweise in einem Sealed Housing for Evaporation Determination (SHED) [MOHR-97]. Ein SHED ist ein Raum, in dem Kohlenwasserstoffemissionen aufgefangen und mittels FID analysiert werden. Es gibt sie in kleinen Ausführungen für Komponententests oder in so großen Ausführungen, dass ganze Fahrzeuge darin Platz finden. Gegenwärtig erfolgt die Behälterentwicklung hauptsächlich empirisch unter Einsatz aufwendiger und teurer Versuche. Typischerweise werden bis zur Serienreife drei Musterphasen durchlaufen. Während jeder der Musterphasen werden mindestens eine, oft aber mehrere Behälterformen getestet. Hierfür werden die Teile anfangs in Lasersintertechnik und später mittels Musterwerkzeugen in Spritzgusstechnik hergestellt. Solche Einzelstücke können einige tausend Euro kosten. Dazu kommt der Testaufwand von einigen Tagen je Variante. Diese Vorgehensweise ist zeitaufwendig, ungenau und kostenintensiv. Da ein großer Preisdruck in der Automobilzulieferindustrie herrscht, möchte man diese Entwicklung verbessern. Hierbei bietet eine kostengünstigere Leistungsanalyse der Behältervarianten ein

erhebliches Einsparpotenzial.

Um zukünftig die Entwicklungskosten zu senken, die Auslegungspräzision zu erhöhen und das Betriebs- und Emissionsverhalten auch theoretisch abbilden zu können, ist ein detailliertes mathematisches Modell der Wärme- und Stoffaustauschvorgänge im Adsorber erforderlich. Bei den Vorgängen in realen Behältern handelt es sich um eine anisotherme Adsorption eines Gemischs aus verschiedenen Kohlenwasserstoffen. Je nach Temperatur und Kraftstoffsorte können in der Gasphase eines Kraftstofftanks hohe Gesamtkonzentrationen der Kohlenwasserstoffe von $600\,000\text{ ppm}$ und mehr vorliegen [LAVO-98]. Entsprechend ist die sonst bei der Modellierung dynamischer Adsorptionsvorgänge oft getroffene Annahme kleiner Konzentrationen [z. B. in LING-96, BART-96a & b] nicht gerechtfertigt. Die aufgrund der hohen Kohlenwasserstoffkonzentrationen freigesetzte Adsorptionswärme verursacht eine nennenswerte Temperaturerhöhung im Behälter. Beispielsweise werden bei Versuchen mit $500\,000\text{ ppm}$ n-Butan im n-Butan-Stickstoff-Gemisch, ausgehend von 23 °C , in der Massentransferzone etwa 70 °C erreicht [LAVO-96]. Durch den Wärmeaustausch mit der Umgebung werden dann radiale Temperaturprofile induziert. Die von hohen Konzentrationen ausgehende Adsorption verursacht auch eine Abnahme des Volumenstroms entlang der Hauptströmungsrichtung.

Randeffekte, die durch das radiale Hohlraumprofil des Festbetts entstehen, sind auch bei Pkw-Aktivkohlebehältern zu beobachten [BAI-03]. Diese Randeffekte sind bereits aus anderen Arbeiten über durchströmte Festbetten bekannt [LING-96, GIES-98b, TSOT-00]. Bei konisch geformten Behältern findet konvektiver und dispersiver Stofftransport auch in radialer Richtung statt. Es ist keine Arbeit über Adsorptionsvorgänge mit Abnahme des Volumenstroms bekannt, die konvektiven Stofftransport in axialer und radialer Richtung berücksichtigt.

Zusammenfassend ist zu sagen, dass mathematische Modelle, die die zuvor beschriebenen Vorgänge in Adsorbentien abbilden können, nach dem veröffentlichten Stand der Wissenschaft nicht verfügbar sind. Bisherige Arbeiten treffen Vereinfachungen, die im vorliegenden Fall nicht zulässig sind. Es sind dies zum Beispiel die Annahme kleiner Konzentrationen, die Vernachlässigung radialer Effekte, die Vernachlässigung des Druckverlusts bzw. die Vorgabe eines konstanten Druckverlusts bei vernachlässigter adsorptionsbedingter Abnahme des Volumenstroms, sowie die homogene Bilanzierung von Festbett und Gasphase [EIGE-86, OLAZ-95, HWAN-95, LAVO-96, LING-96, BART-96b, BATH-98, TSOT-00, BAI-03].

1.2 Zielstellung und Lösungsansatz

Ziel dieser Arbeit ist es daher, ein Berechnungswerkzeug zur Verfügung zu stellen, mit dem das zu erwartende Emissionsverhalten von Pkw-Aktivkohlebehältern simuliert werden kann. Hierfür werden die Adsorptionsvorgänge untersucht und die Parameter, die das Emissionsverhalten beeinflussen, analysiert. Die Erkenntnisse werden dazu verwendet, ein mathematisches Modell zur Simulation der dynamischen Wärme- und Stoffaustauschvorgänge aufzustellen. Die Leistungsfähigkeit des Modells wird mittels beispielhafter Simulationsrechnungen und Vergleich der Ergebnisse mit eigenen Messungen und mit bekannten Ergebnissen aus der Literatur nachgewiesen. Hierfür erforderliche und bisher nicht verfügbare Stoffdaten sowie zur Validierung notwendige Messdaten werden ermittelt.

Es werden die notwendigen Grundlagen erarbeitet, um die Entwicklung und Auslegung von Pkw-Aktivkohlebehältern durch mathematische Modellierung und Simulation sinnvoll unterstützen zu können. Auf dieser Informationsgrundlage kann die Optimierung der Behälter unter Einschränkung des aufwendigen Musterbaus und der Messungen durchgeführt werden. Die Vorgänge in realen Pkw-Aktivkohlebehältern sind sehr komplex und können mit literaturverfügbaren Modellen nicht abgebildet werden. Auch wenn einzelne Aspekte bereits behandelt

wurden, so mussten doch Vereinfachungen getroffen werden, die im vorliegenden Fall nicht zulässig sind. Selbst Arbeiten, die sich speziell mit Aktivkohlebehältern befassen, weisen entsprechende Lücken auf. Beispielsweise betrachtet keine dieser Arbeiten die Mehrkomponentenadsorption. Das in dieser Arbeit abgeleitete mathematische Modell soll den komplizierten Wärme- und Stoffaustauschvorgängen bei der Gemischadsorption von Kohlenwasserstoffen an Aktivkohle gerecht werden. Entsprechend müssen die Bilanzgleichungen so formuliert sein, dass sie die zweidimensionalen, instationären, heterogenen und anisothermen Transport- und Austauschvorgänge beschreiben. Dabei muss die Gasphase als kompressibel angesehen werden, weil die Gasdichte aufgrund der Adsorption zeit- und ortsveränderlich ist. In der Tankatmosphäre können Kohlenwasserstoffkonzentrationen von $600\,000\text{ ppm}$ vorliegen. Deshalb nimmt der Gesamtvolumenstrom bedingt durch die starke Adsorption entlang der Hauptströmungsrichtung ab.

Die Adsorptionsisothermen von Kohlenwasserstoffen an Aktivkohle sind vom Typ I bzw. Typ II. Die Isothermenparameter müssen temperaturabhängig dargestellt werden, damit der Simulation ein Isothermenfeld zugrunde liegt. Der effektive Stofftransportkoeffizient soll in Erweiterung des ursprünglichen LDF-Ansatzes (Linear Driving Force) auch für nichtlineare Isothermen vom Typ I und II eingesetzt werden können. Die Adsorptionenthalpie ist eine Funktion der Temperatur und der Beladung.

In Erweiterung zu bisher veröffentlichten mathematischen Modellen soll in der vorliegenden Arbeit ein Weg aufgezeigt werden, wie radiale Profile der Zielgrößen, insbesondere der Geschwindigkeit in axialer Richtung, unter Berücksichtigung eines aufgrund der Adsorption abnehmenden Volumenstroms berechnet werden können. Hierfür ist die bisher nicht für solche Modellvorstellungen praktizierte simultane Lösung der Impulsbilanzen und der Kontinuitätsgleichung, zusammen mit den heterogenen Stoff- und Wärmebilanzen der festen Phase und der Gasphase, erforderlich. Bisher wurden strömungsdominierte Probleme mit CFD-Programmen und Vorgänge, bei denen der Stoff- und Wärmetransport im Vordergrund steht, mit PDAE-Lösern unter starker Vereinfachung der Strömung gelöst.

Die Auswahl der Adsorptive und der Versuchsparameter richtet sich nach den Erfordernissen der Praxis. So wird zum Konditionieren von Pkw-Aktivkohlebehältern ein Gemisch aus Butan und Stickstoff mit gleichen Volumenanteilen verwendet. Dieses bildet den Realfall nur unzureichend ab, da mit Butan nur eine adsorbierende Komponente vorliegt und hiermit auch nur die Adsorption der leichtflüchtigen Benzinbestandteile abgebildet werden kann. Deshalb wird zur Untersuchung der Gemischadsorptionseffekte, auch von schwerersiedenden Benzinbestandteilen, ein Gemisch aus Toluol und Isooctan herangezogen. Dieses Gemisch wird in der Praxis als Fuel C bezeichnet. Darüber hinaus werden auch einzelne Versuche mit dem Zertifizierungskraftstoff CARB Phase II durchgeführt. Dieser Kraftstoff wird von Pkw-Herstellern benutzt, wenn ihre Fahrzeuge Emissionstests absolvieren, die zum Nachweise der Einhaltung entsprechender Grenzwerte seitens des Umweltgesetzgebers gefordert werden.

In die Untersuchungen werden verschiedene marktverfügbare und etablierte Aktivkohlesorten einbezogen. Die Adsorbentien werden einer ausführlichen chemischen, physikalischen und mechanischen Analyse unterzogen. Dies ist erforderlich, da Parameter wie zum Beispiel der Porendurchmesser, der Hohlraumanteil und die Schüttdichte des Aktivkohlebetts im Adsorbermodell benötigt werden. Um Chargenschwankungen auszuschließen, werden auch Eigenschaften untersucht, die sonst aus Datenblättern hervorgehen.

Gemessene Einkomponentenisothermen bilden die Grundlage zur Berechnung der Mehrkomponentenadsorption. Hierfür stehen Theorien aus der Literatur zur Verfügung. Bisher nicht verfügbare Einkomponentengleichgewichte, insbesondere die Isothermen von Butan, Toluol und Isooctan an den verschiedenen Aktivkohlesorten, werden gemessen. Die hierfür erforderliche Versuchsanlage wird konzipiert und aufgebaut.

Zur Bestätigung und nötigenfalls Anpassung der Modellparameter sind zunächst Durchbruchversuche im Labormaßstab erforderlich. Mit dem auf diese Weise getesteten Modell kann die Simulation der dynamischen Vorgänge im technischen Adsorber erfolgen. Temperatur- und Konzentrationsmessungen zur Analyse der Massentransferzonen und Durchbruchkurven bei verschiedenen Betriebsbedingungen im technischen Adsorber liefern die Grundlage zur Validierung der Simulationsergebnisse. Die benötigten Versuchsanlagen sowohl für Messungen im Labormaßstab als auch im technischen Adsorber werden im Rahmen der Arbeit konzipiert und aufgebaut.

2 Zum Stand der Adsorptionstechnik und der Adsorbermodellierung

2.1 Adsorptionstheorie und Begriffe

Die Terminologie, die im Bereich der Adsorptionstechnik Verwendung findet, wurde durch eine Arbeitsgruppe der INTERNATIONAL UNION of PURE and APPLIED CHEMISTRY (IUPAC) festgelegt [IUPA-72]. Anhand der gebräuchlichen Abb. 2.1 werden die Begriffe erläutert [KUEM-90, BATH-01]. Hierbei wird, wie im deutschen Sprachgebrauch üblich, auch zwischen Adsorpt und Adsorbat differenziert. Demnach ist

- Adsorption die Anlagerung eines Moleküls aus einer gasförmigen oder flüssigen Phase an einen Feststoff oder an eine Flüssigkeit,
- Desorption die Entfernung eines adsorbierten Moleküls von einem Feststoff und Überführung in die freie fluide Phase,
- Adsorbens der Feststoff, der das zu adsorbierende Molekül bindet,
- Adsorptiv das zu adsorbierende Molekül, noch in der fluiden Phase befindlich,
- Adsorpt das adsorbierte Molekül und
- Adsorbat der Komplex aus Adsorpt und Adsorbens.

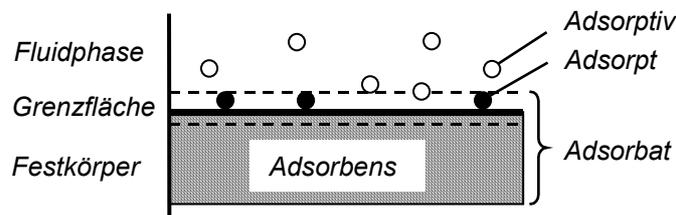


Abb. 2.1: Begriffe der Adsorption

Nach dem Absolutbetrag der Adsorptionseenthalpie wird zwischen physikalischer Adsorption (Physisorption) und chemischer Adsorption (Chemisorption) unterschieden. Die physikalische Adsorption ist vor allem auf VAN DER WAALSsche Wechselwirkungen (Dipolkräfte, Dispersionskräfte, Induktionskräfte) zurückzuführen. Die Wechselwirkungsenergien erreichen nur selten Werte $> 50 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Für die Chemisorption wird der Ablauf chemischer Reaktionen zwischen Adsorbens und Adsorptiv (Oberflächenreaktionen) postuliert, die mit Wechselwirkungsenergien (Reaktionsenthalpien) in typischen Größenordnungen von 60 bis $450 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ verbunden sind [KUEM-90].

Die graphische Darstellung von Adsorptionsgleichgewichten erfolgt zweckmäßig mittels Isothermen. Die typischen Verläufe von Adsorptionsisothermen reiner Stoffe, die auf Physisorption beruhen, werden nach [IUPA-72] in fünf Typen klassifiziert. Die Abb. 2.2 charakterisiert die Isothermenverläufe durch die Beladung X , den Quotienten aus Masse Adsorpt pro Masse Adsorbens, als Funktion der relativen Sättigung in der Gasphase p/p_0 . In Abb. 2.2 ist in Erweiterung zu [IUPA-72] auch die stufenweise Ausbildung einer multimolekularen Schicht als Isothermentyp dargestellt. Mit Isosteren und Isobaren sind weitere Darstellungsformen bekannt, in denen die thermodynamischen Gleichgewichte durch den Relativdruck als Funktion der Temperatur bei konstanter Beladung bzw. der Beladung als Funktion der Temperatur bei konstantem Relativdruck beschrieben werden.

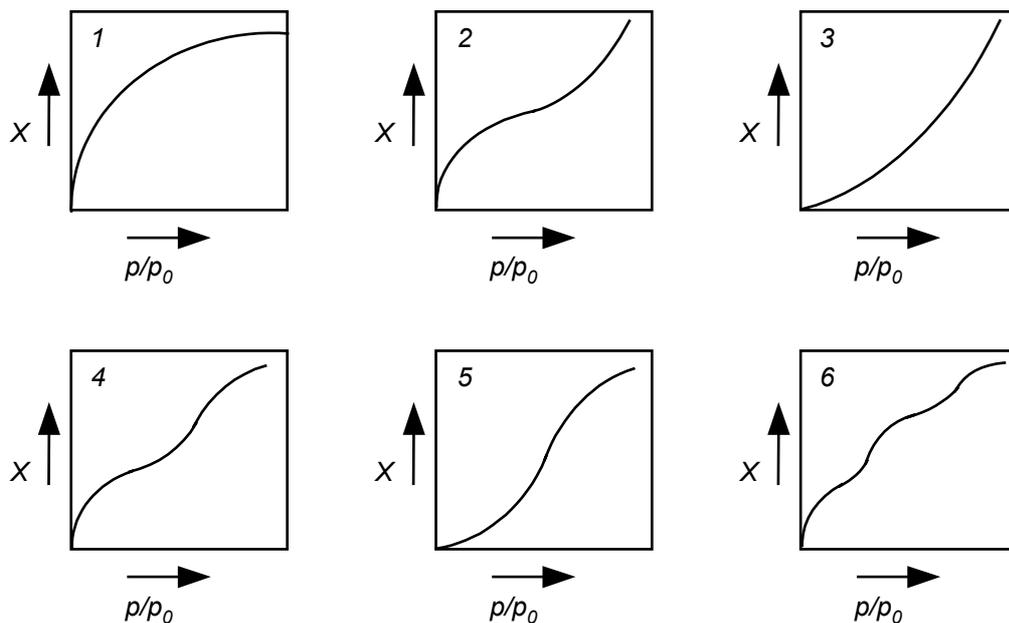


Abb. 2.2: Isothermentypen nach IUPAC [IUPA-72]

Typ I konkave Isotherme

Typ II Mehrschichtenadsorption

Typ III konvexe Isotherme ohne Sättigung

Typ IV Mehrschichtenadsorption mit Sättigung

Typ V konvexe Isotherme mit Sättigung

Typ VI stufenweise Ausbildung einer multimolekularen Schicht

2.1.1 Formale Beschreibung von Einkomponentengleichgewichten

In der Literatur ist eine Vielzahl von Isothermengleichungen verfügbar [RUTH-84, KAST-88, KUEM-90, GREG-91]. Für die Adsorption von Kohlenwasserstoffen sind insbesondere die Isothermen von Typ I und Typ II, entsprechend Abb. 2.2, relevant. Isothermen vom Typ I werden auch günstige Isothermen genannt, weil sie zu einer desto steileren Konzentrationsfront führen, je größer die Eintrittskonzentration ist. Eine günstige Isotherme liegt vor, wenn ihre Krümmung $d^2X/d(p/p_0)^2$ negativ ist. Die LANGMUIR-Gleichung beschreibt beispielsweise eine Isotherme vom Typ I. Die ihr zugrunde liegende Modellvorstellung erlaubt die monomolekulare Bedeckung des Porensystems. Kohlenwasserstoffe adsorbieren jedoch auch in mehreren Schichten, wobei es in mikroporösen Adsorbentien zur Porenkondensation kommen kann. Solches Verhalten wird vorzugsweise mit dreiparametrischen Isothermen, wie zum Beispiel der TÔTH- und der LANGMUIR-FREUNDLICH-Isotherme beschrieben. Zahlreiche Autoren nutzen diese und weitere Isothermenmodelle zur Auswertung von Gleichgewichtsdaten [GANS-86, EIDE-89, FORB-94, VOSS-01] bzw. als Grundlage zur Simulation dynamischer Adsorptionsprozesse [EIGE-86, OLAZ-95, HWAN-95, LAVO-96, LING-96, BART-96, BATH-98].

Mit der **LANGMUIR-Gleichung** wird zunächst eine zweiparametrische Isotherme eingeführt [LANG-18]. Die Gleichgewichtsbeladung einer Komponente X_{gl} wird wie folgt geschrieben

$$X_{gl} = X_m \cdot \frac{b \cdot \Phi}{1 + b \cdot \Phi} \quad (2.1)$$

In dieser Darstellung wird die relative Sättigung Φ als Verhältnis von Partialdruck p zu Sättigungsdampfdruck p_0 dieser Komponente bei gegebener Temperatur

$$\Phi = \frac{p}{p_0} \quad (2.2)$$

eingesetzt. Die Parameter X_m , Beladung bei monomolekularer Bedeckung, und b werden in üblicher Weise durch Linearisierung der Isothermengleichung,

$$\frac{\Phi}{X_{gl}} = \frac{1}{X_m} \cdot \Phi + \frac{1}{b \cdot X_m}, \quad (2.3)$$

und Bestimmung von Steigung und Achsenabschnitt gewonnen. Da die Parameter X_m und b temperaturabhängig sind, muss diese Auswertung für mehrere Isothermen erfolgen. Auf diese Weise resultieren Wertepaare aus X_m bzw. b für verschiedene Temperaturen T_s , die wiederum mittels linearer Regression entsprechend

$$X_m = \exp\left(k_{X,1} + \frac{k_{X,2}}{T_s}\right) \quad (2.4)$$

und

$$b = \exp\left(k_{b,1} + \frac{k_{b,2}}{T_s}\right) \quad (2.5)$$

ausgewertet werden können. Wenn die temperaturabhängigen Parameter aus Gl. (2.4) und (2.5) in Gl. (2.3) eingesetzt werden, entsteht für jedes Adsorptiv ein stetiges Isothermenfeld, das im Zusammenhang mit der Gemischadsorptionstheorie für die Berechnung von Beladungsverläufen in einem Adsorber verwendet werden kann.

Die Steigung der LANGMUIR-Isotherme, die zur Berechnung des effektiven Stofftransportkoeffizienten zwischen kontinuierlicher Gasphase und Porensystem benötigt wird, lautet

$$\frac{\partial X_{gl}}{\partial \Phi} = X_m \cdot b \cdot \frac{1}{(1 + b \cdot \Phi)^2}. \quad (2.6)$$

Unter der Annahme, dass in der ersten adsorbierten Schicht, wie bei LANGMUIR, die konstante Adsorptionsenergie, zusammengesetzt aus Verdampfungs- und Bindungsenergie, frei wird, für die folgenden Schichten aber nur noch die Verdampfungsenergie, wurde von den Autoren BRUNAUER, EMMETT und TELLER eine Gleichung für die mehrschichtige Adsorption abgeleitet. Diese besitzt drei Parameter, wie in Gl. (2.7) dargestellt, wobei N für die Anzahl möglicher Schichten steht [BRUN-38].

$$X_{gl} = X_m \frac{b \cdot \Phi}{1 - \Phi} \cdot \frac{1 - (N + 1) \cdot \Phi^N + N \cdot \Phi^{N+1}}{1 + (b - 1) \cdot \Phi - b \cdot \Phi^{N+1}}. \quad (2.7)$$

Für den speziellen Fall des Grenzübergangs von $N \rightarrow \infty$ erhält man die Beziehung, die zumeist als **BET-Gleichung** bezeichnet wird. Die Parameterbestimmung von X_m , Beladung bei monomolekularer Bedeckung, und b erfolgt durch Linearisierung der Isothermengleichung

$$\frac{\Phi}{X_{gl} \cdot (1 - \Phi)} = \frac{b - 1}{b \cdot X_m} \Phi + \frac{1}{b \cdot X_m} \quad (2.8)$$

unter Variation des dritten Parameters N . Der Linearitätsbereich ist gegenüber der entsprechenden Darstellung der LANGMUIR-Gleichung deutlich erweitert, in der Regel bis $\Phi \leq 0,3$ [KAST-88]. Die Temperaturabhängigkeit von X_m und b wird wiederum mittels linearer Regression von Gl. (2.4) und Gl. (2.5) aus Messdaten ausgewertet.

Die Steigung der BET-Isotherme zur Berechnung des effektiven Stofftransportkoeffizienten lautet

$$\frac{\partial X_{gl}}{\partial \Phi} = X_m \cdot \left(\frac{\partial}{\partial \Phi} \left(\frac{b \cdot \Phi}{1 - \Phi} \right) \cdot \frac{1 - (N + 1) \cdot \Phi^N + N \cdot \Phi^{N+1}}{1 + (b - 1) \cdot \Phi - b \cdot \Phi^{N+1}} \right) + X_m \cdot \left(\frac{b \cdot \Phi}{1 - \Phi} \cdot \frac{\partial}{\partial \Phi} \left(\frac{1 - (N + 1) \cdot \Phi^N + N \cdot \Phi^{N+1}}{1 + (b - 1) \cdot \Phi - b \cdot \Phi^{N+1}} \right) \right), \quad (2.9)$$

wobei hier wegen der besseren Übersichtlichkeit auf die Ausführung der Ableitungen verzichtet wird.

Weiterhin liegt mit der **TÓTH-Isotherme** eine dreiparametrische Gleichung vor, die gut zur Darstellung von Adsorptionsgleichgewichten von Kohlenwasserstoffen an Aktivkohle geeignet ist [TÓTH-62]. Die Parameter der Isothermengleichung

$$X_{gl} = X_m \frac{\Phi}{\left(\frac{1}{b} + \Phi^N \right)^{1/N}} \quad (2.10)$$

werden mittels nachfolgender Gleichung durch lineare Regression

$$X_{gl}^{-N} = \frac{X_m^{-N}}{b} \Phi^{-N} + X_m^{-N} \quad (2.11)$$

bestimmt.

Mit der **LANGMUIR-FREUNDLICH-Gleichung** ist eine dreiparametrische Isotherme bekannt, auf die die IAS-Theorie angewendet werden kann. Sie beschreibt bei hohen Partialdrücken das Sättigungsphänomen und geht bei niedrigen Partialdrücken in die FREUNDLICH-Isotherme über [SIPS-48]. Die Isothermengleichung lautet

$$X_{gl} = X_m \frac{b \cdot \Phi^N}{1 + b \cdot \Phi^N}, \quad (2.12)$$

und die Geradengleichung wird wie folgt geschrieben:

$$\frac{1}{X_{gl}} = \frac{1}{X_m \cdot b} \Phi^{-N} + \frac{1}{X_m}. \quad (2.13)$$

2.1.2 Untersuchung von Mehrkomponentengleichgewichten

Auch Gemischadsorptionsmodelle werden in verschiedenen Literaturquellen beschrieben [KAST-88, RUTH-84]. Die „Ideal Adsorbed Solution“-Theorie (IAST) von MYERS und PRAUSNITZ zeigt beste bis gute Ergebnisse bei Adsorptiven mit vergleichbaren Adsorptionseigenschaften. Andernfalls versagen die Modelle, die der Theorie zugrunde liegen [MYER-65]. Zum Beispiel berichtet VOSS, dass die IAST durchweg gute bis sehr gute Ergebnisse für die Adsorption von idealen Gas- und Dampfgemischen an Herdofenkoks liefert [VOSS-01]. Zu diesem Schluss kommt er, als er eine umfassende Analyse und eine vergleichende Untersuchung von Gemischadsorptionstheorien durchführt. Als Beispiele werden Vergleiche zwischen gemessenen und gerechneten Binär-gleichgewichten eines Distickstoffoxid-Kohlendioxid-Gemischs und eines Benzol-Toluol-Gemischs angeführt. Ersteres wird mittels IAST mit einer mittleren Abweichung um 3 % und letzteres mit einer von weniger als 5 % vorausgesagt.

Auch die Gruppe um SCHLÜNDER liefert Forschungsarbeiten zur Untersuchung der Anwendbarkeit und Leistungsfähigkeit von Gemischadsorptionsmodellen für diverse Stoffsysteme. EIDEN wendet die Modelle auf die Adsorption von Benzol, Hexamethyldisiloxan und Dichlormethan an Aktivkohle an und stellt mit Erfolg das Modell der mehrphasig idealadsorbierten Lösung (MIAS), als Erweiterung der IAST, vor [EIDE-89]. Die Arbeit von FORBERT untersucht die nichtideale Gemischadsorption von Wasserdampf in Verbindung mit Lösemitteldämpfen von Toluol und Dichlormethan an Aktivkohle [FORB-94]. Es wird bemängelt, dass zuvor veröffentlichte Ansätze zur Beschreibung der Gemischadsorption von Wasser-Lösemittel-Dämpfen an Aktivkohle bislang nicht mit einer ausreichenden Menge von experimentellen Ergebnissen abgesichert wurden. FORBERT stellt ein eigenes Modell vor, in das nur die entsprechenden Reinstoffgleichgewichte eingehen, und führt eine vergleichende Bewertung durch. Im Vergleich zu Literaturmodellen zeigt sein eigenes Verfahren bei Gemischgleichgewichten an Aktivkohle C40/4 eine höhere Vorhersagegenauigkeit, sowohl für die adsorbierten Lösungsmittel als auch für die adsorbierten Wasservolumina. Unter Einsatz von SC XII ist es in Bezug auf die berechneten Lösungsmittelvolumina dem besten Modell aus der Literatur leicht unterlegen; für die adsorbierten Wasservolumina auf dieser Aktivkohle ist die Vorhersage mit beiden Methoden unbefriedigend. Die Bezeichnungen C40/4 und SC XII stehen für Aktivkohlesorten der Firma Carbo-Tech bzw. Chemviron Carbon.

Speziell für die Gemischadsorption von Adsorptiven, die als Reinstoffe eine Isotherme vom Typ I liefern, und Adsorptiven, die eine Reinstoffisotherme vom Typ V zeigen, stellen TALU und STAUDT die Association Theory für die Mehrkomponentenadsorption vor [TALU-99]. Sie unterstellen die Clusterbildung zwischen den Komponenten im Adsorpt und berechnen Fugazitäten dafür. Des Weiteren werden Zustandsgleichungen für die Komponenten im Adsorptiv und Phasengleichgewichtsbedingungen formuliert. Es resultieren schließlich Gemischisothermen, die auf der Auswertung von Einkomponentengleichgewichten basieren.

Tab. 2.1 zeigt eine Übersicht von Arbeiten, die hier im Zusammenhang mit der Gemischadsorption von Interesse sind.

Tab. 2.1: *Literaturübersicht zur Mehrkomponentenadsorption*

Autoren & Literaturstelle	Adsorptiv/Adsorbens	Theorie	Ergebnis
MARKHAM und BENTON [MARK-31]	verschiedene, Typ I Isotherme	erweiterte Langmuir Isotherme	Einführung des Modells
HILL [HILL-48]	verschiedene, Typ I und Typ II Isothermen	erweiterte BET-Gleichung	Einführung des Modells
MYERS und PRAUSNITZ [MYER-65]	Kohlenwasserstoffe an Aktivkohle, Kohlenmonoxid/Sauerstoff an Silicagel, Propan/Propylen und Acetylen/Ethylen an Aktivkohle und Silicagel, Kohlendioxid/Ethylen an Aktivkohle	IAST	Einführung des Modells und Validierung Gültigkeit mehrfach auch von anderen Autoren bestätigt [KAST-88]
KAST [KAST-88], RUTHVEN [RUTH-84]	verschiedene	verschiedene	Fachbücher mit Übersicht und Erklärung zur Gemischadsorptionstheorie
EIDEN [EIDE-89]	organische Dämpfe von Benzol, Hexamethyldisiloxan und Dichlormethan an Aktivkohle	MIAS als Erweiterung der IAST	Einführung der MIAS und Nachweis der Gültigkeit
FORBERT [FORB-94]	nichtideale Gemischadsorption von Wasserdampf mit Lösemitteldämpfen von Toluol und Dichlormethan an Aktivkohle	verschiedene aus Literatur und eigene	überwiegend bessere Vorhersagegenauigkeit mit eigenem Modell im Gegensatz zu Literaturmodellen

DREISBACH [DREI-98b]	Adsorption methanhaltiger Gasgemische an Aktivkohle	verschiedene	Veröffentlichung von Stoffdaten
TALU und STAUDT [TALU-99]	Gemischadsorption für Komponenten, die als Reinstoffe nach Typ I und Typ V adsorbieren	Association Theory für Mehrkomponentenadsorption	Einführung des Modells und Nachweis der Gültigkeit
VOSS [VOSS-01]	Distickstoffoxid-Kohlendioxid-Gemisch und Benzol-Toluol-Gemisch an Herdofenkoks	verschiedene aus Literatur und eigene	PRAST mit NRTL-Ansatz als einzige der betrachteten Theorien in der Lage, sowohl ideales als auch nichtideales Verhalten zu modellieren

Im vorherigen Abschnitt wurden die formalen Zusammenhänge zur Beschreibung von Einkomponentengleichgewichten dargestellt. Darauf aufbauend wird nun die IAS-Theorie nach MYERS und PRAUSNITZ [MYER-65] näher betrachtet. Mit ihrer Hilfe können Gemischgleichgewichte auf Grundlage der Einkomponentengleichgewichte berechnet werden. Dies ist hier Voraussetzung, da keine Gemischgleichgewichte gemessen und somit beispielsweise auch keine Aktivitätskoeffizienten ermittelt werden konnten. Die IAST wurde von den genannten Autoren anhand von experimentellen Daten der Adsorption von Kohlenwasserstoffen an Aktivkohle validiert. Es wird angenommen, dass die Wechselwirkung zwischen den einzelnen Adsorptkomponenten mit dem Adsorbens gegenüber der Wechselwirkung zwischen den Komponenten im Adsorpt untereinander überwiegt. Diese Annahme ist gerechtfertigt, da durch die Auswertung einer Anzahl von binären Datensätzen festgestellt werden konnte, dass die IAST bis zu Bedeckungsgraden von 30 % der Maximalbeladung in der Regel gute Ergebnisse liefert [VOSS-01].

Nachfolgend wird die IAST auf die Einkomponentenisotherme nach LANGMUIR angewendet. Die Anwendung der IAST auf die BET-Gleichung ist zwar möglich, jedoch nicht für eine numerische Lösung im Rahmen von Simulationsrechnungen zugänglich, da das Spreitungsintegral nach dessen Lösung nicht nach dem Partialdruck aufgelöst werden kann.

Ausgangspunkt der IAST ist die Bedingung für das thermodynamische Gleichgewicht im idealen Fall ($\gamma_i = 1$)

$$p \cdot y_i = p_i^0 \cdot x_i. \quad (2.14)$$

Darin ist p_i^0 der Gleichgewichtsdruck in der Gasphase (auch fiktiver reiner Dampfdruck genannt), der sich bei der Temperatur und dem Spreitungsdruck π einstellen würde, wenn nur die Komponente i vorhanden wäre [KAST-88]. Der Zusammenhang zwischen dem Spreitungsdruck und dem fiktiven reinen Dampfdruck ist durch das Spreitungsintegral

$$\frac{\pi_i^0 \cdot A}{R \cdot T} = \int_0^{p_i^0} n_i^0 \cdot d \ln p_i^0 = n_{m,i} \cdot \ln(1 + B_i \cdot p_i^0) \quad (2.15)$$

gegeben, dessen Lösung die obere Grenze des Integrals ist. Auf der rechten Seite von Gleichung (2.15) ist die Integration für den Fall der LANGMUIR-Gleichung bereits ausgeführt.

Durch die Gleichgewichtsbedingung

$$p^* \cdot \sum_i \frac{Y_i}{p_i^0} = 1 \quad (2.16)$$

und die Forderung, dass der Spreitungsdruck

$$\pi_1^0 = \pi_2^0 = \pi_i^0 \quad (2.17)$$

für alle Komponenten gleich sein muss, sind die fiktiven reinen Dampfdrücke

$$p_i^0 = \frac{1}{B_i} \cdot \left(\exp\left(\frac{\pi_i^0 \cdot A}{R \cdot T} \cdot \frac{1}{n_{m,i}}\right) - 1 \right) \quad (2.18)$$

explizit durch Iteration bestimmbar [MYER-65, KAST-88]. Für die total adsorbierte Menge n_{ges} gilt der Ansatz

$$n_{ges} = \left(\sum_i \frac{x_i}{n_i^0} \right)^{-1} \quad (2.19)$$

Die hierfür benötigte fiktive reine Beladung n_i^0 resultiert daraus, dass der fiktive reine Dampfdruck nach Gl. (2.18) in die Isothermengleichung eingesetzt wird. Dadurch kann Gl. (2.19) zu

$$n_{ges} = \left(\sum_i \frac{x_i \cdot \exp\left(\frac{\pi_i^0 \cdot A}{R \cdot T} \cdot \frac{1}{n_{m,i}}\right)}{n_{m,i} \cdot \left(\exp\left(\frac{\pi_i^0 \cdot A}{R \cdot T} \cdot \frac{1}{n_{m,i}}\right) - 1 \right)} \right)^{-1} \quad (2.20)$$

konkretisiert werden und auch die tatsächlich vorliegenden adsorbierten Mengen der Komponenten n_i sind mit

$$n_i = x_i \cdot n_{ges} \quad (2.21)$$

berechenbar.

2.2 Messung und Auswertung von Adsorptionsdaten

Gemessene Daten von Adsorptionsgleichgewichten, die der Literatur entnommen werden können, sind grundsätzlich schwer auf andere Systeme übertragbar. Durch die praktisch zahllose Menge von Adsorptiv-Adsorbens-Kombinationen ist es ohnehin schwierig, Messungen mit gleichen Stoffsystemen zu finden. Dazu kommt, dass selbst Adsorbentien, insbesondere Aktivkohlen, die zwar vom gleichen Typ sind, aber aus unterschiedlichen Chargen stammen, nennenswert unterschiedliche Messergebnisse liefern können. So ist es auch im Rahmen der vorliegende Arbeit nicht sinnvoll, auf Gleichgewichtsdaten anderer Autoren zurückzugreifen. Wenn auch für Butan einige Daten veröffentlicht wurden, so reichen sie nicht aus, um daraus ein Isothermenfeld mit temperaturabhängigen Parametern zu konstruieren. Die Adsorption von Toluol als Adsorptiv ist aus der Lösemittelrückgewinnung gut bekannt [FORB-94], jedoch werden dort überwiegend dampfaktivierte Formaktivkohlen mit vier Millimeter Durchmesser eingesetzt. Diese zeigen gänzlich andere Adsorptionseigenschaften als die chemischen Aktivate mit Durchmessern von knapp zwei bis drei Millimetern, die in Pkw-Aktivkohlebehältern eingesetzt werden.

SIEVERS stellt noch 1993 fest, dass die Anzahl von veröffentlichten Messungen von Mehrkomponentengleichgewichten, insbesondere mit drei oder vier Komponenten, gering ist [SIEV-93]. Dies wird mit dem hohen apparativen Aufwand für Mehrkomponentenmessungen begründet.

2.2.1 Ermittlung von Adsorptionsgleichgewichten

Messungen von Adsorptionsgleichgewichten werden grundsätzlich in dynamische und statische Methoden unterteilt [STAU-94]. Bei den dynamischen Methoden wird typischerweise das Durchbruchverhalten von durchströmten Festbetten unter Variation der Einströmbedingungen, insbesondere der Konzentration, untersucht. Das Gleichgewicht wird aus dem Wertepaar aus Konzentration und Durchbruchzeit bzw. bis dahin pro Einheitsmasse adsorbierter Substanzmenge ermittelt. Demgegenüber wird das Adsorbens bei den statischen Methoden vom Adsorptiv umspült, wobei keine Durchströmung erfolgt. Das Gleichgewicht ist bei der Adsorption eines Gases durch den Beladungsgrad des Adsorbens und den Partialdruck des Adsorptivs in der koexistierenden Gasphase bestimmt.

Die Bestimmung von Adsorptionsgleichgewichten von reinen Gasen an porösen Stoffen erfolgt bevorzugt nach der gravimetrischen oder der volumetrischen Methode [DREI-98b]. Dabei werden zur Bestimmung der adsorbierten Masse die Effekte ausgenutzt, die bei der Adsorption von Gasmolekülen an einem Festkörper messbar sind.

Abb. 2.3 verdeutlicht den Aufbau für volumetrische und Abb. 2.4 für gravimetrische Messungen. Hauptbestandteile der Volumetrie sind ein kalibriertes Dosiervolumen, ein kalibrierter Probenraum, jeweils Druck- und Temperaturmessungen und eine Messgasversorgung. Bei idealem Verhalten ist die vorgelegte Gas- oder Dampfmenge mit der Zustandsgleichung für ideale Gase und bei realem Verhalten unter Hinzunahme der Realgasfaktoren zu ermitteln. Wenn das Ventil zwischen Probenraum und Dosiervolumen geöffnet wird und der Gleichgewichtszustand erreicht ist, kann mittels Massenbilanz in der Gasphase auf die adsorbierte Menge geschlossen werden.

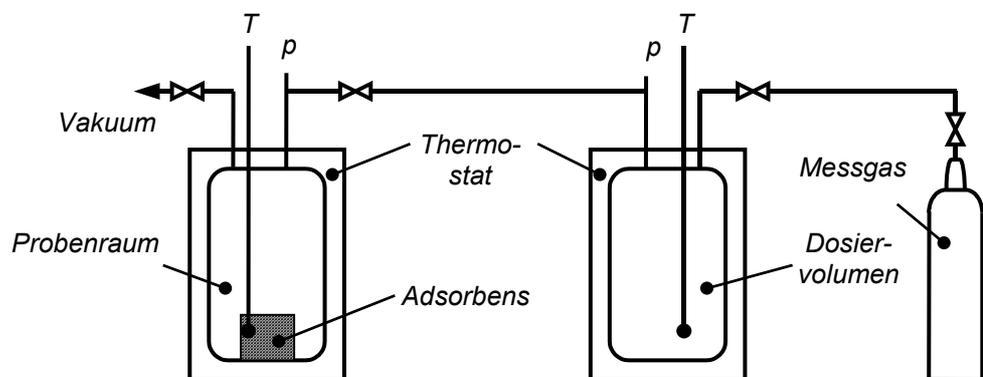


Abb. 2.3: Prinzipieller Aufbau für volumetrische Messungen

Bei der gravimetrischen Messung wird die adsorbierte Menge aus dem Signal einer Mikrowaage ermittelt. Da die Probe unterschiedlichen Drücken und Temperaturen und somit unterschiedlichen Auftriebskräften ausgesetzt ist, muss dieses Signal um den Betrag des Auftriebs korrigiert werden [STAU-94, DREI-98b, SEIF-03].

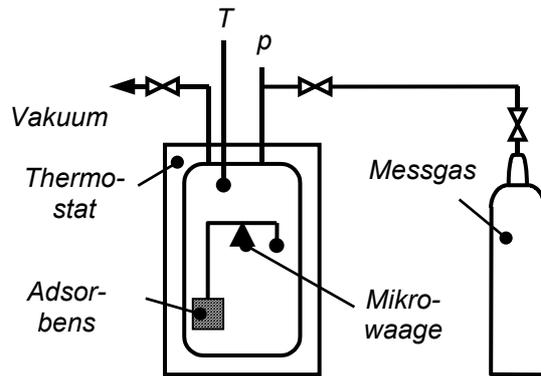


Abb. 2.4: Prinzipieller Aufbau für gravimetrische Messungen

Für die Bestimmung von Adsorptionsgleichgewichten von Gasgemischen werden die Volumengravimetrie, die Volumenchromatographie, die Volumendensometrie und Kombinationen daraus eingesetzt [DREI-98b]. Neben dem volumetrischen Dosier- und dem zumeist gravimetrischen Analysesystem wird hier noch eine spektrometrische oder chromatographische Messtechnik benötigt, um die Zusammensetzung der koexistierenden Gasphase zu bestimmen. Die Entwicklung derartiger Messtechnik kann anhand verschiedener Arbeiten nachvollzogen werden [STAU-94, DREI-98b, NAKA-01, DREI-02, SEIF-03].

2.2.2 Auswertung der Adsorptionseenthalpie

Bei der Adsorption von Kohlenwasserstoffen aus der Gasphase an Aktivkohle wird die Adsorptionseenthalpie in der Größenordnung von einigen hundert kJ/kg Adsorpt freigesetzt. Wenn entsprechend hohe Konzentrationen vorliegen, ist eine nicht zu vernachlässigende Wärmetönung im Adsorber zu beobachten. Die Adsorptionseenthalpie wird in der festen Phase frei und heizt diese auf (Adsorption) beziehungsweise kühlt sie ab (Desorption). Entsprechend kommt es in der Folge zum Wärmeaustausch zwischen den Phasen.

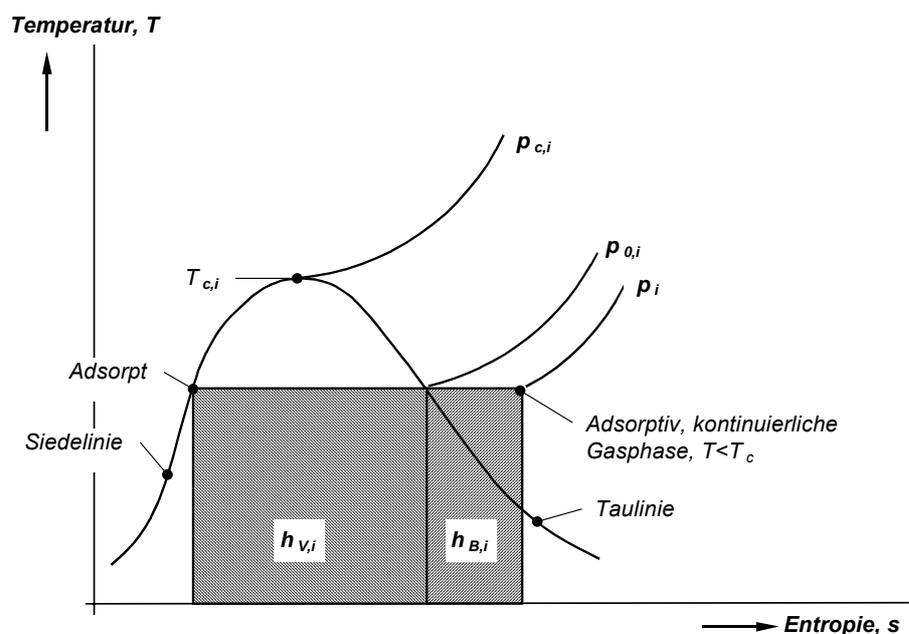


Abb. 2.5: Darstellung der Adsorptionseenthalpie im T-s-Diagramm

Im unterkritischen Bereich kann die molare differentielle Adsorptionseenthalpie h_{Ads} grundsätzlich aus den Anteilen Verdampfungsenthalpie h_v , Bindungsenthalpie h_B und Konfigurationseenthalpie h_K bestehen

$$h_{\text{Ads}} = h_V + h_B + h_K. \quad (2.22)$$

Dabei wird angenommen, dass der Zustandspunkt des Adsorpts im T-s-Diagramm (Abb. 2.5) auf der Siedelinie liegt. Die Fläche unter der Isothermen zwischen Siedepunkt und Taupunkt ist gleichbedeutend mit der Verdampfungsenthalpie h_V . Der Zustandspunkt des Adsorptivs in der kontinuierlichen Gasphase ist je nach Partialdruck p_i , beziehungsweise relativer Sättigung $p_i/p_{0,i}$, mehr oder weniger weit rechts vom Taupunkt. Die Bindungsenthalpie h_B ist gerade die Energie, die notwendig ist, um eine Verdichtung vom Partialdruck p_i im Gasraum auf den Sättigungsdampfdruck $p_{0,i}$ auf der Taulinie herbeizuführen [KAST-88].

Bei einer temperaturabhängigen Sättigungsbeladung, wie sie in Gl. (2.4) angenommen wird, ist der Bedeckungsgrad bei konstanter Beladung aufgrund der Wärmeausdehnung des Adsorpts mit der Temperatur veränderlich. Dies bewirkt die Konfigurationsenthalpie h_K als zusätzlicher Energiebeitrag, der durch die Umverteilung auf andere Adsorptionsplätze infolge der mit der Temperatur geänderten Platzverhältnisse erzwungen wird [VGEM-96].

Die temperaturabhängige molare Verdampfungsenthalpie h_V in J/mol wird nach FRATZSCHER und PICT [FRAT-93] mit

$$h_V = 4186,8 \cdot \exp \left[RA + RB \cdot \ln \left(\frac{1-T_r}{1-T_{rb}} \right) + RC \cdot \left(\ln \left(\frac{1-T_r}{1-T_{rb}} \right) \right)^2 \right] \quad (2.23)$$

und

$$T_r = \frac{T_s}{T_c} \quad \text{und} \quad T_{rb} = \frac{T_b}{T_c} \quad (2.24)$$

berechnet. Dabei ist T_s die gerade in der Aktivkohle vorliegende Temperatur, T_b die Siedetemperatur des Adsorptivs bei 101,3 kPa und T_c die kritische Temperatur des Adsorptivs. In Tab. 2.2 sind die Parameter RA , RB , RC und die Temperaturen verzeichnet.

Tab. 2.2: Parameter zur Berechnung der molaren Verdampfungsenthalpie [FRAT-93]

Parameter	Einheit	Butan	Toluol	Isooctan
RA	1	8,57874	8,98644	9,01930
RB	10^{-1}	3,68156	3,59293	3,82212
RC	10^{-2}	-0,58685	-1,10551	-0,50309
T_c	K	424,82	593,0	543,9
T_b	K	272,59	383,8	372,4

Die molare Bindungsenthalpie h_B wird nach der Beziehung von POLANYI [POLA-14] mittels

$$h_B = -R \cdot T_s \cdot \ln \left(\frac{p_i}{p_{0,i}} \right) = -R \cdot T_s \cdot \ln(\Phi_i) \quad (2.25)$$

berechnet. Durch den Zusammenhang von relativer Sättigung Φ und Beladung X gemäß der Sorptionsisotherme wird damit die Bindungsenergie eindeutig der Beladung zugeordnet [KAST-88].

Als letzter Anteil der AdsorptionSENTHALPIE wird die Konfigurationsenthalpie h_K betrachtet. Sie wird mit

$$h_K = \beta \cdot R \cdot T_s^2 \cdot \frac{1}{1 - \frac{X}{X_0}} \quad (2.26)$$

ermittelt und ist sowohl von der Temperatur als auch von der Beladung abhängig [VGEM-96]. Hierin ist β der Wärmeausdehnungskoeffizient des Adsorpts und X_0 die Sättigungsbeladung, die korrespondierend zu einer relativen Sättigung von $p/p_{0,i} = 1$ feststellbar wäre.

2.2.3 Bestimmung der Stofftransportkinetik

Die Stofftransportkinetik wird durch den Transport der Adsorptive aus der kontinuierlichen Gasphase durch die Grenzschicht und die Poren bis zu den Adsorptionsplätzen bestimmt. Dabei sind unterschiedliche Stofftransportphänomene wirksam. Entsprechend einer Darstellung von BATHEN [BATH-01] können die in Abb. 2.6 verzeichneten Stofftransportmechanismen bei der Adsorption auftreten. Es gibt verschiedene Ansätze, diese Mechanismen mathematisch zu beschreiben. Die physikalisch gründlichste Modellierungsvariante stellen die Porendiffusionsmodelle dar. Sie koppeln die Differentialgleichungen für Stoff- und Wärmetransport im Gasraum des Festbetts und im Adsorbens Korn [VGEM-96]. Auch die teilweise parallel ablaufenden Transportmechanismen im Porensystem können so berücksichtigt werden. Es liegen radiale Profile der Gaskonzentration im Porensystem und der Beladung im Feststoff vor. Diese stellen die treibende Kraft für den Stofftransport in den Poren dar.

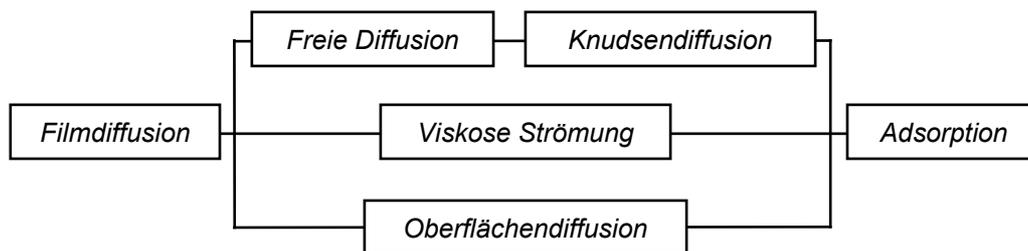


Abb. 2.6: Stofftransportmechanismen bei der Adsorption

Im Gegensatz dazu werden die einzelnen Transportwiderstände bei den LDF-Modellen (Linear Driving Force) durch einen effektiven Stofftransportkoeffizienten beschrieben. Der LDF-Ansatz geht zurück auf GLÜCKAUF [GLUE-55], wobei die formale Herleitung eine lineare Isotherme voraussetzt. Er wurde in zahlreichen Arbeiten erfolgreich eingesetzt [HWAN-95, LING-96, BATH-98].

Grundsätzlich besteht die Möglichkeit, die Kinetik

- durch Messungen am Einzelkorn oder
- durch Frontalanalyse anhand der Durchbruchskurve

auszuwerten. Bei der erstgenannten Methode werden die zeitlichen Druck- und Massenverläufe bei der Gleichgewichtseinstellung analysiert. Die zweite Methode setzt die Messung von Durchbruchkurven voraus. Da die Form der Durchbruchskurve, neben der Stofftransportkinetik, je nach Annahmen unter anderem auch von der axialen Dispersion beeinflusst wird, müssen Parametervariationen durchgeführt werden, um die überlagerten Effekte zu entschlüsseln. Modelle, die eine Vorausberechnung des Durchbruchkurvenverlaufs aus Kinetik- und Gleichgewichtsdaten ermöglichen sollen, erhält man durch Kombination von differentiellen Stoffbilanzen, kinetischen Ansätzen und Gleichgewichtsisothermen. Aus den verschiedenen Kombinationsmöglichkeiten resultiert eine Vielzahl von Durchbruchkurvenmodellen für unterschiedliche Grenzfälle und Randbedingungen [KUEM-90].

2.3 Untersuchung dynamischer Adsorptionsvorgänge

Die Adsorption in den technisch bevorzugt eingesetzten Festbettadsorbern ist ein zeit- und ortsabhängiger Prozess, der durch adsorptionsdynamische Modelle beschrieben werden kann. Die am Adsorberausgang messbare Durchbruchskurve stellt das Spiegelbild der durch den Adsorber wandernden Adsorptionsfront dar und ist damit ein Charakteristikum der Adsorptionsdynamik. Dies gilt sowohl für die Adsorption aus wässrigen Lösungen [KUEM-90] als auch für die Adsorption aus der Gasphase [KAST-88]. Auf eine Auswahl von Forschungsarbeiten, die unter anderem auf den in den vorgenannten Literaturstellen zusammengetragenen Methoden zur Modellierung von dynamischen Adsorptionsvorgängen in Festbettadsorbern basieren, wird in den nachfolgenden beiden Abschnitten näher eingegangen.

2.3.1 Methoden der Modellierung

Die Tab. 2.3 enthält Veröffentlichungen, die als Wissensstand für die vorliegende Arbeit relevant sind. Diese und die Zusammenstellung aus Tab. 2.4 zeigen, dass die literaturverfügbaren Modelle nicht in der Lage sind, die Vorgänge in Aktivkohlebehältern hinreichend genau abzubilden. In den Tabellen sind neben den Autoren, den Modellvorstellungen und Annahmen auch die Untersuchungen angegeben, die zur Modellvalidierung durchgeführt wurden.

Tab. 2.3: *Literaturübersicht zur mathematischen Modellierung von Reaktions- und Sorptionsvorgängen in der Gasphase*

Autoren & Literaturstelle	Modellvorstellung & Annahmen	Versuche zur Modellvalidierung
EIGENBERGER, RUPPEL [EIGE-86]	Eindimensionales Modell für Strömung mit Reaktion $A+B \rightarrow C$ mit Vorgabe von Reaktionskonstante und Reaktionswärme. Variation der Annahme von Pfropfenströmung oder radial verteilter Axialgeschwindigkeit. Zusammenhang zwischen radialem Wärmetransport und radialer Verteilung der Axialgeschwindigkeit und deren Einfluss auf das axiale Temperaturprofil in Festbettrohrreaktoren mit und ohne Wärmegeneration durch Reaktion.	Messung des axialen Temperaturprofils für den Aufheizvorgang bei konstanter Wandtemperatur und Gegenüberstellung mit gerechneten Temperaturverläufen unter Variation der Strömungsverteilung.
DASZKOWSKI, EIGENBERGER [DASZ-90]	Zweidimensionales Modell für die Totaloxidation einer Komponente im Trägergas an einem zylindrischen Festbett mit Edelmetallkatalysator. Inkompressible Strömung mit niedriger Konzentration von Reaktivkomponente. Verwendung von Impulsbilanzen (axial und radial) mit Druckverlusttermen nach ERGUN, sowie Beschleunigungs- und Reibungstermen nach NAVIER-STOKES (erweiterte BRINKMAN-Gleichung). Zweidimensionale Energie- und Massenbilanzen. Radiale Hohlraumverteilung in Zylinderwandnähe und auch axiale Verteilung im Bereich des ebenen Siebbodens (Auslaufeffekt).	Totaloxidation von Propen mit niedriger Konzentration in Luft (0,002 kg/kg). Messung von axialen und radialen Temperatur- und Konzentrationsprofilen im Festbett und Vergleich mit Simulation. Messung und Simulation der Strömungsgeschwindigkeit unterhalb des Auslaufs.
OLAZAR et al. [OLAZ-95]	Eindimensionales Modell für die Strömung in einem sich erweiternden Konus, der ein Festbett enthält. Einteilung des Berechnungsgebiets in den zylindrischen Teil (gedachte Verlängerung des Einlaufquerschnitts) und den umliegenden Teil, bestehend aus konischen Hülsen. Keine Bilanzierung in radiale Richtung, dafür um einen Winkel α aus der Mittelachse herausgekippte Koordinate für den konischen Teil.	Messungen des Staudrucks an vielen Stellen des luftdurchströmten Bettes zur Analyse des Strömungsfeldes. Versuche mit Wasserstoff als Tracer in Luft als Trägergas zur Analyse der Dispersion in Querrichtung.

HWAN et al. [HWAN-95]	Heterogenes, eindimensionales, anisothermes, nichtadiabates Ungleichgewichtsmodell für Einkomponentenadsorption, Adsorption reduziert Gesamtvolumenstrom, LANGMUIR-Isotherme mit temperaturabhängigen Parametern, LDF-Ansatz für Stoff- und Wärmetausch, Strömungsdruckverlust vernachlässigt.	Parameterstudien über Einfluss der Wärme- und Stofftransportparameter auf die MTZ, Messung von Durchbruchkurven und Temperaturprofilen für Adsorption von CO ₂ (Volumenanteil am Eintritt typisch 0,25, max. 0,45) aus He als Trägergas an Aktivkohle NORIT B4 und Validierung der Simulationsergebnisse.
LINGG [LING-96]	Äquivalentes Einphasenmodell, zweidimensional, eine Komponente mit niedriger Konzentration im Trägergas, axiale und radiale Dispersion, Konvektion nur axial, Axialgeschwindigkeit mit radialem Profil, Druckverlust axial konstant, TOTH-Isotherme, LDF-Ansatz für Stoffaustausch.	Messungen von Kohlendioxidgleichgewichten an Zeolith (MS 5A) bis 10.000 Pa; Durchbruchmessungen von Kohlendioxid mit niedrigen Konzentrationen in Luft (Partialdruck von CO ₂ typischerweise 1.400 Pa, max. 2.800 Pa) bei Atmosphärendruck am Adsorberaustritt vorgestellt, gute Ergebnisse für den isothermen Fall.
BART und GERMERDONK [BART-96a, BART-96b]	Zweidimensionales, anisothermes Modell für die Adsorption einer Komponente mit niedriger Konzentration im Festbett, homogene Bilanzierung von Festbett und Gasphase, inkompressible Strömung, radiales Profil der Axialgeschwindigkeit durch erweiterte BRINKMAN-Gleichung.	Toluol an Aktivkohle NORIT Sorbonorit 4 (Isothermen bei 30, 50, 70 und 85 °C) und Degussa WS-4. Vergleich von gerechneten und gemessenen [WANG-91] Durchbruchkurven.
TSOTSAS et al. [TSOT-00]	Homogenes Modell für Stoff- und Wärmetransport. Konvektion in axiale Richtung, Dispersion in axiale und radiale Richtung, radiales Profil der Axialgeschwindigkeit, vorgegebener Druckverlust.	Validiert für stationäre Bedingungen und für gasförmige Fluide im Kreisrohr und im ebenen Spalt getestet.
BATHEN [BATH-98, BATH-01]	Heterogene Bilanzierung, eindimensionale Einkomponentenadsorption, Annahme kleiner Konzentrationen, LDF-Ansatz für Stoff- und Wärmetausch, Isotherme mit temperaturabhängigen Parametern, Strömungsdruckverlust vernachlässigt.	Ethanol aus Luft an Wessalith DAY.

In nachfolgenden Absätzen wird noch detaillierter auf einzelne Arbeiten aus Tab. 2.3 eingegangen. LINGG [LING-96] beansprucht mit seiner Arbeit über die Modellierung gasdurchströmter Festbettadsorber unter Beachtung der ungleichmäßigen Strömungsverteilung und äquivalenter Einphasenmodelle die erstmalige simultane Lösung der gekoppelten Stoff- und Energiegleichungen in einem zweidimensionalen Berechnungsgebiet. Das Berechnungsgebiet ist ein zylindrischer Adsorber mit Zeolithfüllung. In radialer Richtung wird nur Dispersion, aber keine Konvektion berücksichtigt. Die Axialgeschwindigkeit besitzt ein radiales Profil. Der Druckverlust ist konstant entlang der axialen Koordinate. Es werden Messungen von Kohlendioxidgleichgewichten an Zeolith (MS 5A) bis 10 000 Pa und Durchbruchmessungen von Kohlendioxid mit niedrigen Konzentrationen in Luft (Partialdruck von CO₂ typischerweise 1 400 Pa, max. 2 800 Pa) bei Atmosphärendruck am Adsorberaustritt vorgestellt. Das Modell liefert gute Ergebnisse für den isothermen Fall, jedoch scheitert der Versuch, es auf die adiabate Festbettadsorption zu übertragen. Der Autor sieht Handlungsbedarf bezüglich der Erweiterung auf anisotherme Vorgänge und die Zwei- oder Mehrkomponentenadsorption.

Wenn seine Arbeit auch hauptsächlich auf Untersuchungen zur Desorption durch Mikrowellen ausgerichtet ist, so stellt BATHEN auch ein Modell für die Heißgasdesorption vor [BATH-98]. In allgemeiner Form für die Adsorption aus der Gasphase findet dieses später in [BATH-01] Eingang. Das Modell bilanziert die feste Phase und die Gasphase heterogen und ist für eine Dimension und eine Komponente bei niedrigen Konzentrationen in einem Trägergasstrom formuliert. Als Fallbeispiel wird das Stoffsystem Ethanol aus Luft an Wessalith DAY genauer betrachtet.

TSOTSAS berichtet 2000 über Entwicklungsstand und Perspektiven der Modellierung von Transportvorgängen in durchströmten Festbetten [TSOT-00]. Darin enthalten ist ein Modell, das zuvor in Arbeiten von TSOTSAS et al.

entwickelt und validiert wurde [WINT-00a, -00c, -00d]. Es handelt sich um ein homogenes Modell. Es unterscheidet in den Zustandsvariablen Temperatur und Konzentration also nicht zwischen fester und fluider Phase. Dennoch enthält es Quellterme für die Berücksichtigung von Adsorptionsvorgängen oder heterogen katalysierten Reaktionen mit Wärmetönung, über die mit Hilfe von Randbedingungen auch Modelle für die feste Phase verknüpft werden können. In Bezug auf den konvektiven Stoff- und Wärmetransport ist das Modell eindimensional, es berücksichtigt jedoch radiale Dispersion und ein radiales Profil der Axialgeschwindigkeit, das unter Vorgabe des radialen Hohlraumprofils mittels der erweiterten BRINKMAN-Gleichung (vergleiche Gl. (3.36)) aus einem vorgegebenen Druckverlust berechnet wird. Das Modell wurde für stationäre Bedingungen und für gasförmige Fluide im Kreisrohr und im ebenen Spalt getestet. Die Quellterme sind dabei zu Null gesetzt oder so formuliert, dass sie Reaktionen berücksichtigen.

Nach dieser Übersicht von Modellen werden nachfolgend noch spezielle Ansätze betrachtet, die konkret mit Sorptionsvorgängen in Pkw-Aktivkohlebehältern im Zusammenhang stehen.

Tab. 2.4: *Literaturübersicht der mathematischen Modellierung im Kraftstoffversorgungssystem*

Autoren & Literaturstelle	Modellvorstellung & Annahmen	Versuche zur Modellvalidierung
LAVOIE et al. [LAVO-96]	Modell für Sorptionsvorgänge im Aktivkohlebehälter, eindimensional, anisotherm, nicht adiabatisch, zwei Adsorptive im Trägergas, Gleichgewichtsmodell, DUBININ-Isotherme.	500 000 ppm Butan aus Butan-Stickstoff-Gemisch an Aktivkohle Mead Westvaco BAX 950.
LAVOIE et al. [LAVO-97]	Modell für Benzindampfgeneration im Tank.	SHED-Messungen mit Benzin.
BAI et al. [BAI-03]	CFD-Modell (FLUENT) für Aktivkohlebehälter, dreidimensional, adiabatisch, ein Adsorptiv im Trägergas, LDF-Ansätze für Stoff- und Wärmeaustausch, LANGMUIR-Isotherme.	200 000 ppm Kohlendioxid aus Kohlendioxid-Helium-Gemisch an Aktivkohle NORIT B4, Messungen aus [HWAN-95].

LAVOIE et al. [LAVO-96] stellen ein eindimensionales, anisothermes Sorptionsmodell vor, das sie speziell für Aktivkohlebehälter validieren. Das Modell beinhaltet eine Stoffbilanz und eine Wärmebilanz, die jeweils homogen für die feste und die Gasphase gemeinsam aufgestellt wird. Der sonst für den Stoffaustausch zwischen den Phasen gebräuchliche LDF-Ansatz wird nicht angewendet, sondern das Adsorpt steht mit dem in der kontinuierlichen Gasphase koexistierenden Adsorptiv im Gleichgewicht. Durch die homogene Bilanzierung wird auch nicht zwischen Feststoff- und Gastemperatur unterschieden.

Die Autoren erkennen den starken Einfluss der adsorptionsbedingten Wärmeentwicklung auf die erzielbare Beladung und berücksichtigen die anisotherme Adsorption in ihrem Modell. Die gerade an einem Ort im Gebiet vorliegende Temperatur ist durch die dynamische Bilanz aus dem durch die Adsorptionswärme gespeisten Quellterm sowie dem Wärmespeicher der Aktivkohle und dem Wärmeverlust an die Umgebung bestimmt. Auch wenn das Modell theoretisch die Koadsorption von zwei Adsorptiven aus einem Trägergas an Aktivkohle beschreiben könnte, so wird es lediglich mit Messungen von Butan in Stickstoff an Aktivkohle validiert.

Es wird eine Zweiparameterisotherme verwendet, die nach DUBININ [DUBI-60] aus der Potenzialtheorie hervorgeht. Um eine akzeptable Anpassung zu erhalten, wird die Isothermengleichung bereichsweise definiert, so dass tatsächlich vier Parameter und eine Übergangsbedingung benötigt werden. Die Autoren ziehen literaturverfügbare Gleichgewichtsmessungen von Butan an Aktivkohle für ihre Simulation heran.

Bei moderaten Beladungs- und Spülraten ist eine gute Übereinstimmung zwischen den berechneten Ergebnissen von Beladung und Durchbruchzeit und den entsprechenden Auswertungen dieser Größen aus Messungen an

einem Behälter mit einem Liter Aktivkohlevolumen erkennbar. Bei höheren Raten stimmen die berechneten Durchbruchkurven und Temperaturverläufe weniger gut mit den gemessenen Daten überein. In diesem Fall ist die Annahme einer spontanen Gleichgewichtseinstellung nicht mehr gerechtfertigt. Daraus leiten die Autoren ab, dass ein Stoffübergangswiderstand zwischen Gasphase und fester Phase sowie radiale Effekte berücksichtigt werden müssen. Bei den Messungen wurden die Rohgaskonzentration, der Grad der Beladung und die Spülrate variiert.

LAVOIE et al. [LAVO-97] berichten später von umfangreichen Messungen über den Zusammenhang des Beladungszustands des Aktivkohlebehälters und der Benzindampfgeneration im Tank durch Temperaturwechsel. Der Versuchsaufbau, bestehend aus Benzintank, Beatmungsleitung und Aktivkohlebehälter, wurde in einer Mini-SHED-Kammer installiert. Während des Versuchs wurde die Gasatmosphäre im SHED entsprechend dem Temperaturverlauf in Abb. 2.7 geregelt. Dieser Verlauf stellt drei Sommertage nach, während derer ein Fahrzeug gerade parkt, und wird entsprechend der US-amerikanischen Gesetzgebung Diurnal-Test genannt [CARB-95].

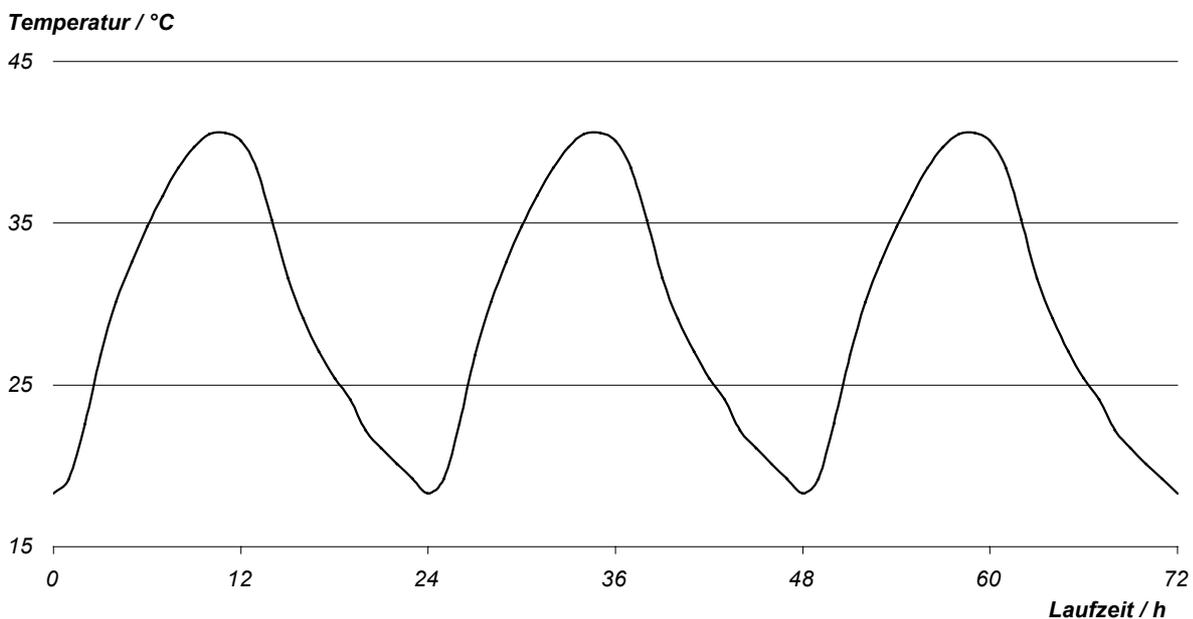


Abb. 2.7: Temperaturverlauf in der Gasatmosphäre einer SHED-Kammer im dreitägigen Diurnal-Test nach CARB [CARB-95]

Die Aktivkohlebehälter werden vor den Diurnal-Tests mit Butan (500 000 ppm im Butan-Stickstoff-Gemisch) beladen und mit unterschiedlichen Spülraten gespült, so dass verschieden hohe Restbeladungen im Behälter verbleiben. Neben den Spülraten werden auch das Aktivkohlegesamt volumen, die Anzahl der in Reihe geschalteten Kammern, das Länge-zu-Durchmesser-Verhältnis der zylindrischen Kammern und die Volumenverhältnisse der Kammern zueinander variiert.

Zur theoretischen Untermauerung benutzen die Autoren ein unveröffentlichtes mathematisches Modell zur Simulation der Benzindampfgeneration im Tank und das aus [LAVO-96] bekannte Modell zur Berechnung der Sorptionsvorgänge im Aktivkohlebehälter. Mit letzterem wird sowohl die Konditionierung mit Butan als auch die Beladung mit Benzin während der Diurnal-Tests berechnet. Dabei wird nicht erklärt, auf welche Weise das Modell modifiziert wurde, um die Benzindampfadsorption berechnen zu können. In [LAVO-96] werden die Gleichungen lediglich für zwei Adsorptive aufgestellt, wobei die Validierung nur mit Butan erfolgt. Die Auswertung der

Simulationsergebnisse in [LAVO-97] erfolgt sowohl in zeitlich als auch in örtlich (Mittelachsen der zylindrischen Behälter) aufgelösten Beladungsverläufen, die jedoch nur qualitativ diskutiert werden. Da der Schwerpunkt der Veröffentlichung auf den experimentellen Ergebnissen liegt, wird auf die Qualität der Simulationen nicht eingegangen.

BAI et al. [BAI-03] berichten über Versuche, die dynamischen Sorptionsvorgänge in Pkw-Aktivkohlebehältern mittels des kommerziell verfügbaren CFD Programms FLUENT zu berechnen. Das Gitter wurde mit GAMBIT gesetzt. Die Autoren nehmen an, der Adsorber sei adiabat, und benutzen LDF-Ansätze für Stoff- und Wärmeaustausch zwischen fester Phase und Gasphase. Zur Validierung werden experimentelle Daten von HWANG et al. [HWAN-95] über die Adsorption von $200\,000\text{ ppm}$ Kohlendioxid aus Helium als Trägergas an Aktivkohle NORIT B4 herangezogen. Diese Messungen erfolgen an einer zylindrischen Aktivkohleschüttung mit 50 cm Länge und $3,7\text{ cm}$ Durchmesser.

Für die Beschreibung der Adsorptionsgleichgewichte findet die LANGMUIR-Gleichung mit temperaturabhängigen Isothermenparametern Anwendung. Die Stoffbilanz der adsorbierenden Komponente und die Gesamtmassenbilanz werden homogen, also für die feste Phase und die Gasphase gemeinsam, aufgestellt. Die Energiebilanzierung erfolgt heterogen und liefert Gas- und Feststofftemperaturen als Zielgrößen. Die Quellterme werden mittels benutzerdefinierter Funktionen gesetzt, die nicht weiter erläutert werden. Auf den Druckverlust als treibende Kraft der Strömung wird nicht eingegangen.

Die Auswertung erfolgt anhand von Durchbruchkurven und örtlich (Mittelachse der zylindrischen Aktivkohleschüttung) aufgelösten Beladungs- und Temperaturverläufen. Die Gegenüberstellung der Berechnungsergebnisse mit den Daten von HWANG zeigt deutliche Abweichungen der Funktionsverläufe.

Darüber hinaus wurden Berechnungen durchgeführt, denen ein realer Aktivkohlebehälter mit zwei Kammern zugrunde lag. Seine erste, größere Kammer besitzt einen ungefähr quadratischen und die zweite, kleinere Kammer, einen eher rechteckigen Querschnitt. Mangels Messdaten erfolgt hier keine Validierung, sondern lediglich eine qualitative Diskussion der berechneten Verläufe der Zielgrößen. Die Autoren erkennen Handlungsbedarf in Bezug auf die Verwendung eines nichtadiabaten Modells und in Bezug auf die Verwendung von Adsorptiven mit Konzentrationen, die für Pkw-Aktivkohlebehälter relevant sind. Außerdem sei es erforderlich, verlässlichere Stoffdaten einzusetzen und Messungen an einem Adsorber mit anwendungsnaher Größe zur Validierung durchzuführen.

2.3.2 Strategien zur Lösung der Gleichungssysteme

Verschiedene Arbeiten präsentieren mathematische Modelle, in denen Stoff-, Wärme- und Impulstransport berücksichtigt sind [LING-96, BATH-98, WAGN-99, BOLT-01]. Die Strategien zur Lösung der jeweiligen Differentialgleichungssysteme sind durchaus unterschiedlich. Falls die zeitlichen Änderungen in Temperatur und Konzentrationen der beteiligten Stoffe einen nicht unerheblichen Einfluss auf das Geschwindigkeitsfeld im Strömungsgebiet haben, muss in der Regel der komplette Satz der strömungsmechanischen Gleichungen simultan gelöst werden. In diesem Fall kommen zumeist kommerzielle CFD-Programme zum Einsatz.

Steht der Wärme- und Stofftransport im Vordergrund des Interesses, können spezialisierte PDAE-Löser benutzt werden, die effizient und zuverlässig die dann zugrunde liegenden Gleichungen vom Konvektions-Diffusions-Typ lösen. Da diese Löser aber in der Regel Schwierigkeiten mit der expliziten Berechnung des Druck- und Geschwindigkeitsfeldes aus Kontinuitäts- und Impulsgleichung haben, müssen Auswege gefunden werden:

BOLTERSDORF, der eine Arbeit zur Modellierung und Simulation gerührter Ein- und Mehrphasenreaktoren mit Zellennetzmodellen vorlegt, gibt eine zeitunabhängige Geschwindigkeitsverteilung im Reaktor als Grundlage für die Stoff- und Wärmebilanzen vor [BOLT-01]. In ihrer Arbeit über die dynamische Simulation exothermer Reaktionen in Aktivkoksadsorbern benutzt WAGNER einen PDAE-Löser und ein kommerzielles CFD-Programm. Das Geschwindigkeitsfeld wird per CFD-Programm vorab berechnet und als Grundlage für die Lösung der Stoff- und Wärmebilanzen benutzt. Letztere erfolgt mittels PDAE-Löser, wobei das Strömungsfeld für die gesamte Integrationszeit konstant bleibt [WAGN-99].

Im Rahmen seiner Untersuchungen zur Desorption durch Mikrowellen präsentiert BATHEN auch ein Modell für die Heißgasdesorption [BATH-98]. Darin wird ein Volumenstrom vorgegeben, ohne tatsächlich eine treibende Kraft dafür zu nutzen. Der Gesamtdruck wird als konstant angenommen, und die Impulsbilanz ist nicht erforderlich. Somit bilden Stoff- und Wärmebilanzen ein System partieller Differentialgleichungen, das mit einem PDAE-Löser gelöst werden kann. Ähnlich geht LINGG vor, wobei er einen konstanten Druckverlust in Strömungsrichtung vorgibt [LING-96]. Für den zweidimensionalen Fall wird das radiale Profil der axialen Geschwindigkeit durch eine empirische, algebraische Gleichung beschrieben. Diese wird in einem separaten Dienstprogramm gelöst.

3 Modellierung der Adsorption in Pkw-Aktivkohlebehältern

In Erweiterung zu den in Abschnitt 2.3 vorgestellten Modellansätzen mit einer Vielfalt von Detailvarianten in Bezug auf die Ausdehnung der örtlichen Dimensionen, des thermischen Verhaltens, der Konzentrationsbereiche und der Anzahl und Kombination von Adsorptiven wird im folgenden ein zweidimensionales, heterogenes und anisothermes Mehrkomponentenadsorptionsmodell entwickelt. Die Erweiterung berücksichtigt insbesondere die durch Adsorption bedingte Volumenstromabnahme als Voraussetzung für die axiale und radiale Auflösung von Drücken und Strömungsgeschwindigkeiten. Die Kontinuitätsgleichung und die Impulsbilanzen werden simultan zusammen mit den heterogenen Stoff- und Wärmebilanzen gelöst. Dies stellt einen Fortschritt zu der sonst oft praktizierten Vorgehensweise dar, bei der entweder eine feste Strömungsverteilung vorgegeben wird oder die Geschwindigkeitsverteilung in einem separaten Strömungsmodell berechnet wird.

In den nachfolgenden Abschnitten werden zunächst die Modellvorstellung und die Annahmen geschildert. Die Entwicklungen der einzelnen Modellgleichungen sind daran angeschlossen. Es sind dies

- die Stoffbilanzen der festen Phase,
- die Energiebilanz der festen Phase,
- die Stoffbilanzen der Gasphase,
- die Energiebilanz der Gasphase,
- die Kontinuitätsgleichung,
- die Impulsgleichungen und
- algebraische Gleichungen.

Die Bilanzen werden jeweils mittels einer Abbildung beschrieben.

3.1 Die Modellvorstellung

Dem im weiteren entwickelten Differentialgleichungssystem liegt folgende Modellvorstellung zugrunde:

- Das Berechnungsgebiet des Festbettadsorbers ist zweidimensional und rotationssymmetrisch mit linear veränderlichem Querschnitt (Konus).
- Es findet eine anisotherme konkurrierende Adsorption mehrerer Komponenten statt. Die Adsorptive werden komponentenweise bilanziert. Die Stoffbilanz wird über die Kontinuitätsgleichung geschlossen. Die Gemischisothermen werden mittels gebräuchlicher Methoden auf Grundlage der im Rahmen der Arbeit gemessenen Einkomponentenisothermen berechnet.
- Die Bilanzierung von fester Phase und Gasphase erfolgt heterogen bezüglich Wärme- und Stoffaustausch.
- Der Gesamtvolumenstrom nimmt aufgrund der starken Adsorption entlang der Hauptströmungsrichtung ab.
- Die Strömung wird durch das radiale Hohlraumprofil des Festbetts beeinflusst. Die Strömungsverteilung wird mittels der Impulsgleichungen für die axiale und die radiale Koordinatenrichtung bestimmt.
- Die Kontinuitäts- und Impulsgleichungen werden so formuliert, wie es für kompressible Strömungen üblich ist. Die Strömungsvorgänge, die in der vorliegenden Arbeit betrachtet werden, würden normalerweise die Annahme einer inkompressiblen Strömung rechtfertigen. Da sich die Gasdichte jedoch durch die hohe

Eintrittskonzentration im Verlauf des Adsorptionsprozesses stark ändert, muss auch die Gasdichte als ortsveränderliche Größe berücksichtigt werden. Die Strömungsgeschwindigkeiten resultieren aus den Impulsgleichungen und die Zustandsgleichung für ideale Gase ist die Bestimmungsgleichung für den Gesamtdruck an jedem Ort im Berechnungsgebiet.

- Die Zielgrößen des Gleichungssystems sind Gas- und Feststofftemperatur (T_g , T_s), Konzentrationen und Gesamtdichte (c_i , ρ_g), Beladungen (X_i), Strömungsgeschwindigkeiten ($v_{0,r}$, $v_{0,z}$) und Druck (p), jeweils als Funktion der axialen und radialen Koordinatenausdehnung.

Die Abb. 3.1 zeigt das Berechnungsgebiet des Festbettadsorbers. Die Modellgleichungen werden am ringförmigen, differentiellen Volumenelement aufgestellt.

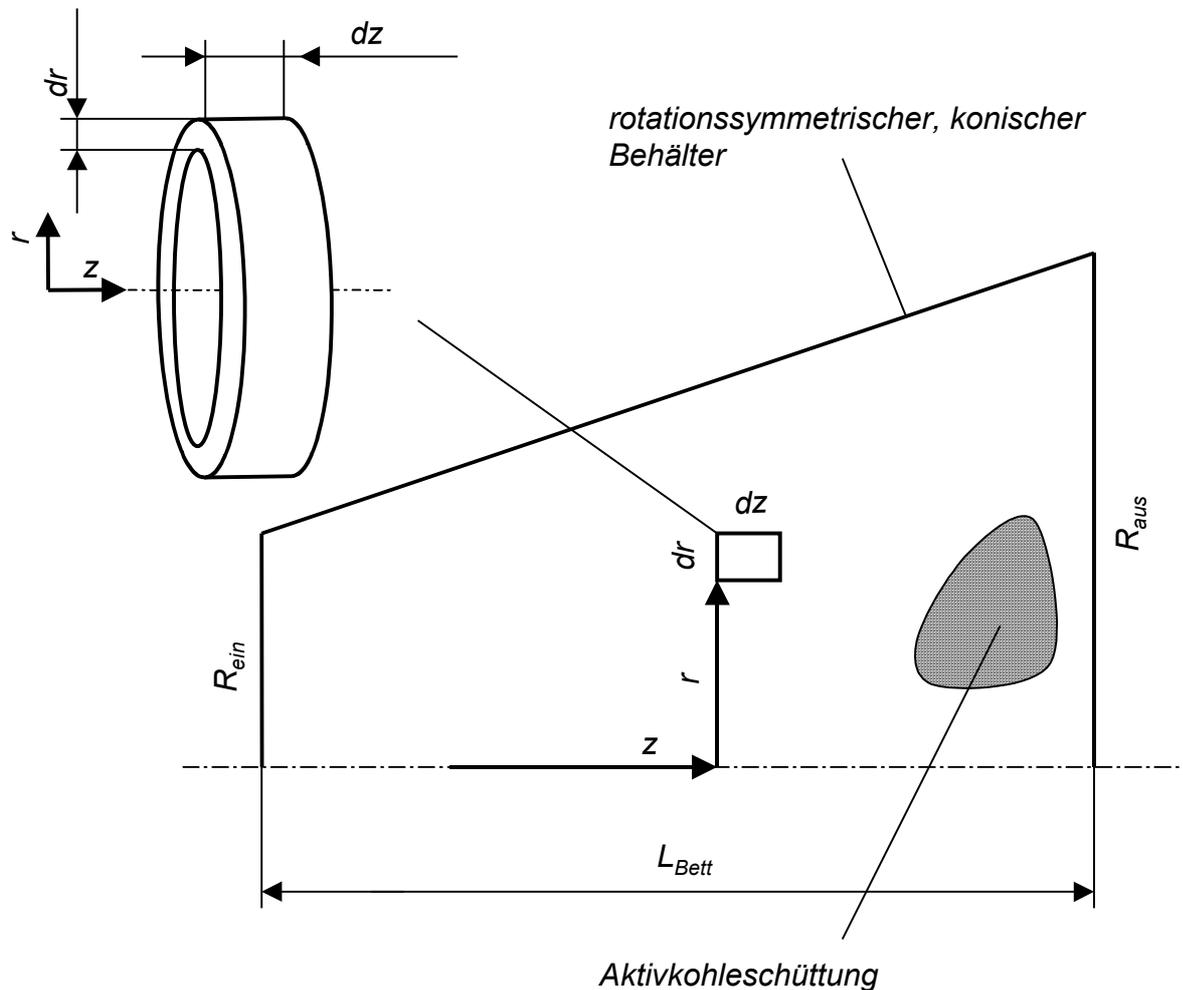


Abb. 3.1: Der Modellierung zugrunde liegendes Berechnungsgebiet des Festbettadsorbers mit ringförmigem, differentiell abgegrenztem Volumenelement

3.2 Annahmen zur Modellbildung

Das Modell basiert auf nachfolgenden Annahmen:

- Die Gasphase zeigt ideales Verhalten, da die Betriebsbedingungen hinreichend weit von den kritischen Bedingungen entfernt sind.
- Globale Koeffizienten und treibende Kräfte wirken zwischen fester und fluider Phase. Es kommen LDF-

Ansätze zum Einsatz. In Bezug auf den effektiven Stofftransportkoeffizienten geht diese Annahme zurück auf den Ansatz von GLÜCKAUF [GLUE-55] und wurde vielfach bestätigt. Auf die Methoden zur Berechnung der Transportparameter wird in Abschnitt 3.6 genauer eingegangen.

- Der effektive dispersive Wärmetransport in der Gasphase berücksichtigt auch die Wärmeleitung der nicht durchströmten Schüttung nach ZEHNER und SCHLÜNDER [ZEHN-70]. Diesen Ansatz empfiehlt auch KAST [KAST-88] und seine Gültigkeit wird in verschiedenen Arbeiten bestätigt [BATH-98, TSOT-00].
- Innerhalb der Adsorbenspartikel liegen keine Gradienten vor.
- Die Adsorbenspartikel werden durch äquivalente Kugeln repräsentiert, falls keine Beschreibung für Zylinder verfügbar ist.
- Die Kinetik der Gemischadsorption wird ideal vom zeitlichen Verlauf der Einkomponentengleichgewichtseinstellung übernommen. Die Adsorption von Stickstoff als Trägergas kann vernachlässigt werden (siehe Abb. 4.18).
- Die Adsorptionenthalpie wird aus den Einkomponentenisothermen ausgewertet und als Näherung für die Gemischadsorption übernommen.
- Der Einfluss von Einbauten (Temperatur- und Konzentrationsmessstellen) auf die Messergebnisse kann vernachlässigt werden. Dies haben Messungen mit unterschiedlich positionierter Ausrüstung gezeigt.
- Der Anteil des Gases innerhalb des Porensystems wird nicht bilanziert [BATH-98].
- Stoffdaten werden mittels etablierter Berechnungsmethoden ermittelt, die in Abschnitt 9.1 angegeben sind.

3.3 Gleichungen des zweidimensionalen Adsorbermodells

Bei allen Ortsableitungen wird die Reihenentwicklung nach TAYLOR entsprechend dem Mittelwertsatz der Differentialrechnung nach dem zweiten Term abgebrochen [BRON-89]. Dies führt zu

$$f(z + dz) = f(z) + \frac{1}{1!} \cdot \frac{\partial f}{\partial z} dz \quad (3.1)$$

und

$$f(r + dr) = f(r) + \frac{1}{1!} \cdot \frac{\partial f}{\partial r} dr. \quad (3.2)$$

3.3.1 Stoffbilanzen in der festen Phase

Die Stoffbilanzen in der festen Phase werden für jede Komponente i einzeln formuliert. Das Trägergas Stickstoff adsorbiert nicht und zählt nicht zu den Komponenten i . Ausgangspunkt ist die Massenbilanz entsprechend Abb. 3.2

$$\frac{\partial m_{sp,i}}{\partial t} = d\dot{m}_{Ads,i}. \quad (3.3)$$

Die Massenbilanz besteht aus dem Speicherterm, der in Gl. (3.4) ausgeführt ist, und dem die Adsorption berücksichtigenden Stoffübergangsterm Gl. (3.5)

$$\frac{\partial m_{sp,i}}{\partial t} = \rho_p \cdot (1 - \varepsilon_L) \cdot 2\pi \cdot r \cdot dr \cdot dz \cdot M_i \cdot \frac{\partial X_i}{\partial t}. \quad (3.4)$$

Der Speicherterm nach Gl. (3.4) beinhaltet die Parameter Dichte der Aktivkohlepartikel ρ_p und Hohlraumprofil der

Schüttung ε_L , die in Abschnitt 3.6.1 angegeben werden.

Die Stofftransportkinetik und die treibende Kraft für den Stofftransport aus der kontinuierlichen Gasphase bis hin zu den Adsorptionsplätzen werden durch einen LDF-Ansatz beschrieben. Der hierfür erforderliche effektive Stofftransportkoeffizient $k_{eff,i}$ wird in Abschnitt 3.6.2 berechnet.

$$d\dot{m}_{Ads,i} = k_{eff,i} \cdot (1 - \varepsilon_L) \cdot 2\pi \cdot r \cdot dr \cdot dz \cdot A_{sp} \cdot M_i \cdot (X_{gl,i} - X_i) \quad (3.5)$$

Die Differenz zwischen der Gleichgewichtsbeladung $X_{gl,i}$, die bei dem lokal gerade vorherrschenden Adsorptivpartialdruck möglich wäre, und der tatsächlich gerade erreichten Beladung X_i stellt die treibende Kraft dar. Die spezifische Partikeloberfläche in der Schüttung A_{sp} wird nach Gleichung (3.68) berechnet.

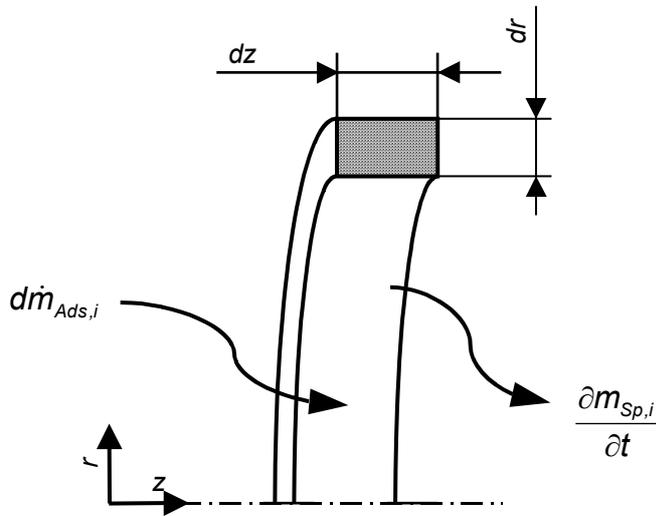


Abb. 3.2: Volumenelement mit Anteilen der Massenbilanz für die Komponente i in der festen Phase

Durch Einsetzen der Gleichungen (3.4) und (3.5) in die Differentialgleichung (3.3) zur Berechnung der Beladung X_i für die Komponente i erhält man schließlich die Stoffbilanz

$$\frac{\partial X_i}{\partial t} = k_{eff,i} \frac{A_{sp}}{\rho_P} \cdot M_i \cdot (X_{gl,i} - X_i). \quad (3.6)$$

Die an einem Ort und zu einer Zeit gerade mögliche Gleichgewichtsbeladung $X_{gl,i}$ ist eine Funktion des Partialdrucks p_i dieser Komponente in der Gasphase und der Festbetttemperatur. Auf diese Weise sind die Stoff- und Wärmebilanzen miteinander gekoppelt. Die Gleichgewichtsbeladung $X_{gl,i}$ wird mittels der Isothermen aus Abschnitt 4.3 bestimmt.

3.3.2 Energiebilanz der festen Phase

Es liegt die Vorstellung zugrunde, dass die Adsorptive die umhüllende Grenzschicht eines Aktivkohlepartikels mit der Temperatur der Gasphase T_g erreichen. Im Verlauf ihres Transports durch die Grenzschicht und die Poren zum Adsorptionsplatz werden die Adsorptive auf die Temperatur der festen Phase, die aufgrund freigesetzter Adsorptionswärme ein höheres Temperaturniveau besitzt, aufgeheizt. Die dafür benötigte Wärmemenge wird der festen Phase entzogen. Diese Hilfsbilanz

$$d\dot{Q}_{Gs} = \sum_i d\dot{Q}_{Ads,i}(T_s) - \sum_i d\dot{Q}_{Ads,i}(T_g) \quad (3.7)$$

ist in Abb. 3.3 graphisch dargestellt.

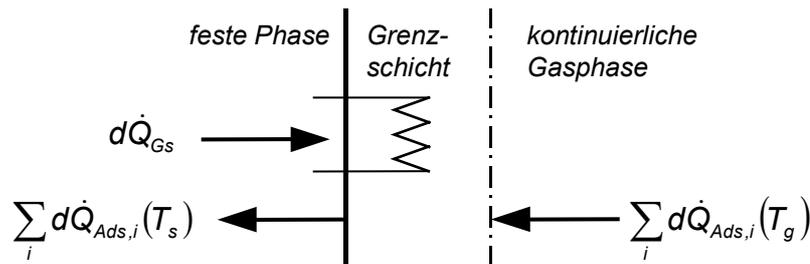


Abb. 3.3: Hilfsbilanz in der Grenzschicht zwischen fester und fluider Phase zum Aufheizen der Adsorptive

Mit der Umgebungstemperatur T_{Amb} als Referenz werden die Wärmeströme, die von den Adsorptiven getragen werden, wie folgt geschrieben:

$$\begin{aligned} \sum_i d\dot{Q}_{Ads,i}(T_g) &= dm_{Ads,i} \cdot c_{p,i,g} \cdot (T_g - T_{Amb}) \\ &= \rho_p \cdot (1 - \varepsilon_L) \cdot 2\pi \cdot r \cdot dr \cdot dz \cdot (T_g - T_{Amb}) \cdot \sum_i \left(c_{p,i,g} \cdot M_i \cdot \frac{\partial X_i}{\partial t} \right) \end{aligned} \quad (3.8)$$

$$\begin{aligned} \sum_i d\dot{Q}_{Ads,i}(T_s) &= dm_{Ads,i} \cdot c_{p,i,g} \cdot (T_s - T_{Amb}) \\ &= \rho_p \cdot (1 - \varepsilon_L) \cdot 2\pi \cdot r \cdot dr \cdot dz \cdot (T_s - T_{Amb}) \cdot \sum_i \left(c_{p,i,g} \cdot M_i \cdot \frac{\partial X_i}{\partial t} \right). \end{aligned} \quad (3.9)$$

Durch Einsetzen der Gleichungen (3.8) und (3.9) für alle Adsorptive in Gl. (3.7) erhält man den in der Grenzschicht zum Aufheizen der Adsorptive benötigten Wärmestrom:

$$d\dot{Q}_{Gs} = (T_s - T_g) \cdot \rho_p \cdot (1 - \varepsilon_L) \cdot 2\pi \cdot r \cdot dr \cdot dz \cdot \sum_i \left(c_{p,i,g} \cdot M_i \cdot \frac{\partial X_i}{\partial t} \right). \quad (3.10)$$

Dieser wird nachfolgend in Gleichung (3.11) eingeführt.

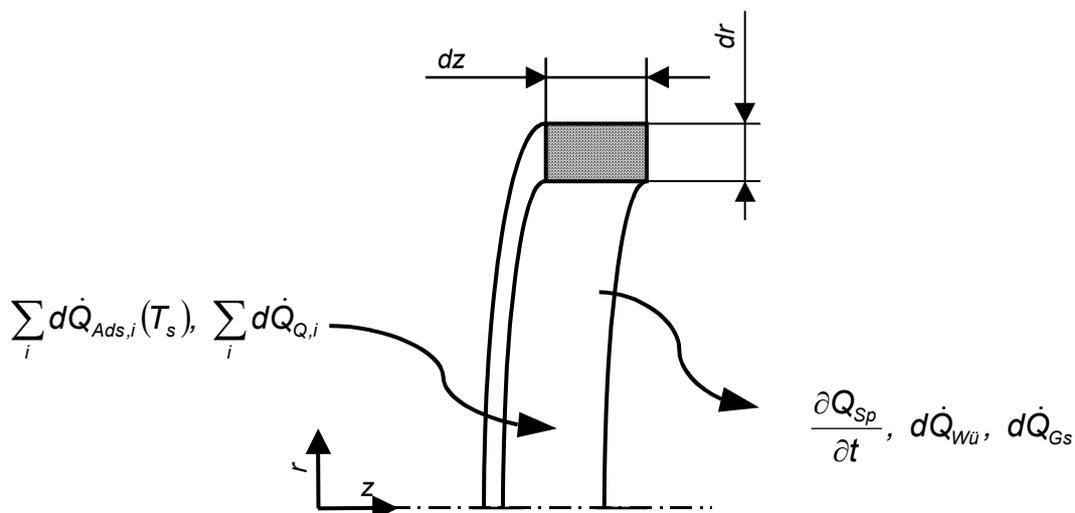


Abb. 3.4: Energiebilanz für das Festbett

Die Energiebilanz der festen Phase enthält die in Abb. 3.4 dargestellten Anteile. Es sind dies der Speicherterm (Index Sp), der Wärmeübergang zwischen den Phasen (Index Wü), der Wärmebedarf zum Aufheizen der Adsorptive in der Grenzschicht entsprechend Gl. (3.10) (Index Gs), der von den Adsorptiven mitgeführte Wärmestrom (Index Ads,i) und der Quellterm für die Adsorptionswärme (Index Q,i). Da die Wärmeleitung des Festbetts

durch einen effektiven Wärmeleitkoeffizienten in der Gasphase berücksichtigt wird, enthält die folgende Energiebilanz für die feste Phase keine Ortsableitungen.

$$\frac{\partial \dot{Q}_{Sp}}{\partial t} = -d\dot{Q}_{Wü} - d\dot{Q}_{Gs} + \sum_i d\dot{Q}_{Ads,i}(T_s) + \sum_i d\dot{Q}_{Q,i} \quad (3.11)$$

Der Speicherterm beinhaltet den Anteil für das Adsorbens und den Anteil aller Komponenten i des Adsorpts:

$$\frac{\partial \dot{Q}_{Sp}}{\partial t} = \rho_p \cdot (1 - \varepsilon_L) \cdot 2\pi \cdot r \cdot dr \cdot dz \cdot \frac{\partial}{\partial t} \left(\left(c_{p,s} + \sum_i (M_i \cdot X_i \cdot c_{p,i,l}) \right) \cdot (T_s - T_{Amb}) \right). \quad (3.12)$$

Der Ausdruck für den Wärmeübergang zwischen Gas und Feststoff wird mittels der Temperaturdifferenz zwischen Gas und Feststoff als treibender Kraft und dem Wärmeübergangskoeffizienten α (siehe Abschnitt 3.6.5) beschrieben:

$$d\dot{Q}_{Wü} = (1 - \varepsilon_L) \cdot 2\pi \cdot r \cdot dr \cdot dz \cdot A_{sp} \cdot \alpha \cdot (T_s - T_g). \quad (3.13)$$

Unter der Annahme, dass die Adsorptionswärme im Festbett freigesetzt wird, lautet der Quellterm

$$d\dot{Q}_{Q,i} = \rho_p \cdot (1 - \varepsilon_L) \cdot 2\pi \cdot r \cdot dr \cdot dz \cdot \sum_i \left(\frac{\partial X_i}{\partial t} \cdot M_i \cdot h_{Ads,i} \right). \quad (3.14)$$

Durch Einsetzen der Gleichungen (3.9), (3.10), (3.12), (3.13) und (3.14) in (3.11) resultiert die Energiebilanz der festen Phase mit

$$\begin{aligned} \frac{\partial T_s}{\partial t} \left(c_{p,s} + \sum_i (M_i \cdot X_i \cdot c_{p,i,l}) \right) &= \sum_i \left(M_i \cdot \frac{\partial X_i}{\partial t} \left(c_{p,i,g} \cdot (T_g - T_{Amb}) \right. \right. \\ &\quad \left. \left. + h_{Ads,i} - c_{p,i,l} \cdot (T_s - T_{Amb}) \right) \right) \\ &\quad - \frac{\alpha \cdot A_{sp}}{\rho_p} (T_s - T_g). \end{aligned} \quad (3.15)$$

3.3.3 Stoffbilanzen der Gasphase

Analog zur festen Phase werden die Stoffbilanzen der Gasphase für jede Komponente i einzeln aufgestellt. Das Trägergas Stickstoff zählt nicht zu den Komponenten i und es wird dafür keine separate Stoffbilanz benötigt. Die Massenbilanz wird später durch die Kontinuitätsgleichung in Abschnitt 3.3.5 geschlossen.

$$\frac{\partial m_{Sp,i}}{\partial t} = -\frac{\partial \dot{m}_{Kon,z,i}}{\partial z} dz - \frac{\partial \dot{m}_{Kon,r,i}}{\partial r} dr - \frac{\partial \dot{m}_{Dis,z,i}}{\partial z} dz - \frac{\partial \dot{m}_{Dis,r,i}}{\partial r} dr - d\dot{m}_{Ads,i} \quad (3.16)$$

Die Terme der Massenbilanz entsprechend Gl. (3.16) sind in Abb. 3.5 dargestellt. Es sind dies der Speicherterm (Index Sp), die Anteile der Konvektion in axialer und radialer Richtung (Index Kon,z,i und Kon,r,i), die Anteile der Dispersion in axialer und radialer Richtung (Index Dis,z,i und Dis,r,i) und der Stoffübergangsterm entsprechend Gl. (3.5). Bei den Ortsableitungen werden die Gleichungen (3.1) und (3.2) angewendet.

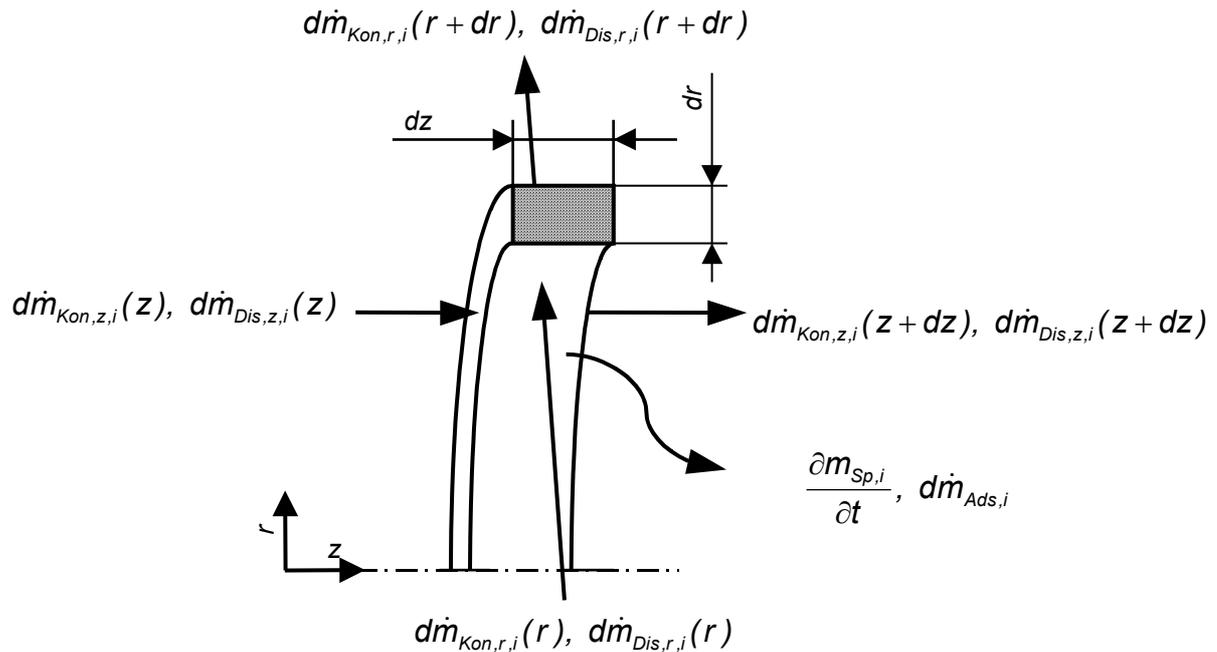


Abb. 3.5: Volumenelement mit Anteilen der Massenbilanz für die Komponente i in der Gasphase

Der Speicherterm ist hierbei

$$\frac{\partial m_{Sp,i}}{\partial t} = \varepsilon_L \cdot 2\pi \cdot r \cdot dr \cdot dz \cdot \frac{\partial c_i}{\partial t}. \quad (3.17)$$

Die konvektiven Anteile lauten in axialer Richtung

$$\frac{\partial \dot{m}_{Kon,z,i}}{\partial z} = 2\pi \cdot r \cdot dr \cdot \frac{\partial}{\partial z} (c_i \cdot v_{0,z}) \quad (3.18)$$

und in radialer Richtung

$$\frac{\partial \dot{m}_{Kon,r,i}}{\partial r} = 2\pi \cdot dz \cdot \frac{\partial}{\partial r} (r \cdot c_i \cdot v_{0,r}). \quad (3.19)$$

Auf die Dispersionskoeffizienten ($D_{ax,i}$ und $D_{rad,i}$), die in den Ausdrücken für den dispersiven Stofftransport in axialer Richtung

$$\frac{\partial \dot{m}_{Dis,z,i}}{\partial z} = -\varepsilon_L \cdot 2\pi \cdot r \cdot dr \cdot \frac{\partial}{\partial z} \left(D_{ax,i} \frac{\partial c_i}{\partial z} \right) \quad (3.20)$$

und in radialer Richtung

$$\frac{\partial \dot{m}_{Dis,r,i}}{\partial r} = -2\pi \cdot dz \cdot \frac{\partial}{\partial r} \left(\varepsilon_L \cdot D_{rad,i} \cdot r \cdot \frac{\partial c_i}{\partial r} \right) \quad (3.21)$$

verwendet werden, wird in Abschnitt 3.6.3 näher eingegangen.

Durch Einsetzen der Gleichungen (3.5) und (3.17) bis (3.21) in (3.16) und Umstellen wird die Stoffbilanz für eine Komponente i schließlich wie folgt konkretisiert:

$$\begin{aligned} \frac{\partial c_i}{\partial t} = & -\frac{1}{\varepsilon_L} \frac{\partial}{\partial z} (c_i \cdot v_{0,z}) - \frac{1}{\varepsilon_L \cdot r} \frac{\partial}{\partial r} (c_i \cdot v_{0,r} \cdot r) + \frac{\partial}{\partial z} \left(D_{ax,i} \frac{\partial c_i}{\partial z} \right) \\ & + \frac{1}{\varepsilon_L \cdot r} \frac{\partial}{\partial r} \left(\varepsilon_L \cdot D_{rad,i} \cdot r \cdot \frac{\partial c_i}{\partial r} \right) - \left(\frac{1}{\varepsilon_L} - 1 \right) \cdot A_{sp} \cdot k_{eff,i} \cdot M_i \cdot (X_{gl,i} - X_i). \end{aligned} \quad (3.22)$$

3.3.4 Energiebilanz der Gasphase

Im Gegensatz zur Stoffbilanz wird die Energiebilanz für die Gasphase nicht komponentenweise geschrieben, sondern die Anteile aller Bestandteile werden in einer Gleichung berücksichtigt. Wie Abb. 3.6 zeigt, enthält die Energiebilanz der Gasphase in der zweidimensionalen Formulierung keinen Term für den Wärmetransport vom Gas durch die Behälterwand an die Umgebung. Dieser Wärmetransport wird durch eine Randbedingung (siehe Abschnitt 3.4), bei der die Wärmeleitung zur Wand mit der Wärmeableitung durch die Wand und an die Umgebung gleich gesetzt wird, definiert. Wie in Abschnitt 3.6.4 beschrieben, berücksichtigen die effektiven Wärmeleitungskoeffizienten des Gases in radialer und axialer Richtung auch die Beiträge des Feststoffs an der Wärmeleitung.

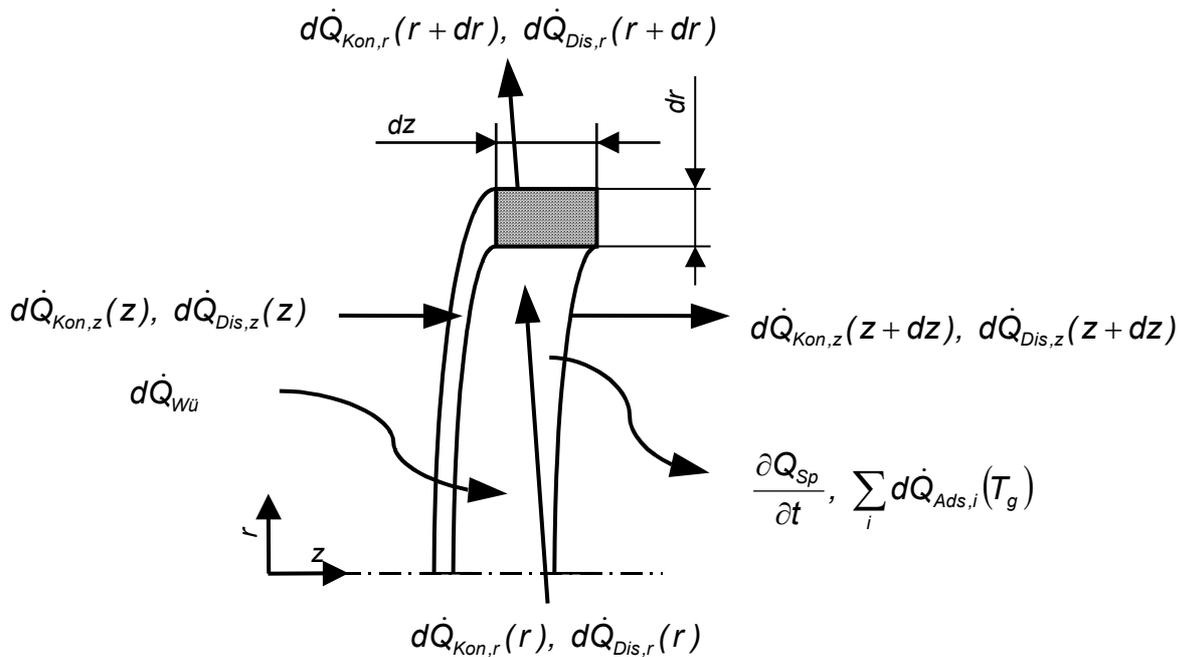


Abb. 3.6: Energiebilanz für die Gasphase

Demnach enthält die Energiebilanz für die Gasphase den Speicherterm (Index Sp), die konvektiven Wärmeströme in axialer und radialer Richtung (Index Kon,z und Kon,r), die effektive Wärmeleitung in beide Richtungen (Index Dis,z und Dis,r), den Austauschterm mit der festen Phase (Index $Wü$) und den Senkenterm der Adsorptivmengen (Index Ads,i), die gerade adsorbiert werden. Bei den Ortsableitungen werden wiederum die Gleichungen (3.1) und (3.2) angewendet

$$\frac{\partial Q_{Sp}}{\partial t} = -\frac{\partial \dot{Q}_{Kon,z}}{\partial z} dz - \frac{\partial \dot{Q}_{Kon,r}}{\partial r} dr - \frac{\partial \dot{Q}_{Dis,z}}{\partial z} dz - \frac{\partial \dot{Q}_{Dis,r}}{\partial r} dr + d\dot{Q}_{Wü} - \sum_i d\dot{Q}_{Ads,i}(T_g). \quad (3.23)$$

Die einzelnen Terme dieser Bilanz werden nachfolgend detailliert aufgeführt. Im Speicherterm

$$\frac{\partial \dot{Q}_{Sp}}{\partial t} = \varepsilon_L \cdot 2\pi \cdot r \cdot dr \cdot dz \cdot \frac{\partial}{\partial t} (c_{p,g} \cdot (T_g - T_{Amb}) \cdot \rho_g) \quad (3.24)$$

und in den konvektiven Termen werden die Dichte und die spezifische Wärmekapazität des Gemischs aus Adsorptiven und Trägergas eingesetzt. Die Dichte resultiert aus der Kontinuitätsgleichung (3.36) und die spezifische Wärmekapazität des Gemischs aus Gleichung (9.9). Der konvektive Wärmestrom wird separat für die axiale

$$\frac{\partial \dot{Q}_{Kon,z}}{\partial z} = 2\pi \cdot r \cdot dr \cdot \frac{\partial}{\partial z} (c_{p,g} \cdot \rho_g \cdot (T_g - T_{Amb}) \cdot v_{0,z}) \quad (3.25)$$

und die radiale Richtung

$$\frac{\partial \dot{Q}_{Kon,r}}{\partial r} = 2\pi \cdot dz \cdot \frac{\partial}{\partial r} (c_{p,g} \cdot \rho_g \cdot r \cdot (T_g - T_{Amb}) \cdot v_{0,r}) \quad (3.26)$$

formuliert. Die Anteile der effektiven Wärmeleitung werden ebenfalls für die axiale

$$\frac{\partial \dot{Q}_{Dis,z}}{\partial z} = -\varepsilon_L \cdot 2\pi \cdot r \cdot dr \cdot \frac{\partial}{\partial z} \left(\Lambda_{ax,eff} \cdot \frac{\partial T_g}{\partial z} \right) \quad (3.27)$$

und die radiale Richtung

$$\frac{\partial \dot{Q}_{Dis,r}}{\partial r} = -2\pi \cdot dz \cdot \frac{\partial}{\partial r} \left(\varepsilon_L \cdot r \cdot \Lambda_{rad,eff} \cdot \frac{\partial T_g}{\partial r} \right) \quad (3.28)$$

angegeben. Setzt man die Gleichungen (3.8), (3.13) und (3.24) bis (3.28) in Gleichung (3.23) ein, so resultiert nach Umstellung die Energiebilanz der Gasphase in ihrer endgültigen Form

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} (c_{p,g} \cdot (T_g - T_{Amb}) \cdot \rho_g) = & -\frac{1}{\varepsilon_L} \cdot \frac{\partial}{\partial z} (c_{p,g} \cdot \rho_g \cdot (T_g - T_{Amb}) \cdot v_{0,z}) \\ & -\frac{1}{\varepsilon_L \cdot r} \cdot \frac{\partial}{\partial r} (c_{p,g} \cdot \rho_g \cdot r \cdot (T_g - T_{Amb}) \cdot v_{0,r}) \\ & + \frac{\partial}{\partial z} \left(\Lambda_{ax,eff} \cdot \frac{\partial T_g}{\partial z} \right) + \frac{1}{\varepsilon_L \cdot r} \frac{\partial}{\partial r} \left(\varepsilon_L \cdot r \cdot \Lambda_{rad,eff} \cdot \frac{\partial T_g}{\partial r} \right) \\ & + \alpha \cdot \left(\frac{1}{\varepsilon_L} - 1 \right) \cdot A_{sp} \cdot (T_s - T_g) \\ & - \rho_P \cdot \left(\frac{1}{\varepsilon_L} - 1 \right) \cdot (T_g - T_{Amb}) \cdot \sum_i \left(c_{p,i,g} \cdot \frac{\partial X_i}{\partial t} \right). \end{aligned} \quad (3.29)$$

3.3.5 Kontinuitätsgleichung

Die Gasphase besteht aus i Adsorptiven und einem Trägergas. Entsprechend wird der Stofftransport durch i Komponentenbilanzen und die Kontinuitätsgleichung vollständig beschrieben. Die Massenerhaltung in der in Abb. 3.7 dargestellten Weise gilt für die kompressible Strömung mit durch Adsorption bedingter Volumenabnahme in einem Festbett.

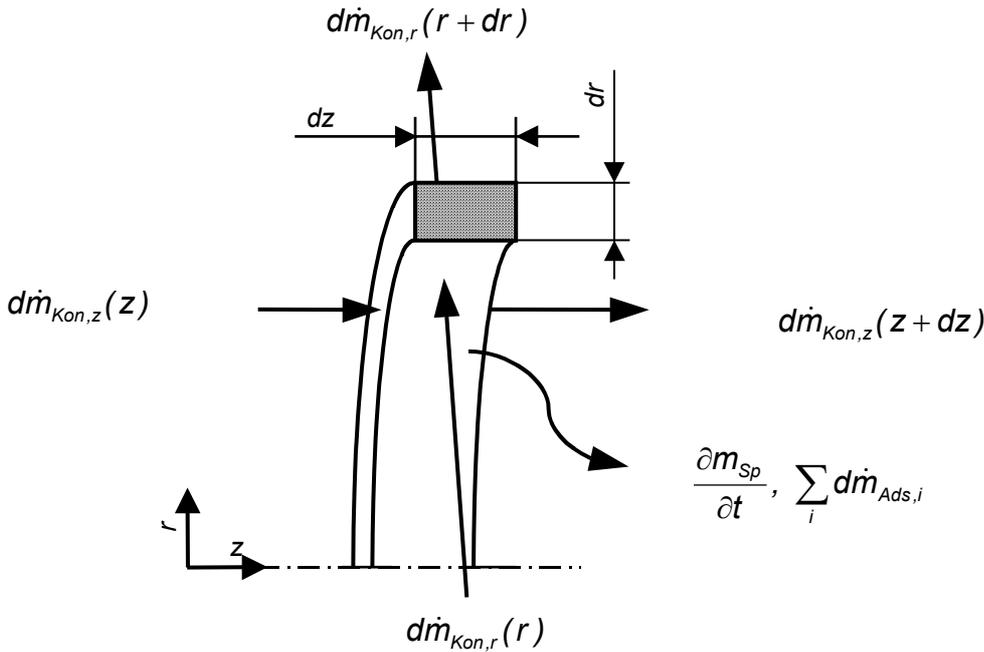


Abb. 3.7: Massenerhaltung für die kompressible Strömung mit Adsorption im Festbett

Die Dichte des Gemischs aus Komponenten und Trägergas stellt die Zielgröße der Kontinuitätsgleichung dar. Dispersionsterme sind nicht enthalten.

$$\frac{\partial m_{Sp}}{\partial t} = -\frac{\partial \dot{m}_{Kon,z}}{\partial z} dz - \frac{\partial \dot{m}_{Kon,r}}{\partial r} dr - \sum_i d\dot{m}_{Ads,i} \quad (3.30)$$

Die einzelnen Beiträge in dieser Gleichung sind der Speicherterm

$$\frac{\partial m_{Sp}}{\partial t} = \varepsilon_L \cdot 2\pi \cdot r \cdot dr \cdot dz \cdot \frac{\partial \rho_g}{\partial t}, \quad (3.31)$$

der konvektive Stofftransport in axialer Richtung

$$\frac{\partial \dot{m}_{Kon,z}}{\partial z} = 2\pi \cdot r \cdot dr \cdot \frac{\partial}{\partial z} (\rho_g \cdot v_{0,z}), \quad (3.32)$$

der konvektive Stofftransport in radialer Richtung

$$\frac{\partial \dot{m}_{Kon,r}}{\partial r} = 2\pi \cdot dz \cdot \frac{\partial}{\partial r} (r \cdot \rho_g \cdot v_{0,r}) \quad (3.33)$$

und in Analogie zu Gleichung (3.5) der Senkenterm der Adsorption für die Summe aller Adsorptive

$$\sum_i d\dot{m}_{Ads,i} = (1 - \varepsilon_L) \cdot 2\pi \cdot r \cdot dr \cdot dz \cdot A_{sp} \cdot \sum_i k_{eff,i} \cdot M_i \cdot (X_{gl,i} - X_i). \quad (3.34)$$

Durch Einsetzen der Gleichungen (3.31) bis (3.34) in Gleichung (3.30) erhält man die Kontinuitätsgleichung mit

$$\begin{aligned} \frac{\partial \rho_g}{\partial t} = & -\frac{1}{\varepsilon_L} \frac{\partial}{\partial z} (\rho_g \cdot v_{0,z}) - \frac{1}{\varepsilon_L \cdot r} \frac{\partial}{\partial r} (\rho_g \cdot r \cdot v_{0,r}) \\ & - \left(\frac{1}{\varepsilon_L} - 1 \right) \cdot A_{sp} \cdot \sum_i (k_{eff,i} \cdot M_i \cdot (X_{gl,i} - X_i)), \end{aligned} \quad (3.35)$$

3.3.6 Impulsgleichungen

Ausgehend von der ERGUN-Gleichung [ERGU-52] können CHANDRASEKHARA und VORTMEYER [CHAN-79] die Geschwindigkeitserhöhung im wandnahen Bereich berücksichtigen, indem sie einen exponentiellen Verlauf der Hohlraumverteilung annehmen. Sie benutzen analog BRINKMAN [BRIN-47] einen Zähigkeitsterm, der die Einhaltung der Wandhaftbedingung ermöglicht. VORTMEYER und SCHUSTER [VORT-83] stellen darauf aufbauend eine analytische Beziehung her, die nur von der Re_p -Zahl und dem Verhältnis aus Rohr- zu Partikeldurchmesser D/d_p abhängig ist. Diese Beziehung zur Berechnung des radialen Verlaufs der Axialgeschwindigkeit wird auch von LINGG [LING-96] verwendet. GIESE, ROTTSCHÄFER und VORTMEYER [GIES-98] validieren die erweiterte BRINKMAN-Gleichung, Gl. (3.36), mittels laseroptischer Abtastungen des Strömungsfeldes in wasserdurchströmten Glasparkitelschüttungen. Dies liefert auch die effektive Viskosität für zylindrische Schüttungspartikel nach Gleichung (3.41). TSOTSAS et al. [TSOT-00] validieren die erweiterte BRINKMAN-Gleichung auch für Strömungen von Gasen.

$$\frac{\partial p}{\partial z} = \eta_{\text{eff}} \cdot \frac{1}{r} \cdot \frac{\partial}{\partial r} \left(r \cdot \frac{\partial v_{0,z}}{\partial r} \right) + f_{ax} \quad (3.36)$$

Üblicherweise wird ein lineares Druckgefälle entlang der axialen Koordinate vorgegeben und die radiale Verteilung der Geschwindigkeit in axialer Richtung beispielsweise mittels Gl. (3.36) berechnet. Die hier vorliegende Modellvorstellung geht von einer kompressiblen Strömung aus. Die Kohlenwasserstoffkonzentrationen sind so groß, dass der Gesamtvolumenstrom um das adsorbierende Volumen verringert wird und dieser Effekt nicht vernachlässigt werden kann. Ein konstantes Druckgefälle kann dann nicht vorgegeben werden, sondern lediglich der Druck am Austritt der Schüttung und der Massenstrom des Gases am Eintritt. Der Volumenstrom des eintretenden Gases wird aus dem mit der Zeit variierenden Eingangsdruck berechnet und als Randbedingung gesetzt. Diese Randbedingungen sind in Abschnitt 3.4 detailliert angegeben. Im Berechnungsgebiet des Festbettadsorbers stellt die Zustandsgleichung idealer Gase die Bestimmungsgleichung für den Druck dar. Die Geschwindigkeiten in axialer und radialer Richtung werden mittels der NAVIER-STOKES-Gleichungen in Zylinderkoordinaten berechnet. Diese lauten entsprechend STRAUSS [STRA-96] in ihrer allgemeinen Form für die axiale Richtung

$$\begin{aligned} & \rho \cdot \left(\frac{\partial v_z}{\partial t} + v_r \cdot \frac{\partial v_z}{\partial r} + \frac{v_\varphi}{r} \cdot \frac{\partial v_z}{\partial \varphi} + v_z \cdot \frac{\partial v_z}{\partial z} \right) \\ &= -\frac{\partial p}{\partial z} + \eta_g \cdot \left(\frac{\partial^2 v_z}{\partial r^2} + \frac{1}{r^2} \cdot \frac{\partial^2 v_z}{\partial \varphi^2} + \frac{\partial^2 v_z}{\partial z^2} + \frac{1}{r} \cdot \frac{\partial v_z}{\partial r} \right) + f_{ax} \end{aligned} \quad (3.37)$$

und die radiale Richtung

$$\begin{aligned} & \rho \cdot \left(\frac{\partial v_r}{\partial t} + v_r \cdot \frac{\partial v_r}{\partial r} + \frac{v_\varphi}{r} \cdot \frac{\partial v_r}{\partial \varphi} + v_z \cdot \frac{\partial v_r}{\partial z} - \frac{v_\varphi^2}{r} \right) \\ &= -\frac{\partial p}{\partial r} + \eta_g \cdot \left(\frac{\partial^2 v_r}{\partial r^2} + \frac{1}{r^2} \cdot \frac{\partial^2 v_r}{\partial \varphi^2} + \frac{\partial^2 v_r}{\partial z^2} + \frac{1}{r} \cdot \frac{\partial v_r}{\partial r} - \frac{2}{r^2} \cdot \frac{\partial v_\varphi}{\partial \varphi} - \frac{v_r}{r^2} \right) + f_{rad}. \end{aligned} \quad (3.38)$$

Da eine Strömung in Umfangsrichtung nicht vorliegt, wird die entsprechende Gleichung in Koordinatenrichtung φ nicht benötigt. Keine der Variablen ist eine Funktion des Winkels. Somit kann Gleichung (3.37) zu

$$\rho_g \frac{\partial v_{0,z}}{\partial t} = -\frac{\partial p}{\partial z} + \eta_{\text{eff}} \left(\frac{\partial^2 v_{0,z}}{\partial z^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \cdot \frac{\partial v_{0,z}}{\partial r} \right) \right) - \rho_g \left(v_{0,z} \frac{\partial v_{0,z}}{\partial z} + v_{0,r} \frac{\partial v_{0,z}}{\partial r} \right) + f_{ax} \quad (3.39)$$

und Gleichung (3.38) zu

$$\begin{aligned} \rho_g \cdot \frac{\partial v_{0,r}}{\partial t} = & -\frac{\partial p}{\partial r} + \eta_{eff} \cdot \left(\frac{\partial^2 v_{0,r}}{\partial z^2} + \frac{1}{r} \cdot \frac{\partial}{\partial r} \left(r \cdot \frac{\partial v_{0,r}}{\partial r} \right) - \frac{v_{0,r}}{r^2} \right) \\ & - \rho_g \cdot \left(v_{0,r} \cdot \frac{\partial v_{0,r}}{\partial r} + v_{0,z} \cdot \frac{\partial v_{0,r}}{\partial z} \right) + f_{rad} \end{aligned} \quad (3.40)$$

konkretisiert werden. Dabei wird auch die dynamische Viskosität des Gases η_g durch die effektive dynamische Viskosität η_{eff} für die Strömung durch eine Schüttung aus zylindrischen Partikeln entsprechend Gl. (3.41) nach GIESE [GIES-98] ersetzt.

$$\eta_{eff} = \eta_g \cdot 1,6 \quad (3.41)$$

Auf die Berechnung der dynamischen Viskosität des Gases η_g wird im Anhang 9.1 eingegangen.

Die Widerstandsfaktoren f_1 und f_2 der Schüttung sind wie bei den eingangs 3.3.6 genannten Autoren nach ERGUN [ERGU-52] entsprechend Gl. (3.44) und (3.45) formuliert. VON GEMMINGEN [VGEM-96] benutzt die Terme erfolgreich auch für die Berechnung der Geschwindigkeit in radialer Richtung. Diese Widerstandsfaktoren werden in Gleichung (3.42) und (3.43) eingesetzt, so dass f_{ax} und f_{rad} folglich als Widerstandsterme in den NAVIER-STOKES-Gleichungen (3.39) und (3.40) verwendet werden können.

$$f_{ax} = -f_1 \cdot v_{0,z} - f_2 \cdot |v_{0,z}| \cdot v_{0,z}, \quad (3.42)$$

$$f_{rad} = -f_1 \cdot v_{0,r} - f_2 \cdot |v_{0,r}| \cdot v_{0,r}, \quad (3.43)$$

$$f_1 = 150 \cdot \frac{(1 - \varepsilon_L)^2}{\varepsilon_L^3} \cdot \frac{\eta_g}{d_p^2} \text{ und} \quad (3.44)$$

$$f_2 = 1.75 \cdot \frac{(1 - \varepsilon)}{\varepsilon_L^3} \cdot \frac{\rho_g}{d_p}. \quad (3.45)$$

Mit den hier genannten Kontinuitäts- und Impulsgleichungen wird im Prinzip eine kompressible Strömung beschrieben. Die Strömungsvorgänge, die in der vorliegenden Arbeit betrachtet werden, würden normalerweise die Annahme einer inkompressiblen Strömung rechtfertigen. Da sich die Gasdichte jedoch durch die hohe Eintrittskonzentration im Verlauf des Adsorptionsprozesses stark ändert, muss auch die Gasdichte als ortsveränderliche Größe berücksichtigt werden.

3.3.7 Algebraische Gleichungen

Neben dem zuvor beschriebenen Differentialgleichungssystem enthält das Adsorbermodell eine Reihe von algebraischen Gleichungen. Diese werden benötigt, um beispielsweise den Gesamtdruck im Gebiet zu berechnen, die Kopplung zwischen fester Phase und Gasphase zu beschreiben und die Temperatur- und Beladungsabhängigkeit der Adsorptionenthalpie zu spezifizieren.

Zustandsgleichung für ideale Gase

Die Gleichung für den Druck im Berechnungsgebiet folgt unmittelbar aus der Zustandsgleichung für ideale Gase

$$p = \left(\frac{c_N}{M_N} + \sum_i \frac{c_i}{M_i} \right) \cdot R \cdot T_g. \quad (3.46)$$

Die Konzentration des Trägergases Stickstoff c_N wird dabei aus der Gasdichte nach Gl. (3.35), abzüglich aller

Konzentrationen der Adsorptive nach Gl. (3.22), berechnet:

$$c_N = \rho_g - \sum_i c_i . \quad (3.47)$$

Isothermengleichungen

In diesem Abschnitt werden die im mathematischen Modell verwendeten Isothermengleichungen ausgewählt. Eine Übersicht von in der Literatur verfügbaren Isothermengleichungen ist in Abschnitt 2.1.1 dargestellt. Einerseits erfolgt die Auswahl der Isothermengleichungen nach ihrer Eignung, mit ihnen die gemessenen Gleichgewichte annähern zu können, andererseits müssen sie jedoch auch die Voraussetzung bieten, unter Verwendung der IAS-Theorie zu physikalisch sinnvollen Ergebnissen zu gelangen. Deshalb werden die Isotherme von BRUNAUER, EMMETT und TELLER entsprechend Gl. (2.7) für Simulationsrechnungen der Einkomponentenadsorption und die Gleichung von LANGMUIR (Gl. (2.1)) als Grundlage für Gemische verwendet.

In Bezug auf die Berechnung von Mehrkomponentengleichgewichten ist die IAS-Theorie die Methode der Wahl, da sie in zahlreichen Arbeiten bei idealen Adsorptivgemischen erfolgreich angewendet wurde (vergleiche Abschnitt 2.1.2) [MYER-65, EIDE-89, VOSS-01].

Gleichungen zur Beschreibung der temperatur- und beladungsabhängigen Adsorptionseenthalpie

Aus verschiedenen Arbeiten ist bekannt, dass die Änderung der Adsorptionseenthalpie mit der Temperatur und der Beladung nicht vernachlässigt werden darf, wenn Simulationsrechnungen für anisotherme Adsorptionsvorgänge durchgeführt werden [VGEM-96]. Dies gilt auch für die hier vermessenen Stoffsysteme und durchgeführten Berechnungen, da während des Prozesses große Temperatur- und Konzentrationsänderungen auftreten. Deshalb werden die in Abschnitt 2.2.2 beschriebenen formalen Zusammenhänge verwendet, um die temperatur- und beladungsabhängige Adsorptionseenthalpie zu berechnen. Demnach kann die molare differentielle Adsorptionseenthalpie im unterkritischen Bereich grundsätzlich aus den Anteilen Verdampfungseenthalpie $h_{V,i}$, Bindungseenthalpie $h_{B,i}$ und Konfigurationseenthalpie $h_{K,i}$ bestehen:

$$h_{Ads,i} = h_{V,i} + h_{B,i} + h_{K,i} . \quad (3.48)$$

Für diese Anteile werden die Gleichungen (2.23), (2.25) und (2.26) verwendet.

3.4 Anfangs- und Randbedingungen

In diesem Abschnitt werden die Randbedingungen des zuvor abgeleiteten zweidimensionalen anisothermen Mehrkomponentenadsorptionsmodells festgelegt und erklärt.

Bei den Untersuchungen an Pkw-Aktivkohlebehältern werden der Massenstrom und die Konzentration der in den Adsorber eingeleiteten Kohlenwasserstoffe vorgegeben. Als Trägergas kommt Stickstoff zum Einsatz. Durch die hohen Kohlenwasserstoffkonzentrationen von bis zu 500 000 ppm nimmt der Volumenstrom im Adsorber aufgrund der Stoffmenge, die der Gasphase durch Adsorption entzogen wird, ab. Je nachdem, wie weit die Massentransferzone bereits im Adsorber vorangeschritten ist, muss der noch nicht durch Adsorption verringerte Strom mehr oder weniger weit entlang der axialen Koordinate durch das Festbett strömen und erleidet einen mehr oder weniger hohen Druckverlust. Da der Massenstrom am Eintritt konstant ist, müssen Druck und Dichte variabel bleiben.

Entlang der Mittelachse ($r = 0$) gilt die Symmetriebedingung

$$\left. \frac{\partial f(\mathbf{z}, r)}{\partial r} \right|_{r=0} = 0 \quad (3.49)$$

für alle Zielvariablen.

Die Adsorberwand ($r = R$) ist massedicht, so dass die Konzentrationsgradienten an der Wand Null sein müssen. Der Adsorber ist nicht adiabat, also muss der Wärmetransport zur Wand in radialer Richtung gleich der Wärmeableitung durch die Adsorberwand sein.

Im Austrittsquerschnitt des Adsorbers gelten die Gleichgewichtsbedingungen für Temperaturen und Konzentrationen. Ihre Ortsableitungen in axialer Richtung sollen null sein:

$$\left. \frac{\partial f(\mathbf{z}, r)}{\partial \mathbf{z}} \right|_{z=L} = 0. \quad (3.50)$$

Tab. 3.1: Rand- und Anfangsbedingungen des zweidimensionalen anisothermen Mehrkomponentenadsorptionsmodells

Ort mit $t \geq 0$	feste Phase	Gasphase
$z = 0$ $0 \leq r < R$	$T_s = T_{ein}$ $\frac{\partial}{\partial \mathbf{z}} X_i = 0$	$T_g = T_{ein}$ $\rho_g = \frac{p_i \cdot M_i + p_N \cdot M_N}{R \cdot T_g}$ $\frac{\partial}{\partial \mathbf{z}} p = 0$ $v_{0,r} = 0$ $c_i = \frac{y_i \cdot M_i \cdot p}{R \cdot T_g}$ $c_N = \frac{\left(1 - \sum_i y_i\right) \cdot M_N \cdot p}{R \cdot T_g}$
$z = 0$ $0 \leq r \leq R$		$v_{0,z} = \frac{\dot{m}_{g,ein}}{\rho_g \cdot R^2 \cdot \pi}$
$0 < z < L$ $r = 0$	$\frac{\partial}{\partial r} f(\mathbf{z}, r) = 0$	$v_{0,r} = 0$ $\frac{\partial}{\partial r} f(\mathbf{z}, r) = 0^*$
$0 \leq z \leq L$ $r = R$	$\frac{\partial}{\partial r} X_i = 0$	$v_{0,z} = v_{0,r} = 0$ $\frac{d}{dr} \rho_g = 0$

		$\frac{d}{dr} p = 0$ $-\Lambda_{rad,eff} \cdot \frac{\partial T_g}{\partial r} = k_w \cdot (T_g - T_{Amb})$
$z=L$ $0 \leq r < R$	$\frac{\partial}{\partial z} T_s = 0$ $\frac{\partial}{\partial z} X_i = 0$	$\rho_g = \frac{p_i \cdot M_i + p_N \cdot M_N}{R \cdot T_g}$ $p = p_{Amb}$ $\frac{d}{dz} c_i = 0$ $\frac{\partial}{\partial z} T_g = 0$
Zeit	feste Phase	Gasphase
$t=0$ $0 < r < R$ $0 < z \leq L$		$v_{0,z} = v_{0,r} = 0$
$t=0$ $0 < r < R$ $0 < z < L$	$X_i = 0$ $T_s = T_{Amb}$	$\rho_g = 2,3751$ $c_i = 1,1887$ $T_g = T_{Amb}$

* gilt für alle Zielgrößen

Zur Erläuterung der strömungstechnischen Randbedingungen ist ein exemplarisches Simulationsergebnis in Abb. 3.8 dargestellt. Es handelt sich um die zweidimensionale Einkomponentenadsorption im zylindrischen Adsorber. Das obere Diagramm zeigt die axiale und radiale Verteilung der Axialgeschwindigkeit und das untere die Verteilung der Radialgeschwindigkeit. Es ist gut zu erkennen, dass keine Geschwindigkeitsgradienten zur Mittelachse und zum Austritt des Adsorbers vorliegen. Das heißt, entlang der Mittelachse und im Austrittsquerschnitt des Adsorbers sind die ersten Ableitungen der Geschwindigkeiten gleich null. An der Behälterwand gilt die Haftbedingung, alle Geschwindigkeiten sind hier null. Die radiale Geschwindigkeit ist auch im Eintrittsquerschnitt null. Demgegenüber wird die axiale Geschwindigkeit im Eintrittsquerschnitt durch den Gasmassenstrom, die Querschnittsfläche und die Gasdichte bestimmt. Letztere ist durch die Zustandsgleichung für ideale Gase festgelegt.

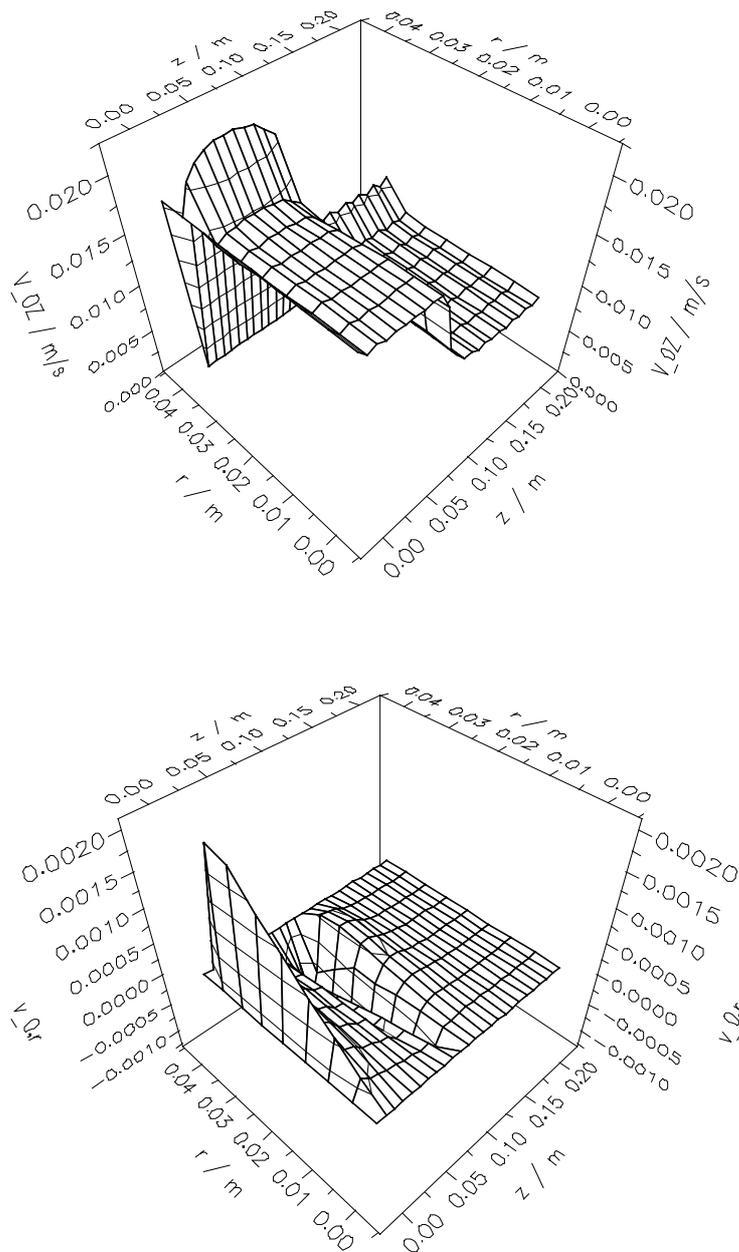


Abb. 3.8: Axiale und radiale Verteilung der Axial- und Radialgeschwindigkeit, zweidimensionales Einkomponentenmodell: Molenbruch Butan am Eintritt $y_{B,\text{ein}} = 0,5$, äquivalenter Partikeldurchmesser $d_p = 11,1$ mm, Adsorberlänge $L = 0,21$ m, Adsorberdurchmesser $D = 0,081$ m, Eintrittsmassenstrom Butan $m_B = 400$ g/h, Adsorptionszeit $t = 200$ s, BET-Isotherme für Butan an BAX 1100

Weiterhin ist in Abb. 3.8 gut zu erkennen, wie die Ausbildung des radial verteilten Profils der Axialgeschwindigkeit innerhalb des ersten axialen Diskretisierungsschritts erfolgt. Ebenso spontan wird die radiale Verteilung der Radialgeschwindigkeit ausgebildet. Dies ist der Fall, weil die radiale Hohlraumverteilung bereits im Eintrittsquerschnitt voll ausgebildet vorliegt. Ein Einlauf- beziehungsweise Auslaufeffekt wird nicht berücksichtigt. Diese Annahme ist gerechtfertigt, da die Schüttung in axialer Richtung von beiden Seiten durch mit Siebböden unterstützte Vliese begrenzt wird. Die Partikel können sich in das Vlies eindrücken und der sonst typische Einfluss von ebenen Wänden auf die Hohlraumverteilung tritt nicht auf. In einem Beitrag von DASZKOWSKI und

EIGENBERGER wird der Unterschied dieser beiden Betrachtungsweisen mittels Messungen und Simulationen herausgearbeitet [DASZ-90].

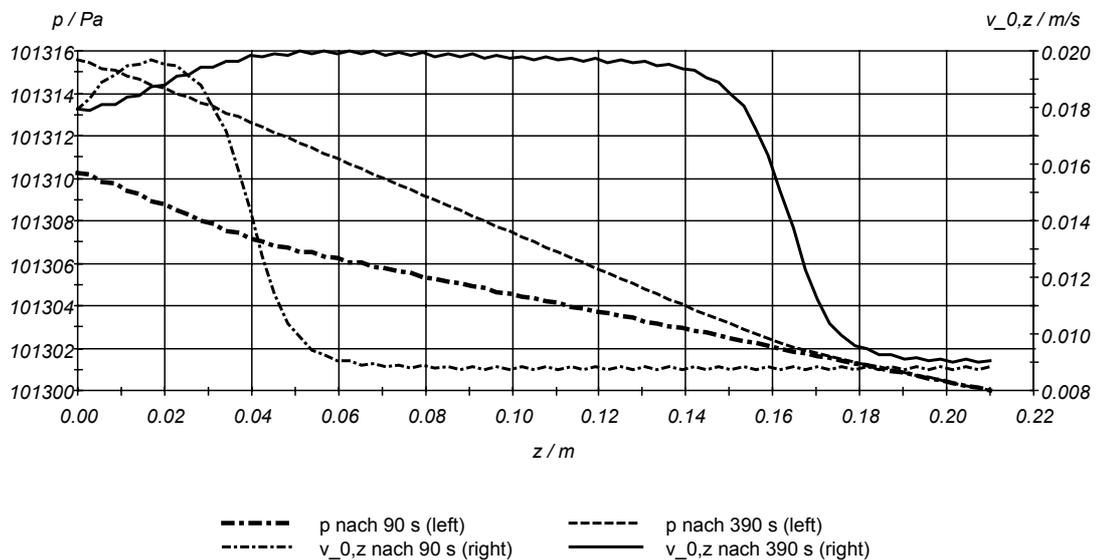


Abb. 3.9: Gesamtdruck und axiale Geschwindigkeit als Funktion der axialen Koordinate, eindimensionales Einkomponentenmodell: Molenbruch Butan am Eintritt $y_{B, \text{ein}} = 0,5$, äquivalenter Partikeldurchmesser $d_p = 3,7 \text{ mm}$, Adsorberlänge $L = 0,21 \text{ m}$, Adsorberdurchmesser $D = 0,081 \text{ m}$, Eintrittsmassenstrom Butan $m_B = 400 \text{ g/h}$, Adsorptionszeit $t = 90$ bzw. 390 s , Isothermen entspr. Butan an BAX 1100

Am Adsorbereintritt ist die erste Ableitung des Gesamtdrucks nach der axialen Koordinate null und am Adsorbereintritt liegt Atmosphärendruck an. Somit ist der Druck, der zu einer bestimmten Zeit am Adsorbereintritt herrscht, von den aktuellen Strömungsbedingungen im Berechnungsgebiet abhängig. Abb. 3.9 verdeutlicht dies anhand einer eindimensionalen Beispielrechnung. In dem Diagramm sind jeweils Druck und axiale Geschwindigkeit nach 90 und 390 Sekunden Adsorptionszeit dargestellt. Die Massentransferzone befindet sich jeweils gerade dort, wo die Geschwindigkeit steil abfällt. Rechts des steilen Abfalls trägt nur noch die Strömung des Trägergases zum Druckverlust bei und links davon verursacht das Gasgemisch, bestehend aus Adsorptiv und Trägergas, einen höheren Druckverlust. Deshalb sind die Druckverläufe bis zur Massentransferzone steiler als danach. Konsequenterweise steigt der Druck am Eintritt des Adsorbers desto höher, je weiter die Adsorption im Gebiet fortschreitet. Es ist auch zu erkennen, dass die Geschwindigkeiten nach Eintritt in den Adsorber zunächst leicht ansteigen. Dies ist eine Folge der Temperaturerhöhung, die von der Freisetzung der Adsorptionswärme verursacht wird.

3.5 Darstellung der Koordinatentransformation

Um das in den vorigen Abschnitten 3.1 bis 3.4 abgeleitete mathematische Modell für einen konischen Adsorber (vergleiche Abbildung Abb. 3.1) nach der Method of Lines lösen zu können, ist eine Koordinatentransformation für die axiale und radiale Koordinate erforderlich. Der Radius zur Hüllfläche des Konus ist eine Funktion der axialen Koordinate in der Form

$$R(z) = R_{\text{ein}} - z \cdot \frac{R_{\text{ein}} - R_{\text{aus}}}{L_{\text{Bett}}} \quad (3.51)$$

Mit

$$L(z) = \frac{R(z)}{R_{ein}} = 1 - z \cdot \frac{R_{ein} - R_{aus}}{R_{ein} \cdot L_{Bett}}, \quad (3.52)$$

$$L'(z) = \frac{R_{aus} - R_{ein}}{R_{ein} \cdot L_{Bett}} \text{ und} \quad (3.53)$$

$$L''(z) = 0 \quad (3.54)$$

gilt dann für die transformierten Koordinaten

$$\tilde{r} = \frac{r}{L(z)}, \quad (3.55)$$

$$\tilde{\varphi} = \varphi \text{ und} \quad (3.56)$$

$$\tilde{z} = z \quad (3.57)$$

[BRON-89]. Das Berechnungsgebiet nimmt nach der Transformation die Form an, die in nachfolgender Abb. 3.10 rechts dargestellt ist.

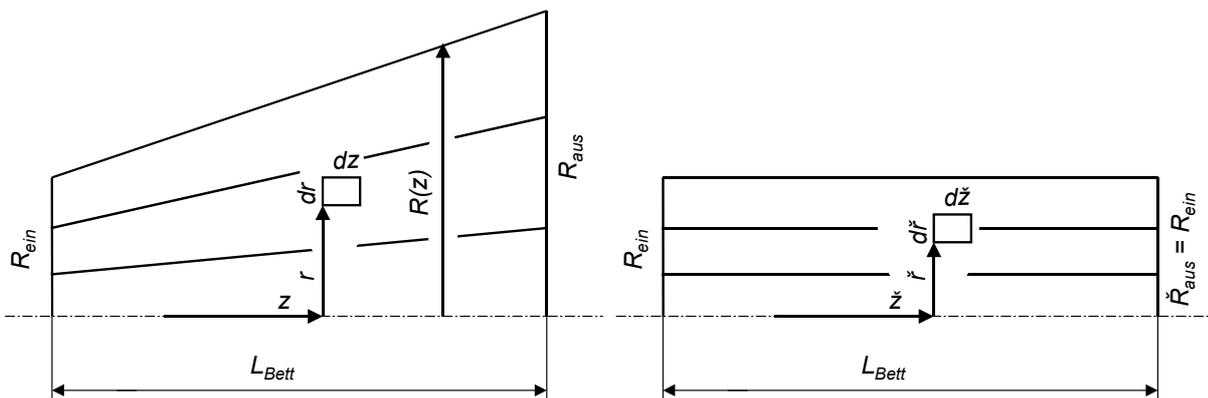


Abb. 3.10: Koordinatentransformation zur Berechnung der Vorgänge im Konus nach der Method of Lines

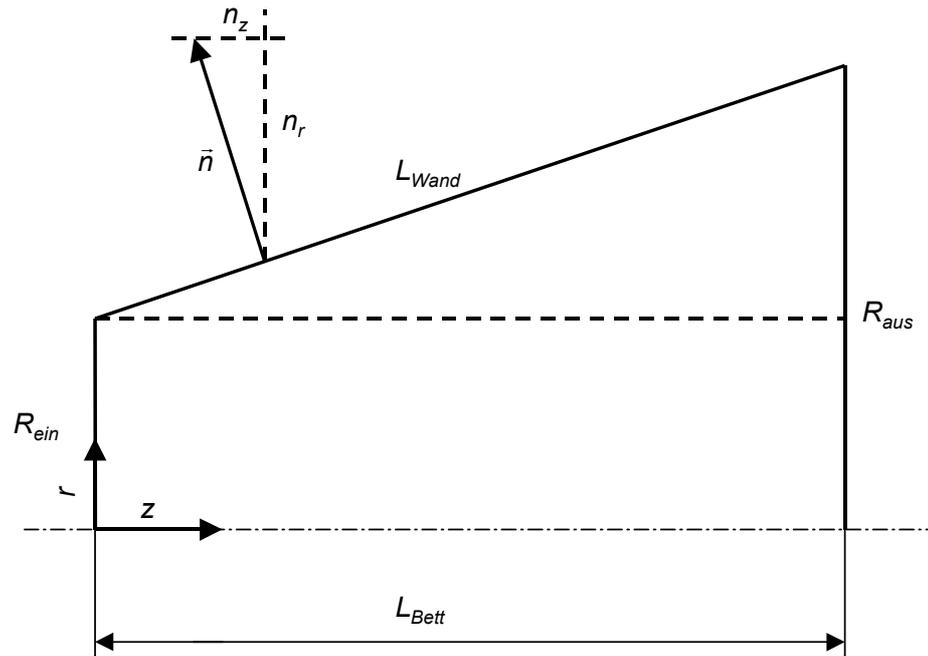


Abb. 3.11: Normalenvektor zur Formulierung der Randbedingungen im transformierten Berechnungsgebiet

Für die Formulierung der Randbedingungen an der Adsorberwand muss der Normalenvektor der Hüllfläche des Konus entsprechend Abb. 3.11 definiert werden.

Es gilt

$$\vec{n} = \begin{pmatrix} n_r \\ n_\varphi \\ n_z \end{pmatrix} \text{ und } |\vec{n}| = 1. \quad (3.58)$$

Die Länge der Hüllfläche L_{Wand} eines Konus ist offensichtlich

$$L_{Wand} = \sqrt{L_{Bett}^2 + (R_{aus} - R_{ein})^2}, \quad (3.59)$$

und damit werden die Komponenten des Normalenvektors zu

$$n_r = L_{Bett} \cdot \frac{1}{\sqrt{L_{Bett}^2 + (R_{aus} - R_{ein})^2}}, \quad (3.60)$$

$$n_\varphi = 0 \text{ und} \quad (3.61)$$

$$n_z = -(R_{aus} - R_{ein}) \cdot \frac{1}{\sqrt{L_{Bett}^2 + (R_{aus} - R_{ein})^2}}. \quad (3.62)$$

Die Vektorschreibweise lautet

$$\vec{n} = \frac{1}{\sqrt{L_{Bett}^2 + (R_{aus} - R_{ein})^2}} \cdot \begin{pmatrix} L_{Bett} \\ 0 \\ -(R_{aus} - R_{ein}) \end{pmatrix}. \quad (3.63)$$

Der vollständige Satz transformierter Gleichungen und Randbedingungen ist in Anhang 9.5 dargestellt.

3.6 Berechnung der Modellparameter

In den Differentialgleichungen des Abschnitts 3.3 wurde eine Reihe von Modellparametern eingeführt, die noch der Erklärung bedürfen. Es sind dies in erster Linie Transportparameter wie zum Beispiel Stoff- und Wärmedispersionskoeffizienten. Daneben werden in diesem Abschnitt auch Schüttungsparameter wie der Hohlraumanteil beschrieben. Die hier ausgewählten Berechnungsmethoden wurden bereits von den jeweils genannten Autoren selbst oder in späteren Arbeiten validiert.

Neben den hier eingeführten Berechnungsmethoden für Transportparameter wird für die Simulationsrechnungen auch eine Reihe von Stoffdaten benötigt. Diese sind im Anhang 9.1 zusammengefasst.

3.6.1 Schüttungsparameter

Die radiale Verteilung des Hohlraumanteils in der Aktivkohleschüttung ε_L (Hohlraumprofil) wird mit Hilfe monotoner Approximationen von Messdaten aus der Literatur vorgegeben. Solche Approximationen erfassen die Auflockerung der Schüttung in Wandnähe, vernachlässigen jedoch die bei glatten, monodispersen Kugeln auftretenden Oszillationen [TSOT-00]. Das Hohlraumprofil ε_L als Funktion des Radius r für eine Schüttung aus Zylindern lautet nach GIESE [GIES-98b]

$$\varepsilon_L = \varepsilon_{L,\infty} \cdot \left(1 + \left(\frac{0,65}{\varepsilon_{L,\infty}} - 1 \right) \cdot \exp \left(-6,0 \cdot \frac{R-r}{d_p} \right) \right). \quad (3.64)$$

Darin ist d_p der äquivalente Durchmesser, Gl. (9.14), und $\varepsilon_{L,\infty}$ der Hohlraumanteil der unendlich ausgedehnten Schüttung entsprechend Tab. 4.3.

Die spezifische Partikeloberfläche in der Schüttung A_{sp} wird nach STIESS [STIE-94] mit

$$A_{sp} = \frac{6}{d_p} \quad (3.65)$$

angegeben.

Der Hohlraumanteil der unendlich ausgedehnten Schüttung $\varepsilon_{L,\infty}$ wird aus der Partikeldichte (auch scheinbare Dichte) ρ_p und der Schüttdichte ρ_s berechnet:

$$\varepsilon_{L,\infty} = 1 - \frac{\rho_s}{\rho_p}. \quad (3.66)$$

Darüber hinaus besteht nach KUHN [KUHN-94] noch nachfolgender Zusammenhang zwischen der Partikelporosität ε_p und dem Quotienten aus Partikeldichte ρ_p und wahrer Dichte ρ_w . Die Partikeldichte ρ_p kann durch das spezifische Gesamtporenvolumen V_{Pore} und die wahre Dichte ausgedrückt werden:

$$\varepsilon_p = 1 - \frac{\rho_p}{\rho_w} \quad \text{beziehungsweise} \quad \rho_p = \frac{1}{V_{Pore} + \frac{1}{\rho_w}}. \quad (3.67)$$

Während die Partikeldichte auf das Volumen der Aktivkohlepartikel bezogen ist, geht in die wahre Dichte lediglich das Feststoffvolumen ohne Porenraum ein. Beide Größen können pyknometrisch bestimmt werden.

3.6.2 Effektiver Stofftransportkoeffizient

Für die Stofftransportkinetik wird in Gl. (3.5) ein LDF-Ansatz verwendet. Der Transport wird durch den effektiven

Koeffizienten k_{eff} , die spezifische äußere Oberfläche der Aktivkohlepartikel A_{sp} und die Beladungsdifferenz ($X_{gl,i}-X_i$) als treibende Kraft charakterisiert. Letztere geht von einer gleichmäßigen, nicht vom Partikelradius abhängigen Beladung des Adsorbens aus.

Der Diffusionswiderstand beträgt in der Regel mehr als 90 % des Gesamtwiderstands, im Minimum 80 % [KAST-88]. Die Differenz zu 100 % nimmt der äußere Stoffübergang ein. LINGG [LING-96] und BATHEN [BATH-98] erkennen den Transportwiderstand in den Makroporen als dominierend. Ihre Arbeiten heben auf die Sorptionsvorgänge in zeolithischen Molekularsieben ab. Sie benutzen den Ansatz von MERSMANN [MERS-88] für instationäre Prozesse in homogenen kugelförmigen Partikeln, bei denen die Diffusion in den Makroporen geschwindigkeitsbestimmend ist. Dieser Ansatz

$$k_{eff} = \frac{\rho_p}{A_{sp}} \cdot \frac{15}{r_p^2} \cdot \frac{D_p}{1 + \frac{\rho_p}{\epsilon_p} \cdot \frac{\partial X}{\partial C}} \quad (3.68)$$

ist auch insoweit eine Erweiterung zum ursprünglichen LDF-Ansatz, als er für nichtlineare Isothermen validiert wurde. Nach KAST [KAST-88] muss die Makroporendiffusion auch bei der Adsorption von Kohlenwasserstoffen an Aktivkohle als dominierender Stofftransportwiderstand angesehen werden. Dies ist der Fall, wenn die BIOT-Zahl, sie beschreibt das Verhältnis des äußeren Stoffübergangs zur Diffusion im Korn, $Bi^* \gg 1$ ist.

Da in der vorliegenden Arbeit Formaktivkohle zum Einsatz kommt, wird für die zylindrischen Partikel der Durchmesser der volumengleichen Kugel eingesetzt. Darüber hinaus wird $k_{eff,i}$

$$k_{eff,i} = \frac{\rho_p}{A_{sp}} \cdot \frac{60}{d_p^2} \cdot \frac{D_{p,i}}{1 + \frac{\rho_p}{\epsilon_p \cdot c_{i,0}} \frac{\partial X_{gl,i}}{\partial \Phi_i}} \quad (3.69)$$

komponentenweise geschrieben und für die Steigung der Isothermen die Ableitung der Gleichgewichtsbeladung nach dem relativen Sättigungsdruck der Komponente Φ_i eingesetzt (Gl. (2.9)). Entsprechend der IAS-Theorie werden hierfür Einkomponentenisothermen ausgewertet und der Stofftransport ideal für die Gemischadsorption übernommen. Da nichtlineare Isothermen verwendet werden können, wird k_{eff} beladungsabhängig. In dieser Darstellung muss noch die Konzentration $c_{i,0}$ im reinen Sattndampf der Komponente i bei Isothermentemperatur im Nenner eingesetzt werden, da die Steigung der Isotherme mit der Differenz der relativen Sättigung ausgedrückt wird.

Wenn der Porendurchmesser in der Größenordnung der freien Weglänge der Gasmoleküle liegt, überschneiden sich die Gültigkeitsbereiche der Ansätze für Strömung, Molekularbewegung nach Knudsen und Gasdiffusion [KAST-88]. In Pkw-Aktivkohlebehältern finden die Adsorption und die Desorption im Gegensatz zur Druckwechseladsorption auf der gleichen Druckstufe statt. Deshalb kann in den Poren keine durch Druckdifferenz bedingte Strömung auftreten. Es braucht demnach lediglich die potenzielle Überlagerung von Molekularbewegung und Gasdiffusion geprüft zu werden. Die mittleren Makroporendurchmesser d_{pore} der Aktivkohlesorten BAX 1100 und BAX 1500 betragen 26,8 nm bzw. 31,8 nm (Tab. 4.7). Sie besitzen damit die gleiche Größenordnung wie die mittleren freien Weglängen λ der Adsorptive (Tab. 4.1). Demnach liegt eine Überlagerung vor und der Gesamtdiffusionskoeffizient wird zu

$$D_{p,i} = \left(\frac{1}{D_{Kn,i}} + \frac{1}{D_{Diff,i}} \right)^{-1} \quad (3.70)$$

mit dem Diffusionskoeffizienten für die Gasdiffusion

$$D_{Diff,i} = D_{i,m} \quad (3.71)$$

und dem Koeffizienten für die Knudsendiffusion

$$D_{Kn,i} = \frac{4}{3} \cdot d_{Pore} \cdot \sqrt{\frac{R \cdot T}{2\pi \cdot M_i}} \quad (3.72)$$

Die Koeffizienten $D_{Diff,i}$ und $D_{Kn,i}$ aus den Gleichungen (3.71) und (3.72) gelten für gerade, zylindrische Poren. Da diese in Aktivkohle nicht vorliegen, müssten sie auf der rechten Seite der Gleichung mittels der Umwegfaktoren $1/\mu_{p,Diff}$ und $1/\mu_{p,Kn}$ in äquivalente Diffusionskoeffizienten umgerechnet werden. Darauf kann hier verzichtet werden, da der Ansatz von MERSMANN in Gleichung (3.68) mit μ_p eine Korrektur des Gesamtdiffusionskoeffizienten D_p vorsieht [KAST-88]. Der Tortuositätsfaktor nimmt für Aktivkohle für die Gasreinigung den Wert $\mu_p \approx 7$ an (siehe auch Tab. 4.2). Die Berechnungsformeln für die molekularen Gasdiffusionskoeffizienten $D_{i,m}$ werden im Anhang 9.1 angegeben.

Der mittlere Makroporendurchmesser d_{Pore} von CNR 115 ist mit $4\,900\,nm$ (siehe Tab. 4.7) deutlich größer als die mittleren freien Weglängen der Adsorptive, weswegen hier keine Überlagerung vorliegt. Damit wird der Gesamtdiffusionskoeffizient nur durch die Gasdiffusion bestimmt,

$$D_{p,i} = D_{Diff,i} \quad (3.73)$$

wobei auch hier auf der rechten Seite auf $1/\mu_{p,Kn}$ verzichtet werden kann, da der Tortuositätsfaktor in Gleichung (3.68) berücksichtigt wird.

3.6.3 Effektive Stoffdispersionskoeffizienten

Der effektive **axiale** Stoffdispersionskoeffizient wird nach TSOTSAS et al. [TSOT-00] mit

$$D_{ax} = D_s + \frac{Pe_0}{2} \cdot D_{12} \quad (3.74)$$

angegeben. Für die Diffusion D_s in der undurchströmten Schüttung gilt nach ZEHNER und SCHLÜNDER [ZEHN-70]

$$D_s = \left(1 - \sqrt{1 - \varepsilon_L}\right) \cdot D_{12} \quad (3.75)$$

Zusammen mit der molekularen PÉCLET-Zahl für den Stofftransport Pe_0 wird der effektive axiale Stoffdispersionskoeffizient $D_{ax,i}$ komponentenweise

$$D_{ax,i} = \left(1 - \sqrt{1 - \varepsilon_L}\right) \cdot D_{i,m} + \frac{v_{0,z} \cdot d_p}{2} \quad (3.76)$$

geschrieben.

Für den effektiven **radialen** Stoffdispersionskoeffizient wird im VDI-Wärmeatlas die Beziehung

$$D_{rad} = D_s + \frac{Pe_0}{K_r} \cdot D_{12} \quad (3.77)$$

angegeben [VDI-02]. Die Größe K_r wird durch

$$K_r = K_{r,\infty} \left(2 - \left(1 - \frac{d_p}{R} \right)^2 \right) \quad (3.78)$$

mit dem Grenzwert der unendlich ausgedehnten Schüttung $K_{r,\infty} = 4,6$ für zylindrische Partikel berechnet. Darin ist R der Radius des Festbetts und d_p der äquivalente Durchmesser nach Gleichung (9.14). Damit wird der effektive radiale Stoffdispersionskoeffizient $D_{rad,i}$ komponentenweise zu

$$D_{rad,i} = \left(1 - \sqrt{1 - \varepsilon_L} \right) \cdot D_{i,m} + \frac{v_{0,z} \cdot d_p}{K_r}. \quad (3.79)$$

3.6.4 Effektive Wärmedispersionskoeffizienten

Nach KAST [KAST-88] und TSOTSAS [TSOT-00] wird die Wärmeleitung der Partikel im Rahmen eines effektiven Wärmedispersionskoeffizienten in der Gasphase berücksichtigt.

Für die effektive **axiale** Wärmeleitung $\Lambda_{ax,eff}$ gilt dann:

$$\Lambda_{ax,eff} = \lambda_s + \frac{Pe_0}{2} \cdot \lambda_g. \quad (3.80)$$

Die Wärmeleitung λ_s in der undurchströmten Schüttung wird für den Fall, dass die Wärmestrahlung vernachlässigbar ist, nach ZEHNER und SCHLÜNDER [ZEHN-70] mit

$$\frac{\lambda_s}{\lambda_g} = 1 - \sqrt{1 - \varepsilon_L} + \sqrt{1 - \varepsilon_L} \cdot \frac{2}{1 - \frac{\lambda_g}{\lambda_c} \cdot B} \cdot \left[\frac{\left(1 - \frac{\lambda_g}{\lambda_c} \right) \cdot B}{\left(1 - \frac{\lambda_g}{\lambda_c} \cdot B \right)^2} \cdot \ln \left(\frac{\lambda_c}{B \cdot \lambda_g} \right) - \frac{B+1}{2} - \frac{B-1}{1 - \frac{\lambda_g}{\lambda_c} \cdot B} \right] \quad (3.81)$$

berechnet. Wenn die Wärmestrahlung berücksichtigt werden muss, gilt:

$$\frac{\lambda_s}{\lambda_g} = \left(1 - \sqrt{1 - \varepsilon_L} \right) \cdot \left(1 + \frac{\lambda_R}{\lambda_g} \right) + \sqrt{1 - \varepsilon_L} \cdot \left\{ \frac{2}{1 - \frac{\lambda_g}{\lambda_c} \cdot B} \cdot \left[\frac{\left(1 - \frac{\lambda_g}{\lambda_c} \right) \cdot B}{\left(1 - \frac{\lambda_g}{\lambda_c} \cdot B \right)^2} \cdot \ln \left(\frac{\lambda_c}{B \cdot \lambda_g} \right) - \frac{B+1}{2} - \frac{B-1}{1 - \frac{\lambda_g}{\lambda_c} \cdot B} \right] + \frac{1}{\frac{\lambda_g}{\lambda_R} + \frac{\lambda_g}{\lambda_c}} \right\}. \quad (3.82)$$

Darin ist die durch Strahlung verursachte äquivalente Wärmeleitfähigkeit mit

$$\lambda_R = 4 \cdot \varepsilon_{12} \cdot \sigma \cdot T_s^3 \cdot d_p \quad (3.83)$$

einzusetzen, wobei für das Emissionsverhältnis $\varepsilon_{12} = 0,9$ gesetzt werden kann [ZEHN-70, HESC-96]. Die Strahlungskonstante beträgt $\sigma = 5,67 \cdot 10^{-8} \text{ W}/(\text{m}^2 \text{ K}^4)$. Die Abhängigkeit des Verformungsparameters B aus Gleichung (3.81) von dem Hohlraumanteil der unendlich ausgedehnten Schüttung $\varepsilon_{L,\infty}$ wird mittels der Näherungsgleichung

$$B = 1,25 \cdot \left(\frac{1 - \varepsilon_{L,\infty}}{\varepsilon_{L,\infty}} \right)^{10/9} \quad (3.84)$$

beschrieben.

Die Wärmeleitfähigkeit der Aktivkohle für die Gasreinigung wird allgemein mit $\lambda_c = 0,65 \text{ W/(m K)}$ angegeben.

In Analogie zum Stofftransport gilt für den effektiven **radialen** Wärmedispersionskoeffizienten $\Lambda_{rad,eff}$

$$\Lambda_{rad,eff} = \lambda_s + \frac{Pe_0}{K_r} \cdot \lambda_g \quad (3.85)$$

mit K_r nach Gleichung (3.78) und λ_s nach Gleichung (3.81) [VDI-02].

3.6.5 Wärmeübergangskoeffizient

Bei der heterogenen Energiebilanzierung von fester Phase und Gasphase findet Wärmeaustausch zwischen den Phasen statt. Dieser wird in Gl. (3.15) und (3.29) mit dem Wärmeübergangskoeffizienten α und einer Temperaturdifferenz als treibende Kraft beschrieben. Über Berechnungsformeln für den Wärmeübergangskoeffizienten liegen zahlreiche empirische Untersuchungen vor [JESC-64, MOCO-63, HAND-68, GALL-70, LITT-68]. Nachfolgende Einflussgrößen werden dabei als wesentlich identifiziert:

- REYNOLDS-Zahl,
- PRANDTL-Zahl,
- Hohlraumanteil der Schüttung und
- Form und Größe der Partikel.

WAGNER [WAGN-99] stellt einige Berechnungsformeln mit ihren Gültigkeitsbereichen im Überblick dar und empfiehlt den Ansatz von GNIELINSKI [GNIE-81] für Strömungen auch mit niedrigen Reynoldszahlen (Gültigkeitsbereich: $0,1 < Re < 107$). Dieser Ansatz ist für einen breiten Hohlraumbereich gültig ($0,26 < \epsilon_{L,\infty} < 1$) und im Vergleich zu anderen Ansätzen mit einer größeren Anzahl von Messungen validiert.

Der Wärmeübergangskoeffizient wird durch Umformen der Gleichung für die NUSSELT-Zahl

$$Nu = \frac{\alpha \cdot d_p}{\lambda_g} \quad (3.86)$$

gewonnen. Für die NUSSELT-Zahl gilt nach SCHLÜNDER [SCHL-88]

$$Nu = f_\epsilon \cdot \left(2 + \sqrt{Nu_{lam}^2 + Nu_{turb}^2} \right) \quad (3.87)$$

mit den Anteilen

$$Nu_{lam} = 0,664 \cdot Pr^{1/3} \cdot \left(\frac{Re}{\epsilon_L} \right)^{1/2} \quad (3.88)$$

und

$$Nu_{turb} = \frac{0,037 \cdot Pr \cdot \left(\frac{Re}{\epsilon_L} \right)^{4/5}}{1 + 2,443 \cdot \left(Pr^{2/3} - 1 \right) \cdot \left(\frac{Re}{\epsilon_L} \right)^{-1/10}} \quad (3.89)$$

nach GNIELINSKI [GNIE-81]. Dieser Ansatz ist zunächst an den Fall einer umströmten Einzelkugel angelehnt.

Für hiervon abweichende Fälle wird in Gl. (3.87) ein Korrekturfaktor f_ε eingeführt [SCHL-88]. Dieser besitzt für Zylinder mit den Abmessungen

$$0,24 < \frac{l}{d_p} < 2,5 \quad (3.90)$$

den Wert $f_\varepsilon = 1,6$ [KAST-88]. Durch Einsetzen der Gleichungen (3.86), (3.88) und (3.89) in Gleichung (3.87) und Umstellung nach α erhält man schließlich den Wärmeübergangskoeffizienten zwischen fester Phase und Gasphase.

3.6.6 Wärmedurchgangskoeffizient durch die Adsorberwand

In der Energiebilanz für die Gasphase Gl. (3.29) bzw. deren Randbedingung an der Wand entsprechend Tab. 3.1 wird der Wärmeaustausch mit der Umgebung durch den Wärmedurchgangskoeffizienten k_w und die treibende Temperaturdifferenz zwischen Gasphase und Umgebung berücksichtigt. Der Wärmedurchgangskoeffizient k_w wird hier abgeleitet. Er repräsentiert den Wärmetransport, bestehend aus dem Wärmeübergang zwischen kontinuierlicher Gasphase im Adsorber und innerer Adsorberwand, Wärmeleitung durch die Adsorberwand und Wärmeübergang zwischen äußerer Adsorberwand und umgebendem Medium (hier: Wasser oder Luft).

Wie in den Abschnitten 4.4 und 4.5 beschrieben, wurden Durchbruchversuche mit zwei unterschiedlichen Adsorbentien durchgeführt. Das U-Rohr aus Glas ist von temperiertem Wasser umgeben, und der Aktivkohlebehälter ist aus Plexiglas und von Umgebungsluft umspült. Nachfolgend wird zunächst der Wärmedurchgangskoeffizient abgeleitet, so wie er für beide Adsorbentien gültig ist. Anschließend wird in zwei Abschnitten auf die unterschiedlichen Wärmeübergangskoeffizienten zwischen äußerer Adsorberwand und umgebendem Medium eingegangen.

In Abb. 3.12 ist der Zusammenhang

$$Nu_w \cdot \left(1 + \frac{c \cdot L}{Pe_0} \right) = f(Pe_0) \quad (3.91)$$

mit

$$Nu_w = \frac{\alpha_w \cdot d_p}{\lambda_g} \quad (3.92)$$

und

$$Pe_0 = \frac{v_0 \cdot \rho_g \cdot c_{p,g} \cdot d_p}{\lambda_g} \quad (3.93)$$

graphisch dargestellt, wobei der Graph für eine Schüttung aus zylindrischen Partikeln mit $l/d = 2$ für die vorliegenden Fälle bis $Pe_0 = 1$ extrapoliert wurde [KAST-88]. Es sind L die Länge der Schüttung, D deren Durchmesser und $c \approx 6$ für zylindrische Partikel. Für d_p gilt Gleichung (9.14).

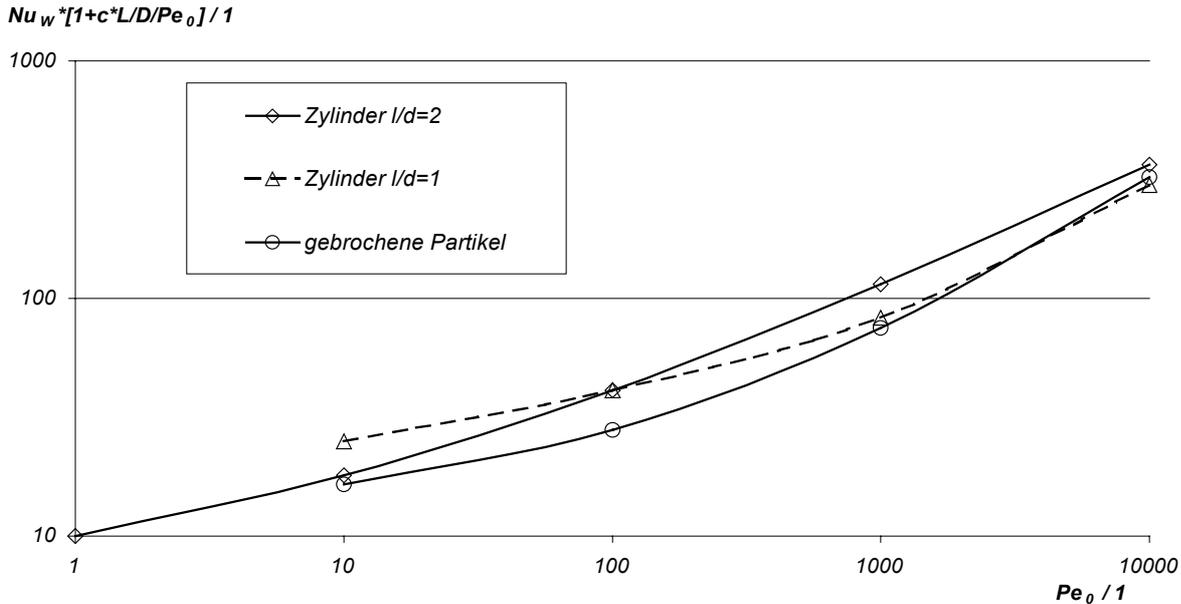


Abb. 3.12: Wärmeübergang zwischen durchströmter Schüttung und Wand, Daten aus [HENN-72].

Mit einem Startwert von Pe_0 , der mit Gl. (3.93) aus den Werten der entsprechenden Strömungssituation berechnet werden kann, entnimmt man Abb. 3.12 einen Funktionswert für $f(Pe_0)$ entsprechend Gl. (3.91). Durch Einsetzen der NUSSELT-Zahl, Gl. (3.92), und Umformen erhält man den Koeffizienten $\alpha_{W,i}$ für den Wärmeübergang zwischen durchströmter Schüttung und Wand:

$$\alpha_{W,i} = f(Pe_0) \cdot \frac{\lambda_g}{d_p} \cdot \left(1 + \frac{c \cdot L}{D Pe_0} \right)^{-1} \quad (3.94)$$

Für den Wärmedurchgangskoeffizienten zwischen durchströmter Schüttung und Umgebung gilt schließlich nach [VDI-02] für den Fall einer eindimensionalen Plug-Flow-Betrachtung

$$k_W = \frac{1}{A_i} \cdot \left[\frac{1}{\alpha_{W,i} \cdot A_i} + \frac{\delta}{\lambda_W \cdot A_m} + \frac{1}{\alpha_{W,a} \cdot A_a} \right]^{-1} \quad (3.95)$$

Wenn durch die zweidimensionale Bilanzierung ein kontinuierlicher Verlauf der Temperaturen bis zur Adsorberwand berechnet werden kann, darf auf die Berücksichtigung eines Wandwärmübergangskoeffizienten $\alpha_{W,i}$ an der inneren Adsorberwand verzichtet werden und es gilt [LING-96]:

$$k_W = \frac{1}{A_i} \cdot \left[\frac{\delta}{\lambda_W \cdot A_m} + \frac{1}{\alpha_{W,a} \cdot A_a} \right]^{-1} \quad (3.96)$$

In Gl. (3.95) und G. (3.96) sind δ die Stärke der Adsorberwand, λ_W deren Wärmeleitkoeffizient und A die Mantelflächen innen, mittig und außen. Die Wärmeübergangskoeffizienten $\alpha_{W,a}$ zwischen äußerer Wand und Umgebung werden in den beiden nachfolgenden Abschnitten berechnet. Als Ergebnis resultiert für k_W eine algebraische Gleichung, die über $\alpha_{W,i}$ und Pe_0 eine Funktion der Strömungsgeschwindigkeit v_0 ist und die in das System von Modellgleichungen aufgenommen wird.

3.6.6.1 U-Rohr

Wie der Beschreibung des Versuchsaufbaus in Abschnitt 4.4.1 zu entnehmen ist, besteht der Adsorber aus einem U-Rohr aus Glas, welches in ein temperiertes Wasserbad eingetaucht wird. Der Wärmeleitkoeffizient von Glas wird in [FRIE-88] mit $\lambda_W = 1,163 \text{ W/(m K)}$ angegeben.

Für diesen Fall des Wärmeübergangs zwischen U-Rohr und umgewälztem Wasserbad, in dem eine Mischung aus freier und erzwungener Konvektion vorliegt, gilt der Komponentenansatz nach [VDI-02]:

$$Nu_{\text{misch}} = \frac{\alpha_{W,a} \cdot l}{\lambda} = \sqrt[3]{Nu_{\text{erzw.}}^3 + Nu_{\text{frei}}^3} \quad (3.97)$$

Hierin ist

$$l = \frac{\pi}{2} \cdot D \quad (3.98)$$

die charakteristische Länge, die mit dem Durchmesser D des U-Rohrs gebildet wird. Für die erzwungene Konvektion gilt

$$Nu_{\text{erzw.}} = 0,3 + \sqrt{Nu_{\text{erzw.,lam.}}^2 + Nu_{\text{erzw.,turb.}}^2} \quad (3.99)$$

mit

$$Nu_{\text{erzw.,lam.}} = 0,664 \cdot \sqrt{Re} \cdot \sqrt[3]{Pr} \quad (3.100)$$

und

$$Nu_{\text{erzw.,turb.}} = \frac{0,037 \cdot Re^{0,8} \cdot Pr}{1 + 2,443 \cdot Re^{-0,1} \cdot (Pr^{2/3} - 1)} \quad (3.101)$$

Für die freie Konvektion gilt

$$Nu_{\text{frei}} = \left(0,752 + 0,387 \cdot (Ra \cdot f(Pr))^{1/6} \right)^2 \quad (3.102)$$

mit

$$Ra = Gr \cdot Pr = \frac{g \cdot l^3 \cdot \beta \cdot \Delta T}{\nu^2} \cdot Pr \quad (3.103)$$

und

$$f(Pr) = \left(1 + \left(\frac{0,559}{Pr} \right)^{9/16} \right)^{-16/9} \quad (3.104)$$

Durch Einsetzen von Gl. (3.99) und (3.102) in (3.97) und Umstellen nach $\alpha_{W,a}$, resultiert der äußere Wärmeübergangskoeffizient für das U-Rohr aus Glas, der in Gleichung (3.95) eingesetzt werden kann. Die hierfür benötigten Stoffwerte von Wasser bei 23 °C sind in Tabelle Tab. 3.2 verzeichnet.

Tab. 3.2: Stoffwerte zur Berechnung der äußeren Wärmeübergangskoeffizienten [VDI-02]

		Wasser bei 23 °C	Luft bei 20 °C
Dichte, ρ	kg/m ³	997,05	1,188
isobarer Wärmeausdehnungskoeffizient, β	10 ⁻³ /K	0,2569	3,421
spezifische Wärmekapazität, c_p	J/(kg K)	4 182	1 007
Wärmeleitfähigkeit, λ	10 ⁻³ W/(m K)	607,2	25,69
kinematische Viskosität, ν	10 ⁻⁷ m ² /s	8,93	153,5
PRANDTL-Zahl, Pr	-	6,13	0,7148

3.6.6.2 Aktivkohlebehälter

Für die in Abschnitt 4.5 beschriebenen Messungen wurde ein Adsorber eingesetzt, der in seinen Dimensionen der Kammer eines realen Pkw-Aktivkohlebehälters entspricht. Der Adsorber ist weder isoliert noch temperiert. Durch die Behälterwand, die aus Plexiglas besteht, findet Wärmeaustausch zwischen der durchströmten Schüttung und der Umgebungsluft statt.

Der Wärmeleitungskoeffizient von Plexiglas wird in [FRIE-88] mit $\lambda_w = 0,174 \text{ W/(m K)}$ angegeben. Der Wärmeübergangskoeffizient $\alpha_{w,a}$ zwischen Behälter und Umgebungsluft wird nach [VDI-02] mit dem Ansatz für freie Konvektion an vertikalen Flächen abgeschätzt.

Durch Umstellen der Gleichung für die NUSSELT-Zahl

$$Nu = \frac{\alpha_{w,a} \cdot l}{\lambda} = \left(0,825 + 0,387 \cdot (Ra \cdot f(Pr))^{1/6} \right)^2 \quad (3.105)$$

nach $\alpha_{w,a}$ und Einsetzen von

$$f(Pr) = \left(1 + \left(\frac{0,492}{Pr} \right)^{9/16} \right)^{-16/9} \quad (3.106)$$

erhält man den Wärmeübergangskoeffizienten. Die charakteristische Länge l ist für diesen Fall gleich der Adsorberhöhe. Die RAYLEIGHT-Zahl zum Einsatz in Gl. (3.105) kann mittels Gl. (3.103) berechnet werden.

4 Experimenteller Teil

Im Mittelpunkt der experimentellen Betrachtung der Festbettadsorption steht die Untersuchung von Adsorbentien im technischen Maßstab, deren dynamisches Adsorptionsverhalten durch axiale und radiale Strömungs- und Temperaturverteilungen und durch eine radiale Porositätsverteilung beeinflusst wird. Dazu wurden in einer Laboranlage Konzentrations- und Temperaturverläufe innerhalb der Schüttung an verschiedenen axialen und radialen Positionen ermittelt. Diese Messergebnisse dienen als Grundlage für den Vergleich mit Simulationsergebnissen, die mit dem in Kapitel 3 entwickelten zweidimensionalen Adsorbentienmodell gewonnen wurden. In diesem experimentellen Teil wird auch die Datengrundlage gelegt, die die Durchführung von Simulationsrechnungen überhaupt erst ermöglicht. Hierzu zählt allem voran die Ermittlung der Isothermenfelder für die relevanten Stoffsysteme und die Auswertung der beladungs- und temperaturabhängigen Adsorptionseenthalpie. Des Weiteren ist die Analyse des Porensystems für die Beurteilung der Stofftransportkinetik wichtig. So gehen beispielsweise der mittlere Makroporendurchmesser und die Steigung der Isothermen in den effektiven Transportparameter, der den Stoffaustausch zwischen fester Phase und Gasphase beschreibt, ein. Darüber hinaus wird auch eine Reihe weiterer chemischer, physikalischer und mechanischer Analysen präsentiert, die für die Charakterisierung und Beurteilung von Aktivkohle zum Einsatz in Pkw-Aktivkohlebehältern unverzichtbar sind.

Der experimentelle Teil beginnt mit der Einführung der Stoffsysteme. Zunächst werden die für Versuche und Simulationen eingesetzten Adsorbentien und Adsorbentien vorgestellt und ihre Auswahl begründet. Es werden die wichtigsten Stoffdaten angegeben, und im Falle der Adsorbentien erfolgt eine ausführliche Analyse der Eigenschaften sowie der Porensysteme. Der anschließende Abschnitt 4.3 beschreibt die volumengravimetrischen Sorptionsmessungen mit ihrer Durchführung und den Ergebnissen. Die Auswertung der Daten erfolgt jeweils mit den zuvor eingeführten Methoden.

In Bezug auf Durchbruchmessungen erfolgt eine Zweiteilung: Die Durchbruchmessungen im Labormaßstab in einem U-Rohr aus Glas dienen als Grundlage zur Validierung der Transportparameter und die Messungen im technischen Maßstab zur Validierung der Simulationsergebnisse insgesamt. Um die Signifikanz verschiedener Einflüsse überprüfen zu können, werden die Versuchsparameter in geeigneter Weise variiert.

4.1 Auswahl der Adsorbentien

Für die grundlegenden Untersuchungen wird ein Gemisch aus $500\ 000\ \text{ppm}$ Butan im Butan-Stickstoff-Gemisch eingesetzt. Dieses Gemisch wird seitens der internationalen Gesetzgebung für Pkw-Emissionen auch für die Konditionierung der Aktivkohlebehälter vorgeschrieben. Butan ist als einfach zu handhabende Modellsubstanz als Ersatz für Benzin etabliert. Um dem Wunsch nach mehr Realitätsnähe gerecht zu werden, werden aber auch schwerer siedende Kraftstoffbestandteile wie Toluol und Isooctan herangezogen. Damit können Gemischadsorptionseffekte untersucht werden, indem Einkomponentenisothermen von Butan, Toluol und Isooctan vermessen und die Konkurrenzeffekte mittels Gemischadsorptionstheorien im mathematischen Modell berücksichtigt werden.

In Tab. 4.1 sind Stoffdaten der Adsorbentien und des Trägergases, die für die Simulation benötigt werden, aufgelistet. Weitere Stoffdaten, bei denen beispielsweise aufgrund ihrer Temperaturabhängigkeit Berechnungsmethoden angewendet werden müssen, werden in Abschnitt 9.1 behandelt.

Tab. 4.1: Stoffdaten der Adsorptive und des Trägergases

		Butan	Toluol	Isooctan	Stickstoff
M_i , Molmasse	10^{-3} kg/mol	58,12	92,14	114,23	28,01
T_{si} , Siedetemperatur	K	273	383,8	372,4	77,45
T_{ci} , kritische Temperatur	K	425	593	543,9	126,2
p_{ci} , kritischer Druck	10^{-5} Pa	38,0	41	25,6	34,0
v_i , Diffusionsvolumen	cm ³ /mol	85,8	111,14	167,64	17,9
Λ , freie Weglänge	nm	58	50	40	

Quelle: [NIST-03, WEIS-86, BOND-68]

4.2 Auswahl und Charakterisierung der Adsorbentien

4.2.1 Anforderungen und Auswahl

Neben den kommerziellen Anforderungen (Preis, Verfügbarkeit usw.), die hier nicht diskutiert werden, gelten für Aktivkohle zum Einsatz in Pkw-Aktivkohlebehältern durchaus anspruchsvolle technische Spezifikationen. Der Aktivkohlebehälter ist ein Lebensdauerbauteil, so dass er entsprechenden Standzeitprüfungen unterzogen wird, bei denen beispielsweise die mechanische und thermische Stabilität getestet werden. Daneben sind die Anforderungen an die Aktivkohle in erster Linie solche, die die Adsorptionseigenschaften betreffen. Die Aktivkohle soll

- eine große Arbeitskapazität für Kohlenwasserstoffe besitzen,
- eine geringe Restbeladung aufbauen,
- ein günstiges Desorptionsverhalten haben,
- eine niedrige Dichte aufweisen,
- Funktionssicherheit und Abriebfestigkeit für den Lebensdauereinsatz besitzen und
- emissionsgünstig

sein. Mit emissionsgünstig ist gemeint, dass die Aktivkohle, wenn sie nach einer unvollständigen Regeneration einem Temperaturprofil (zum Beispiel nach Abb. 2.7) ausgesetzt wird, nur wenig Kohlenwasserstoffe frei gibt. Im Benzindampf sind C₄- bis C₉-Alkane und C₆- bis C₁₀-Aromaten zu finden. Erfahrungsgemäß tragen insbesondere die länger-kettigen Kohlenwasserstoffe zum unerwünschten Aufbau der Restbeladung in den Mikroporen bei [ÖZKA-03]. Für eine große Arbeitskapazität, damit ist eine unter den gegebenen Betriebsbedingungen reversible Beladung gemeint, ist ein besonders ausgeprägter Mesoporenbereich vorteilhaft. Eine vorteilhafte Aktivkohle zeichnet sich auch dadurch aus, dass der steile Anstieg ihrer Wasserdampfisotherme (Typ V nach Abb. 2.2) möglichst zu hohen relativen Feuchten verschoben ist. Dies ist insbesondere dann relevant, wenn der Aktivkohlebehälter mit feuchter Umgebungsluft gespült wird. Wie in Abschnitt 4.5 gezeigt wird, kann die Temperatur bei der Desorption auf unter 0 °C absinken. Unter realen Betriebsbedingungen kann bei diesem Abkühlprozess Luftfeuchte kondensieren [URBA-93].

Es wurden drei marktverfügbare und etablierte Formaktivkohlen für die Untersuchungen ausgewählt: Mead Westvaco BAX 1100, BAX 1500 und NORIT CNR 115. Es sind dies sämtlich chemisch aktivierte Produkte mit etwa zwei Millimeter Durchmesser. Die Rohstoffbasis der beiden Kohlen von Westvaco ist Holz, die von NORIT

ist Olivenkernkoks.

4.2.2 Chemische, physikalische und mechanische Eigenschaften

Die in Tab. 4.2 angegebenen Daten wurden von KAST [KAST-88] aus verschiedenen Firmenschriften zusammengetragen. Sie gelten allgemein für Aktivkohle für die Gasreinigung. Da diese Werte nur in einem engen Bereich variieren, sind konkrete Werte und keine Wertebereiche angegeben.

Tab. 4.2: Daten über Aktivkohle für die Gasreinigung

Eigenschaft	Einheit	Aktivkohle für die Gasreinigung, allgemein
Tortuositätsfaktor, μ_p	-	7
spezifische Wärmekapazität, $c_{p,s}$	J/(kg K)	840
Wärmeleitfähigkeit, λ_c	W/(m K)	$\approx 0,65$

Tab. 4.3: Chemische, physikalische und mechanische Eigenschaften von BAX 1100, BAX 1500 und CNR 115

Eigenschaft	Methode	Einheit	BAX 1100	BAX 1500	CNR 115
Aschegehalt	DIN 51719	Ma.-%, i.wf.	26	3,6	8,3
flüchtige Bestandteile	DIN 51720	Ma.-%, i.wf.	7	10	19
fixer Kohlenstoff	DIN 51720	Ma.-%, i.wf.	67	86,4	72,7
Wassergehalt	ASTM 2867	Ma.-%	1,3	1,6	4,3
pH-Wert	CEFIC 3.6	-	8,2	6,4	7,3
Iodzahl	CEFIC 2.3	mg/g	1 100	1 600	1 200
Butanarbeitskapazität	ASTM 5228	g/(100 cm ³)	11,1	15,3	11,7
Wasserdampfbeladung bei 60 % rel. Feuchte	Klimaschrank (vgl. Anhang 9.3)	Ma.-%	13,7	23,6	46,6
spezifische Oberfläche	DIN 66131	m ² /g	1 220	2 180	1 890
Schüttdichte	ASTM 2854	kg/m ³	355 ± 30	275 ± 30	330 ± 30
Rütteldichte	DIN EN ISO 787, Teil 11	kg/m ³	363 ± 30	281 ± 30	341 ± 30
wahre Dichte, ρ_c	Pyknometrie	kg/m ³	1 881	1 777	1 790
Partikelporosität	Porenanalyse*	-	0,74	0,75	0,75
äquivalenter Durchmesser, d_p	Gl. (9.14)	mm	3,7	3,6	3,9
Hohlraumanteil der unendlich ausgedehnten Schüttung, ε_{∞}	entsprechend Gleichung (3.66)**	-	0,37	0,38	0,38
Ball-Pan-Härte	ASTM D 3802	Ma.-%	72,5	61,9	55,3
Rollabriebhärte	[KIEN-80]	Ma.-%	89	89	86,1
Stoßhärte	[KIEN-80]	Ma.-%	58	38	48
Druckverlust bei 0,15 m/s	CEFIC 1.5	kPa/m	0,90	0,71	0,65

i.wf.: im wasserfreien Zustand; * entsprechend DIN 66 135, Teil 4, DIN 66 134 und DIN 66 133; ** bzw. Werksangabe

In Tab. 4.3 werden die chemischen, physikalischen und mechanischen Eigenschaften der betrachteten Formaktivkohlesorten aufgelistet. Im Gegensatz zu den Eigenschaften aus Tab. 4.2, die für Aktivkohle in der Gasreinigung allgemein gelten, handelt es sich in Tab. 4.3 um solche, die für alle hier benutzten Aktivkohlesorten

separat ermittelt wurden. Die Methoden zu ihrer Bestimmung werden in den nachfolgenden Abschnitten kurz erläutert. Weitere Methoden und Analyseergebnisse sind in Anhang 9.3 dargestellt. Eine umfassende Übersicht von Methoden zur Charakterisierung von Aktivkohle geben VON KIENLE und BÄDER [KIEN-80].

4.2.2.1 Butanarbeitskapazität

Die ASTM D 5228-92 (reapproved 2000), Determination of the Butane Working Capacity of Activated Carbon, beschreibt die Bestimmung der Butanarbeitskapazität [ASTM 5228].

Bei dieser Methode wird ein Volumen von $16,7 \text{ ml}$ einer Aktivkohleprobe in ein U-Rohr aus Glas eingefüllt und die Masse gravimetrisch bestimmt. Anschließend wird die Probe mit einem Volumenstrom von 15 l/h reinem Butan bis zum Gleichgewicht beladen. Als Abbruchkriterium gilt eine zulässige Massenänderung von $0,01 \text{ g}$ innerhalb von 10 Minuten . Es folgt eine Desorption mit 18 l/h Luft über vierzig Minuten, nach der noch eine Restbeladung in der Kohle zurückbleibt. Die Messungen wurden mit dem Versuchsaufbau entsprechend Abb. 4.23 durchgeführt. In Tab. 4.4 sind die Ergebnisse dieser Methode für die drei hier betrachteten Aktivkohlen aufgelistet. Die Werte sind jeweils in den Dimensionen Masse Butan pro Masse Aktivkohle und Masse Butan pro Volumen Aktivkohleschüttung angegeben. Zur Umrechnung wird die Dichte nach ASTM 2854 benötigt [ASTM 2854]. Die Butanarbeitskapazität wird als Quotient aus dem Massenverlust während der Desorption und der Ursprungsmasse Aktivkohle berechnet. Die Butanaktivität ist der Quotient aus Massenzunahme bei der Adsorption bezogen auf die Ursprungsmasse Aktivkohle. Die Differenz aus beiden Quotienten ergibt die Restbeladung. Sie gibt also an, wie viel Masse Butan pro Ursprungsmasse Aktivkohle nach der Desorption noch im Porensystem verbleibt.

Tab. 4.4: Butanarbeitskapazität nach ASTM 5228 und damit in Zusammenhang stehende Werte für BAX 1100, BAX 1500 und CNR 115

Eigenschaft	Einheit	BAX 1100	BAX 1500	CNR 115
Butanarbeitskapazität	$\text{g}/(100 \text{ g})$	30,4	54,5	34,3
Butanarbeitskapazität	$\text{g}/(100 \text{ cm}^3)$	11,1	15,3	11,7
Butanaktivität	$\text{g}/(100 \text{ g})$	35,2	64,3	45,5
Butanaktivität	$\text{g}/(100 \text{ cm}^3)$	12,8	18	15,5
Restbeladung	$\text{g}/(100 \text{ g})$	4,8	9,8	11,2
Restbeladung	$\text{g}/(100 \text{ cm}^3)$	1,7	2,7	3,8

In Abb. 4.1 wird die Butanarbeitskapazität mit der charakteristischen Energie aus der Stickstoffsorption nach DUBININ in Zusammenhang gebracht. Es ist erkennbar, dass die überwiegend mikroporösen Kohlen wie Westvaco BAX 1500, NORIT CNR 115 und andere durch eine Trendlinie angenähert werden können. Westvaco BAX 1100 besitzt mit seinen stark ausgeprägten Mesoporen eine vergleichsweise niedrige charakteristische Energie und weicht vom vorgenannten Trend ab. Die Porensysteme der Kohlen werden in Abschnitt 4.2.2.4 noch detaillierter untersucht.

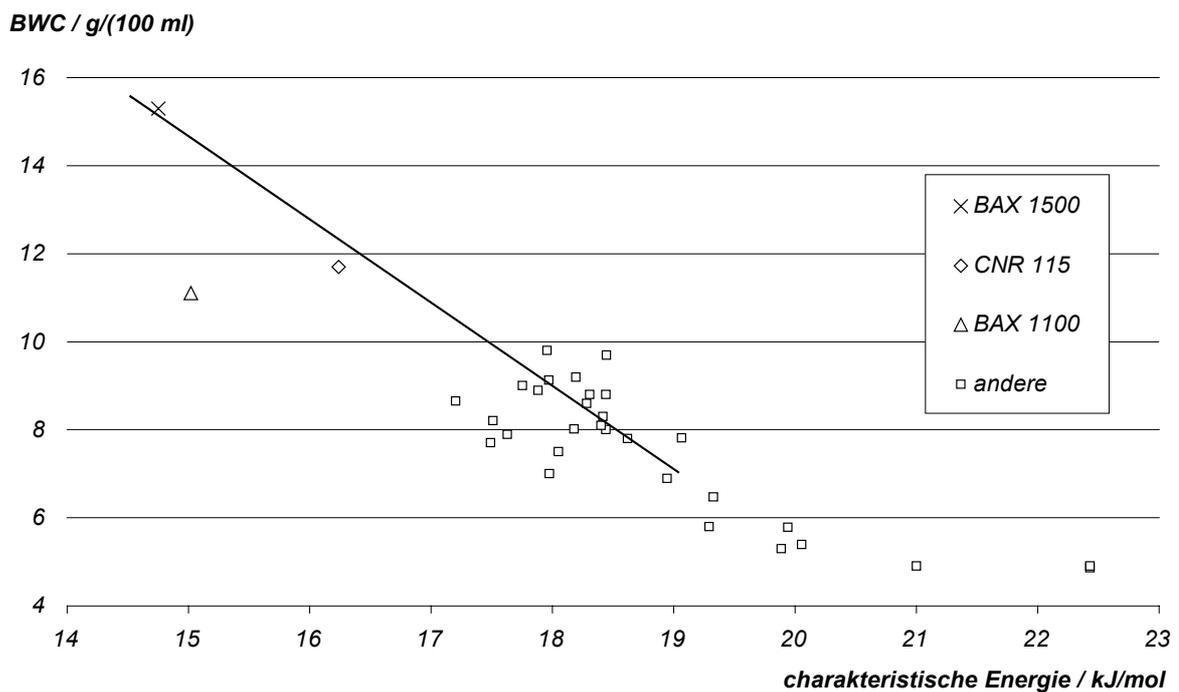


Abb. 4.1: Zusammenhang zwischen BWC und charakteristischer Energie der Stickstoffsorption nach DUBININ für Westvaco BAX 1100, BAX 1500, NORIT CNR 115 und andere Vergleichskohlen

Die Butanarbeitskapazität wurde im Verlauf der Arbeit mehrfach an den drei Kohlesorten gemessen. Die Proben stammten aus unterschiedlichen Chargen. Die Gleichmäßigkeit der Ergebnisse liefert einen Nachweis für die reproduzierbare Qualität dieser Sorten.

4.2.2.2 Druckverlust

Der Druckverlust gibt Auskunft über den Strömungswiderstand einer Aktivkohleschüttung gegenüber einem Gasstrom. Die Prüfmethode nach CEFIC, Testmethoden für Aktivkohle, 1.5 Druckverlust, beschreibt die Messung des Druckverlusts als Funktion der Anströmgeschwindigkeit [CEFI 15]. Zur Auswertung wird eine modifizierte Form der ERGUN-Gleichung vorgeschlagen, die neben der Abhängigkeit von Form und Größe der Aktivkohleteilchen, von Temperatur, Druck und linearer Anströmgeschwindigkeit auch zwei Parameter enthält, die aus den Messdaten mittels der Methode der kleinsten Fehlerquadrate ermittelt werden.

Die Angabe erfolgt in der Dimension Druckdifferenz pro Längendifferenz als Funktion der Anströmgeschwindigkeit. Die Abb. 4.2 zeigt gemessene Druckverlustkurven der drei Kohlesorten.

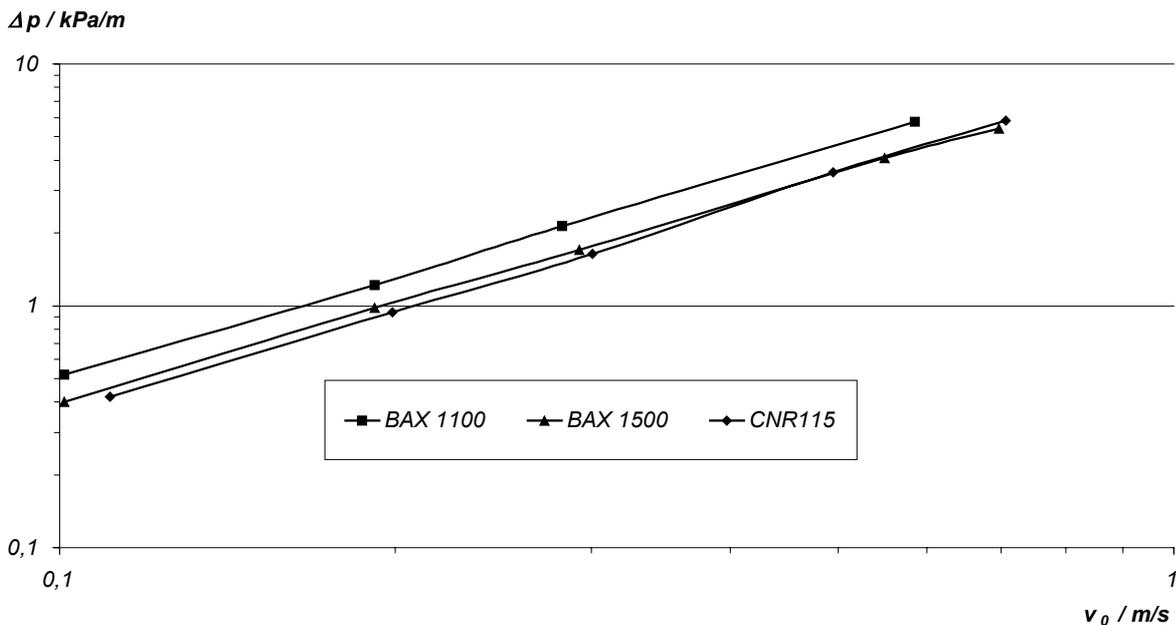


Abb. 4.2: Druckverlust als Funktion der linearen Anströmgeschwindigkeit für Westvaco BAX 1100, BAX 1500 und NORIT CNR 115: Messergebnisse entsprechend der Methode nach [CEFI 15]

4.2.2.3 Spezifische Oberfläche

Unter der spezifischen Oberfläche nach DIN 66131 versteht man die auf die Masse bezogene Oberfläche eines Feststoffs [DIN 66131]. Die Ermittlung der spezifischen Oberfläche basiert auf der Ableitung der adsorbierten molaren Menge für eine monomolekulare Bedeckung aus einer Isotherme, zumeist aus der Stickstoffisotherme bei 77 K. Bei Kenntnis des Platzbedarfs für ein Molekül lässt sich die bedeckte Oberfläche ermitteln. Für diese Berechnung existieren verschiedene Modellvorstellungen zum Beispiel nach LANGMUIR, BET, der Methode der Standardisothermen, der Kapillarkondensationstheorie oder nach der Theorie der Porenfüllung. In DIN 66131 wird die BET-Theorie angewendet [BRUN-38]. Demnach werden die ermittelten Adsorptionsgleichgewichte, bestehend aus den Wertepaaren von adsorbierter molarer Menge n_a und relativer Sättigung p/p_0 von Stickstoff bei 77 K, entsprechend der Gleichung

$$\frac{\frac{p}{p_0}}{n_a \cdot \left(1 - \frac{p}{p_0}\right)} = \frac{1}{n_m \cdot C} + \frac{C-1}{n_m \cdot C} \cdot \frac{p}{p_0} \quad (4.1)$$

aufgetragen. Falls die Methode anwendbar ist, kann durch die Gleichgewichtspunkte im Bereich $0,05 < p/p_0 < 0,3$ eine Gerade mit der Steigung m und dem Achsenabschnitt b gelegt werden

$$m = \frac{1}{n_m \cdot C} \quad \text{und} \quad b = \frac{C-1}{n_m} \cdot C. \quad (4.2)$$

Somit können die Isothermenparameter n_m und C bestimmt werden. Durch Vorgabe des Flächenbedarfs für ein Stickstoffmolekül, $a_m = 0,162 \text{ nm}^2$, und der AVOGADRO-Konstante, $N_A = 6,022E23 \text{ mol}^{-1}$, kann schließlich die spezifische Oberfläche a_s mit

$$a_s = n_m \cdot a_m \cdot N_A \quad (4.3)$$

berechnet werden.

Der Auswertung der charakteristischen Adsorptionsenergie E liegt die Theorie von DUBININ und RADUSHKEVICH zugrunde [KUEM-90]. Für den Temperaturbereich unterhalb der kritischen Temperatur des Adsorptivs lautet die entsprechende Isothermengleichung

$$\frac{V}{V_s} = \exp \left[- \left(\frac{R \cdot T}{E} \cdot \ln \frac{p_0}{p} \right)^m \right], \quad (4.4)$$

wobei der Exponent $m = 2$ für kohlenstoffhaltige Adsorbentien wiederholt bestätigt wurde [KAST-88]. Nach Zusammenfassung von $\varepsilon = R T \ln(p_0/p)$ erhält man die charakteristische Adsorptionsenergie schließlich durch Auswertung der Steigung der Geradengleichung

$$\ln V = \ln V_s - \frac{1}{E^2} \cdot \varepsilon^2. \quad (4.5)$$

Für die Messung der Stickstoffisothermen wurde das Gerät Sorptomatic 1990 der Firma CE-Instruments eingesetzt. Die Auswertung der Daten erfolgte mit der Software Advanced Data Processing 4.0.

In Tab. 4.5 werden die spezifische Oberfläche nach BET und die charakteristische Adsorptionsenergie nach DUBININ und RADUSHKEVICH aufgelistet.

Tab. 4.5: Spezifische Oberfläche und charakteristische Adsorptionsenergie von BAX 1100, BAX 1500 und CNR 115 (aus Daten der Stickstoffsorption bei 77 K ausgewertet)

Eigenschaft	Methode	Einheit	BAX 1100	BAX 1500	CNR 115
spezifische Oberfläche	BET	m^2/g	1 220	2 180	1 890
charakteristische Adsorptionsenergie	DUBININ, RADUSHKEVICH	kJ/mol	15,02	14,75	16,24

4.2.2.4 Porenanalyse

Im vorherigen Abschnitt wurde die spezifische Oberfläche aus Adsorptionsgleichgewichten von Stickstoff an den jeweiligen Aktivkohlesorten ausgewertet. Diese Stickstoffisothermen werden in diesem Abschnitt darüber hinaus zur Porenanalyse herangezogen. Außerdem werden Messergebnisse der Quecksilberintrusion vorgestellt. Die gewonnenen Daten gehen in weiterführende Berechnungen wie beispielsweise die Bestimmung der effektiven Stofftransportkoeffizienten (Abschnitt 3.6.2) und der Schüttungsparameter (Abschnitt 3.6.1) ein. Die Messung der Quecksilberintrusion erfolgte mit den Geräten PASCAL 140 (Niederdruckeinheit) sowie PASCAL 440 (Hochdruckeinheit) der Firma Thermo Electron Corporation, Italien.

Das Porensystem von Aktivkohle setzt sich aus Mikroporen ($d < 2 \text{ nm}$), Mesoporen ($2 < d/nm < 50$) und Makroporen ($d > 50 \text{ nm}$) zusammen. Während die Mikroporen die eigentliche Sorptionsfläche zur Verfügung stellen, erfolgt in den Meso- und Makroporen der Transport des Adsorptivs zu den Sorptionszentren [KAST-88]. Mikro-, Meso- und Makroporenvolumina sind anhand unterschiedlicher Experimente zugänglich. Bei KUHN ist eine zusammenfassende Darstellung der verschiedenen Methoden zu finden [KUHN-94]. Aus den Ergebnissen lassen sich die Porenradienverteilung sowie verschiedene Größen wie häufigster und mittlerer Porenradius ableiten.

Ein wichtiges Beurteilungskriterium für Aktivkohle ist deren **Mikroporenradienverteilung**. Diese wird nach der Methode von HORVATH und KAWAZOE [HORV-83] entsprechend DIN 66 135, Teil 4, bestimmt. HORVATH und KAWAZOE gehen von der Änderung der freien GIBBSschen Enthalpie des Adsorptivs bei der Adsorption aus. Sie leiten mit Hilfe eines Potentialansatzes für die Adsorptionswärme, welcher die Wechselwirkung zwischen Adsorbens- und Adsorbateilchen beschreibt, einen Zusammenhang zwischen dem Relativdruck des Adsorptivs und dem Atomkernabstand der Porenwände einer Schlitzpore her. Der Atomkernabstand abzüglich dem Adsorbensatomm Durchmesser ist gleich der konventionellen (effektiven) Porenweite [DIN 66135-4].

Die **Mesoporenradienverteilung** wird ebenfalls aus der Stickstoffsorptionsisotherme nach der Methode von BARRETT, JOYNER und HALENDA [BARR-51] entsprechend DIN 66 134 bestimmt. Das Verfahren beruht auf der Bestimmung des Volumens des Kondensats in den Poren in Abhängigkeit vom Relativdruck des koexistierenden Sorptivs in der Gasphase bei konstanter Temperatur. Zur Ermittlung der Porengrößenverteilung wird die Stickstoffdesorptionsisotherme herangezogen. Der Berechnung wird ein zylindrisches Porenmodell zugrunde gelegt. Für zylindrische Poren ist die Porenweite gleich dem Porendurchmesser. Bei einem vorgegebenen Sorptivdruck sind alle Poren bis zu einem maximalen Radius, der für zylindrische Poren durch die Kelvin-Gleichung gegeben ist, gefüllt. Weil die Wände der mit Kondensat gefüllten Poren bereits mit einer Adsorbatschicht bedeckt sind und nach der Entleerung eine Adsorbatschicht verbleibt, ergibt sich der Porenradius durch Addition der Schichtdicke des Adsorbats zum Kelvinradius [DIN 66134].

Die Tab. 4.6 fasst die Ergebnisse der Mikro- und Mesoporenanalyse zusammen.

Tab. 4.6: *Mikro- und Mesoporenanalyse von BAX 1100, BAX 1500 und CNR 115 (aus Daten der Stickstoffsorption bei 77 K ausgewertet)*

Eigenschaft	Methode	Einheit	BAX 1100	BAX 1500	CNR 115
mittlerer Mikroporendurchmesser	DIN 66 135, Teil 4	nm	0,81	0,90	0,76
häufigster Mikroporendurchmesser	DIN 66 135, Teil 4	nm	0,58	0,60	0,43
Mikroporenvolumen	DIN 66 135, Teil 4	cm ³ /g	0,549	0,903	0,723
mittlerer Mesoporendurchmesser	DIN 66 134	nm	5,13	7,89	3,16
häufigster Mesoporendurchmesser	DIN 66 134	nm	3,67	4,43	1,88
Mesoporenvolumen	DIN 66 134	cm ³ /g	0,605	0,446	0,476

In Abb. 4.3 sind die Mikro- und Mesoporenradienverteilungen dargestellt. Wie zuvor beschrieben, wird die Mikroporenverteilung nach HORVATH und KAWAZOE und die Mesoporenverteilung nach BARRETT, JOYNER und HALENDA gewonnen. Der Übergang zwischen den beiden Methoden liegt bei dem Radius von einem Nanometer. Im Anhang 9.3 befinden sich weitere Diagramme, die den gesamten Porenbereich abbilden. Neben den vorgenannten Methoden wird darin noch die Quecksilberintrusion ausgewertet.

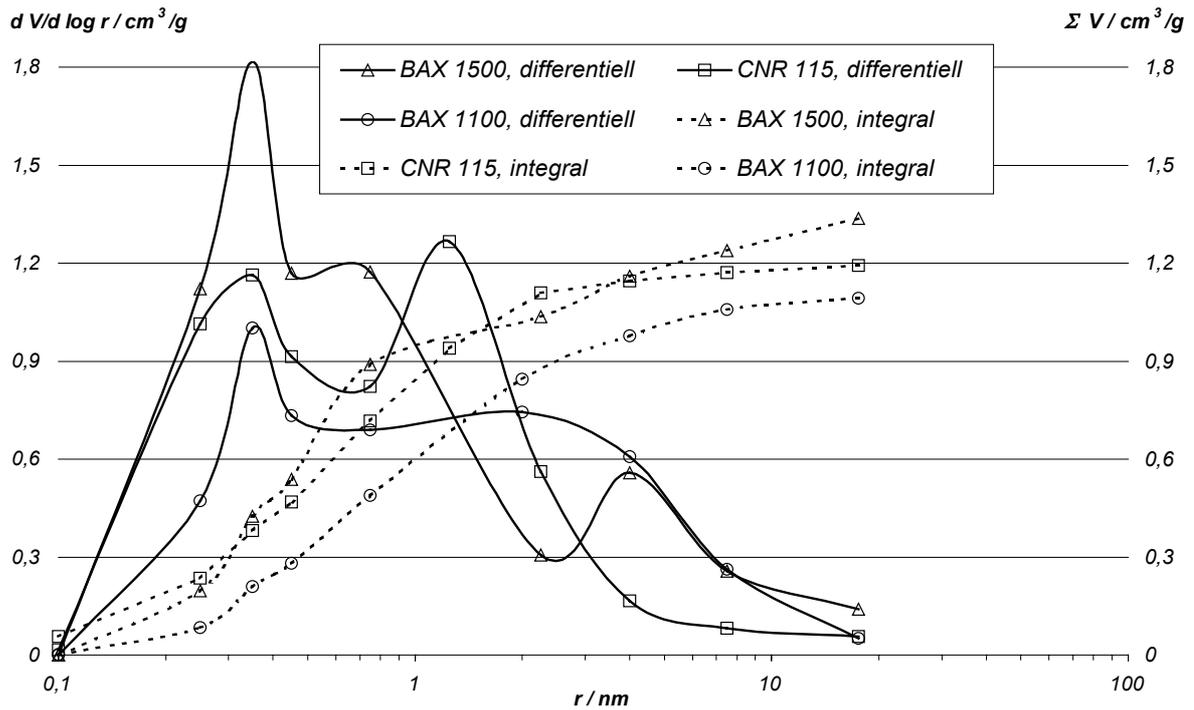


Abb. 4.3: Mikro- und Mesoporenradienverteilungen aus Daten der Stickstoffsorption bei 77 K ausgewertet: differentielles und integrales Porenvolumen als Funktion des Porenradius für Westvaco BAX 1100, 1500 und NORIT CNR 115

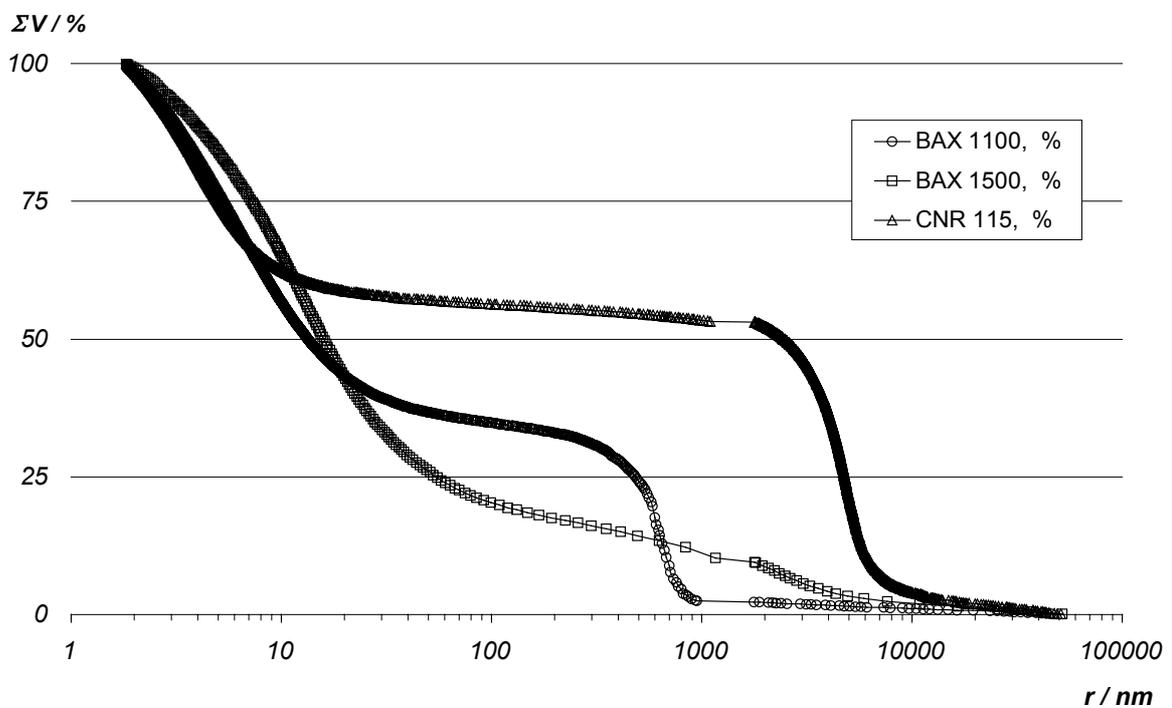


Abb. 4.4: Meso- und Makroporenradienverteilung aus Daten der Hg-Intrusion ausgewertet: Auftragung des kumulierten Porenvolumens als Funktion des Porenradius für Westvaco 1100, 1500 und NORIT CNR 115

Die Verteilung der **Makroporen** wird mit Hilfe der Quecksilberporosimetrie nach DIN 66 133, Bestimmung der Porenvolumenverteilung und der spezifischen Oberfläche von Feststoffen durch Quecksilberintrusion, ermittelt [DIN 66133]. Dabei wird auch noch ein Teil des Mesoporenbereichs erfasst, da die Daten der Quecksilberporosimetrie bis zu einem Porenradius von etwa $1,8 \text{ nm}$ ausgewertet werden können. Die Methode basiert darauf, dass Quecksilber Aktivkohle nicht benetzt und daher nur unter Druck in die Poren eindringt. Dieser Druck ist nach der Gleichung von WASHBURN eine Funktion der Porengröße [WASH-21]. Unter der Annahme einer bestimmten Porengeometrie, hier Zylinder, lassen sich Porenradienverteilung und Porenvolumen ermitteln [JUEN-66, ROOT-67].

Die Meso- und Makroporenradienverteilungen sind in Abb. 4.4 und Abb. 4.5 dargestellt. Bei der Auftragung des kumulierten Volumens in % des Gesamtporenvolumens (Abb. 4.4), kann der mittlere Porenradius an der Stelle abgelesen werden, an der die Kurve 50 % des Volumens anzeigt. Diese mittleren Porengrößen werden in Gl. (3.72) eingesetzt, um schließlich die effektiven Stofftransportkoeffizienten nach Gl. (3.69) zu berechnen. Es fällt auf, dass die Porenradienverteilung der NORIT CNR 115 einen deutlich stärker ausgeprägten Makroporenbereich besitzt als die Kohlesorten von Westvaco. Ihr mittlerer Porenradius ist mit über $2\,400 \text{ nm}$ um zwei Größenordnungen größer als der der Kohlen von Westvaco, deren Werte um 15 nm liegen. Damit sind die mittleren Radien von BAX 1100 und 1500 tatsächlich dem Mesoporenbereich zuzuordnen. Ein erstaunliches Ergebnis für holzstämmige Aktivkohlen, die sonst einen ausgeprägten Makroporenbereich besitzen. Die CNR 115 wird aus Olivenkernen hergestellt; die Kohlen von Westvaco sind holzstämmig. Alle Sorten werden mit Phosphorsäure chemisch aktiviert.

Die aus der Hg-Intrusion gewonnenen Daten sind in Tab. 4.7 aufgelistet. Neben der Auswertung nach DIN 66 133 wird das Makroporenvolumen für den Teilbereich ab einem Porenradius von 50 nm noch separat angegeben. Dieses Teilvolumen in Addition mit den Mikro- und Mesoporenvolumina aus Tab. 4.6 ergibt das Gesamtporenvolumen, das der Berechnung des Hohlraumanteils der unendlich ausgedehnten Schüttung $\varepsilon_{L,\infty}$ entsprechend Abschnitt 3.6.1 zugrunde liegt.

Tab. 4.7: Porenanalyse von BAX 1100, BAX 1500 und CNR 115 (aus Daten der Quecksilberintrusion ausgewertet)

Eigenschaft	Methode	Einheit	BAX 1100	BAX 1500	CNR 115
Makroporenvolumen (Bereich ab 50 nm Radius)	WASHBURN	cm^3/g	0,353	0,371	0,513
Makroporenvolumen (Bereich ab $1,8 \text{ nm}$ Radius)	DIN 66 133	cm^3/g	0,963	1,440	0,898
mittlerer Makroporenradius	DIN 66 133	nm	13,4	15,9	2454

Die Auftragung des relativen Volumens als Funktion der Porenklassen in Abb. 4.5 verdeutlicht den dominanten Makroporenbereich der CNR 115 um $5\,000 \text{ nm}$. Die BAX 1100 besitzt im Bereich um 700 nm ebenfalls ausgeprägte Makroporen. Im Gegensatz dazu zeigt die BAX 1500 die sonst für holzstämmige Kohlen typische Überhöhung im Makroporenbereich nur sehr schwach.

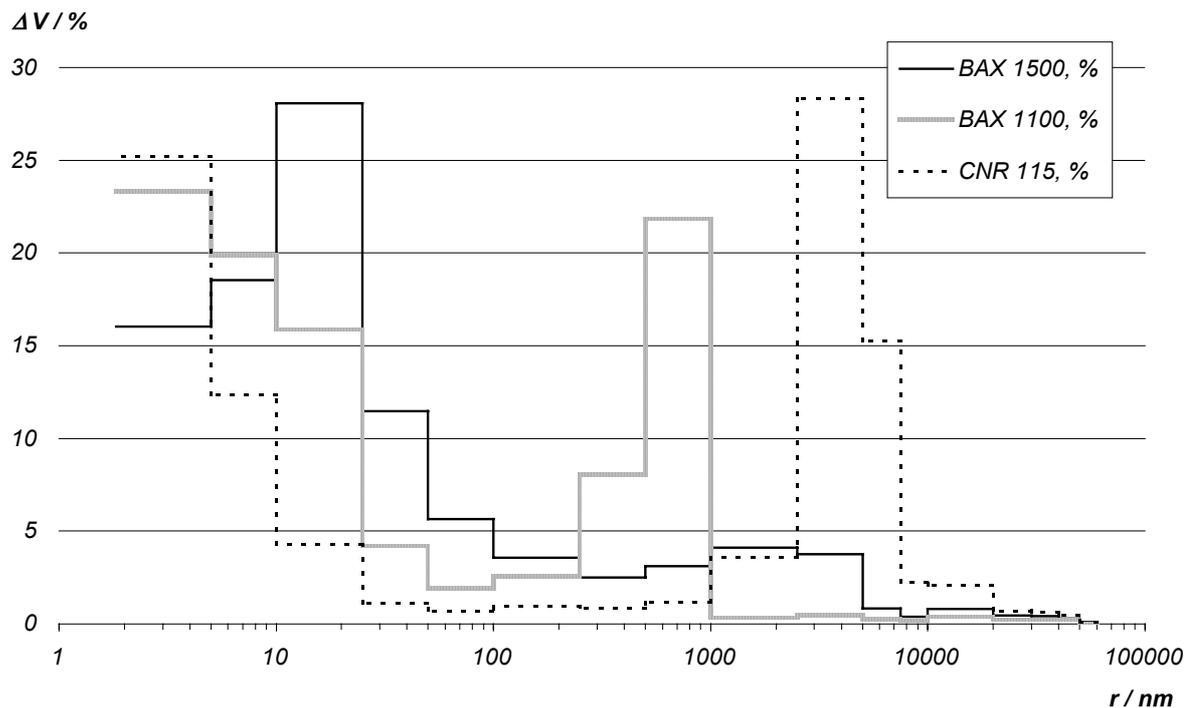


Abb. 4.5: Makroporenradienverteilung aus Hg-Intrusion: Auftragung des relativen Porenvolumens als Funktion der Porenradialklassen für Westvaco BAX 1100, 1500 und NORIT CNR 115

4.3 Messung von Adsorptionsgleichgewichten

Adsorptionsgleichgewichte von Kohlenwasserstoffen an Aktivkohle wurden bereits von zahlreichen Autoren gemessen (z. B. [GANS-86, EIDE-89, FORB-94, BORN-96, DREI-98b]). Dabei zeigt es sich, dass die ermittelten Werte häufig stark streuen. Bei den verwendeten Aktivkohlen handelte es sich um Produkte verschiedener Hersteller, aber auch Proben eines Herstellers, die lediglich unterschiedlichen Chargen entstammen, können trotz gleicher Messmethodik zu voneinander abweichenden Messergebnissen führen. Statt also auf Literaturwerte zurückgreifen zu können, ist es notwendig, die Adsorptionsgleichgewichte für die hier relevanten Stoffsysteme durch eigene Experimente zu bestimmen. Auf diese Weise wurde die für die Simulationsrechnungen unverzichtbare Datenbasis von Adsorptionsgleichgewichten mit eigenen Ergebnissen gelegt. Mit dem in Absatz 4.3.2 beschriebenen Versuchsaufbau wurden jeweils Einkomponentenisothermen für n-Butan, Toluol und Isooctan an den Aktivkohlesorten Westvaco BAX 1100, BAX 1500 und NORIT CNR 115 gemessen.

4.3.1 Das volumengravimetrische Messprinzip

Von den verfügbaren Messmethoden (vergleiche Abschnitt 2.2.1) wurde das volumengravimetrische Messprinzip ausgewählt, da es die hier gestellten Anforderungen am besten erfüllt. Die Hauptanforderung bestand darin, Adsorptionsgleichgewichte gasförmiger und bei Umgebungsbedingungen flüssiger Adsorptive messen zu können. So kam eine volumengravimetrische Anlage zum Einsatz, die sowohl eine Dichtemessung besitzt als auch mit einer chromatographischen oder spektrometrischen Analyse kombiniert werden kann.

Bei der volumengravimetrischen Messmethode wird die Massenzunahme des hochporösen Stoffs infolge der Adsorption als Funktion von Druck und Temperatur mit einer hochgenauen Waage gemessen. Da die Probe im Adsorptionsraum verschiedenen Adsorptivdrücken ausgesetzt wird, kommt es neben der Änderung der auf die Probe wirkenden Schwerkraft auch zu einer Veränderung der Auftriebskraft. Die Abb. 4.6 zeigt den schemati-

schen Aufbau einer volumengravimetrischen Apparatur.

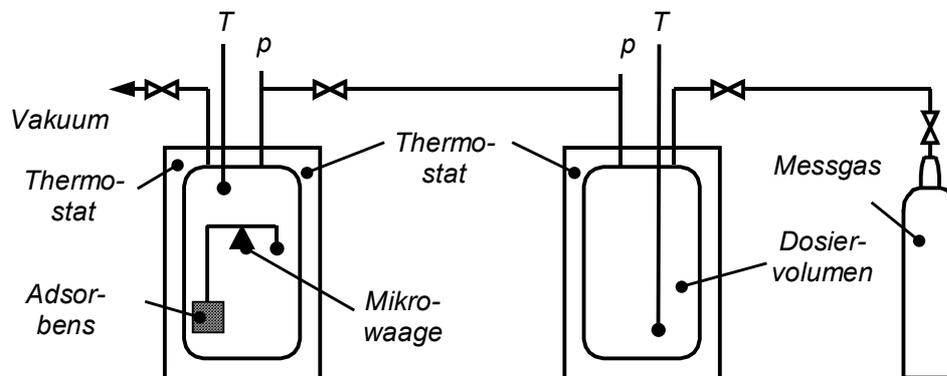


Abb. 4.6: Prinzipieller Aufbau für volumengravimetrische Messungen

Das Gas oder der Dampf wird in einem kalibrierten Dosiervolumen, das durch ein Ventil vom Adsorptionsraum getrennt ist, vorgelegt. Die vorgelegte Stoffmenge ist über Volumen, Druck und Temperatur mittels der thermischen Zustandsgleichung für ideale Gase berechenbar. Nach Öffnung der Ventile kann das Gas oder der Dampf zur Probe gelangen und die Gleichgewichtseinstellung findet statt. Im Falle von Aufschaltversuchen wird das Gleichgewicht im Adsorptionsraum durch Schließen des Ventils zwischen Adsorptionsraum und Dosiervolumen konserviert und im Dosiervolumen wiederum Gas oder Dampf vorgelegt. Erneutes Öffnen des Ventils ermöglicht die Einstellung des nächsten Gleichgewichtspunkts. Im Falle von Einzelmessungen werden die Probe regeneriert und die Gasräume evakuiert. Die Durchführung und Auswertung solcher Messungen wird von DREISBACH ausführlich beschrieben [DREI-98b].

4.3.2 Versuchsaufbau

Zusätzlich zu der im vorherigen Abschnitt dargestellten Ausrüstung einer volumengravimetrischen Apparatur besitzt die hier verwendete Anlage zwei kalibrierte Dosiervolumina und eine simultane Sorptions- und Dichtemessung mittels Magnetschwebewaage. Die Versuchsanlage wurde im Rahmen der Arbeit aufgebaut und in Betrieb genommen. Die Grundlagen für die Entwicklung dieser Messtechnik sind bei SEIF beschrieben [SEIF-03].

Die Anlage, die in Abb. 4.7 schematisch dargestellt ist, besteht aus einem volumetrischen Dosierteil und einem gravimetrischen Analyseteil. Im volumetrischen Teil, im Bild rechts von V2 und V11, können bis zu vier Adsorptive vorgelegt werden. Es existieren zwei Anschlüsse für gasförmige Adsorptive (Ads. 1 und Ads. 2, rechts oben im Bild) und zwei Anschlüsse für flüssige Adsorptive (Liq. 1 und Liq. 2, rechts unten im Bild). Die Dosierung von bei Laborbedingungen flüssigen Adsorptiven erfolgt in der Weise, dass die reine Substanz aus der flüssigen Vorlage in das zuvor evakuierte Dosiervolumen verdunstet wird. Die Dosierung von gasförmigen Adsorptiven erfolgt vorzugsweise aus Druckgasflaschen durch das Stellventil C1.

Der volumetrische Teil ist über beheizte Kapillarleitungen mit dem gravimetrischen Analyseteil verbunden. Dieser befindet sich links von V2 und V11 und besteht aus der Messkammer, dem Probengehänge und der darüber angeordneten Mikrowaage. Die Kraftübertragung von Probengehänge und Waage erfolgt mittels einer Magnetschwebekupplung, so dass die empfindliche Waage nicht den möglicherweise schädlichen Bedingungen in der Messkammer ausgesetzt ist. Das Probengehänge besteht aus drei Teilen und kann neben der vollständig abgesetzten Position drei weitere Betriebspositionen einnehmen:

- In der Nullstellung hängt nur ein Anker an der Magnetschwabekupplung.
- In der ersten Messposition wird ein Korb mit darin befindlicher Probe vom Anker angehoben. In dieser Position werden die Massenzunahmen bzw. –abnahmen der Probe bis hin zum Gleichgewichtspunkt registriert.
- In der zweiten Messposition wird neben dem Probenkorb auch ein Senkkörper angehoben, dessen Masse und Volumen genau bekannt sind. Auf diese Weise kann die Dichte der koexistierenden Gasphase direkt gemessen werden.

Die zuletzt genannte Dichtemessung mittels Senkkörper erfüllt zwei Aufgaben: Einerseits kann mit der so gewonnenen Information zwischen Massenänderung durch Adsorption oder Desorption und Massenänderung durch Auftrieb differenziert werden. Es kann also eine Auftriebskorrektur erfolgen. Andererseits kann bei binären Gemischen aus der Dichte der koexistierenden Gasphase deren Zusammensetzung berechnet werden, wenn die Molmassen der beiden Gaskomponenten hinreichend deutlich voneinander verschieden sind. Dies ermöglicht theoretisch die Messung von Zweikomponentengleichgewichten ohne zusätzliche Gasanalyse. Die zuvor erwähnte Auftriebskorrektur braucht bei den hier ausgewerteten Versuchen nicht durchgeführt zu werden, da die verdrängte Gasmasse um mindestens drei Größenordnungen kleiner ist als die adsorbierte Masse. Weitergehende Informationen über technische Daten und Ausrüstung der Apparatur können Tab. 9.7 im Anhang entnommen werden.

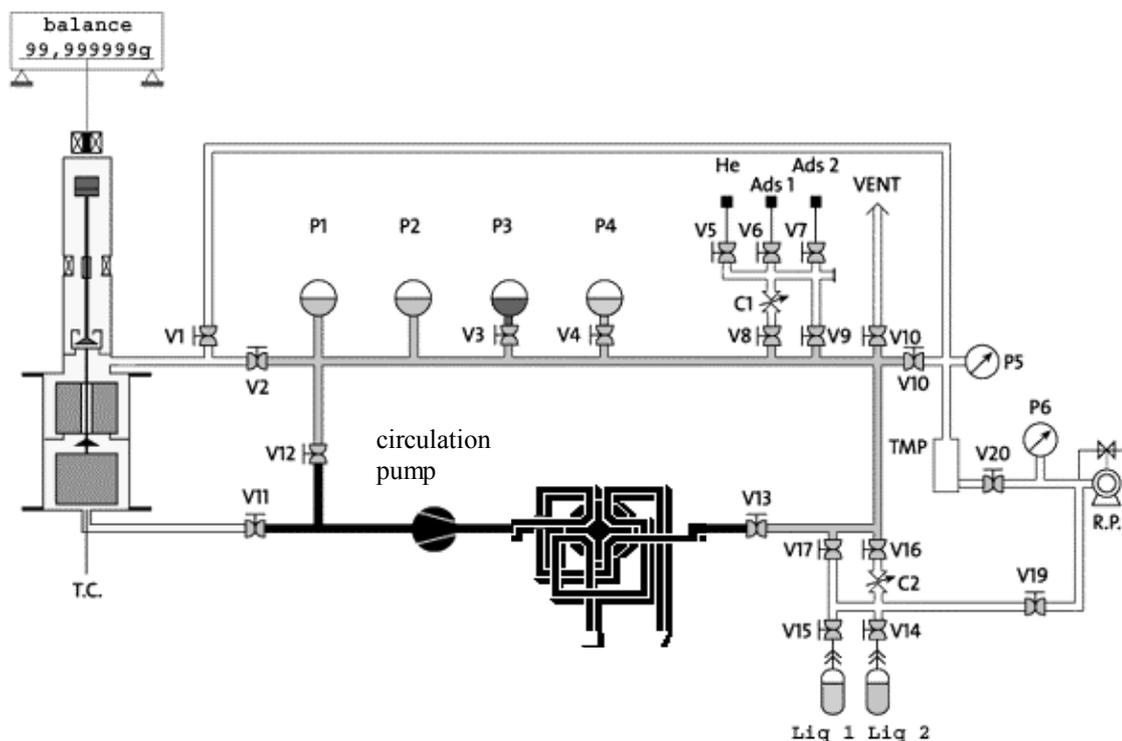


Abb. 4.7: Schematische Darstellung der Versuchsapparatur zur Messung von Sorptionsgleichgewichten

Der volumetrische Teil der Anlage ist mit einem Achteportventil ausgerüstet (in Abb. 4.7 unten, links von V13), an das eine Gasanalyse angeschlossen werden kann. Falls drei oder vier Adsorptive dosiert werden, um die konkurrierende Adsorption zu untersuchen, kann durch Analyse der koexistierenden Gasphase auf die Zusammensetzung des Adsorpts geschlossen werden. Auf diese Weise können Gemischadsorptionsisothermen bestimmt werden.

4.3.3 Versuchsablauf und Versuchsparameter

Zunächst wird die Probe (etwa 1 g) über 180 Minuten bei 120 °C unter Vakuum ausgeheizt. Anschließend erfolgt eine Messung mit Helium bei 10 bar, bei der die wahre Dichte der Probe bestimmt wird. Nun kann die Adsorptionsmessung durchgeführt werden. Bei der Messung gasförmiger Adsorptive werden die gewünschten Gleichgewichtsdrücke nacheinander angefahren, indem das Adsorptiv (Anschlüsse Ads. 1 oder Ads. 2) über das Dosierventil C1 kontrolliert zugeführt wird. Die Ventile V2 und V11 sind dabei geöffnet, so dass das Adsorptiv in die Messkammer gelangen kann. Gleichgewichtspunkte auf dem Desorptionsast können aufgenommen werden, indem der Druck in der Messkammer und im Dosiervolumen über C2 wieder abgesenkt wird. Das jeweilige Gleichgewicht auf dem Adsorptions- oder Desorptionsast wird registriert, wenn die Gleichgewichtsbedingungen für Druck und Masse erreicht sind. Diese Bedingungen sind als Versuchsparameter einstellbar. Bei den hier dargestellten Messungen wurde grundsätzlich $0,2 \mu\text{g}/\text{min}$ für die Massenkonstanz und $5 \text{ Pa}/\text{min}$ für die Druckkonstanz gewählt. Der Druck wird mittels der Kaskade P1 bis P4 (entsprechend Abb. 4.7) aufgenommen.

Der maximal erreichbare Dosierdruck von flüssig vorgelegten Adsorptiven richtet sich nach der Isothermentemperatur, bei der die Gleichgewichte aufgenommen werden sollen. Maßgebend ist der Sättigungsdampfdruck des Adsorptivs bei der Temperatur, die 5 °C unter der Isothermentemperatur liegt. Um Kondensation in der Anlage zu verhindern, darf nur bis maximal zu diesem Druck dosiert werden. Die Einstellung des Dosierdrucks von flüssig vorgelegten Adsorptiven erfolgt bei geschlossenen Ventilen V2 und V11. Über C2 und V16 wird zunächst so viel Adsorptiv in das Dosiervolumen geleitet, bis der gewünschte Dosierdruck überschritten wird. Die genaue Einstellung erfolgt dann durch Absaugen über C2 und V16 mittels der Vakuumpumpe R.P. Ist der gewünschte Vorlagedruck erreicht, werden C2 und V11 geöffnet und die Gleichgewichtseinstellung beginnt.

Tab. 4.8: Matrix der durchgeführten Isothermenmessungen mit Isothermentemperatur und maximal eingestelltem Druck (angegeben als relative Sättigung und Absolutdruck)

Adsorbens	Adsorptiv			
	Butan $T, p_i/p_{0,i}, p_i$	Toluol $T, p_i/p_{0,i}, p_i$	Isooctan $T, p_i/p_{0,i}, p_i$	CARB Phase II $T, p_i/p_{0,i}, p_i$
BAX 1100	2,0 °C, 0,81, 90,5 kPa 15,6 °C, 0,84, 148,4 kPa 22,9 °C, 0,9, 200,6 kPa 38,5 °C, 0,58, 202,7 kPa 57,3 °C, 0,37, 210,0 kPa	22,8 °C, 0,87, 2,96 kPa 47,0 °C, 0,4, 4,3 kPa	22,7 °C, 0,84, 5,0 kPa 48,3 °C, 0,55, 10,3 kPa	25,3 °C, 0,86, 25,7 kPa
BAX 1500	25,2 °C, 0,75, 179,2 kPa	23,2 °C, 0,81, 2,82 kPa	23,7 °C, 0,83, 5,0 kPa	25,4 °C, 0,89, 26,8 kPa
CNR 115	23,0 °C, 0,81, 181,4 kPa	23,7 °C, 0,74, 2,53 kPa	23,3 °C, 0,86, 5,17 kPa	

Die Tab. 4.8 gibt die Matrix durchgeführter Isothermenmessungen wieder. Für die jeweiligen Stoffsysteme aus Adsorbens und Adsorptiv kann abgelesen werden, bei welchen Temperaturen und bis zu welcher relativen Sättigung bzw. bis zu welchem Absolutdruck die Isothermen aufgenommen wurden.

4.3.4 Ergebnisse der Einkomponentengleichgewichtsmessungen

In diesem Abschnitt werden die Ergebnisse der Einkomponentengleichgewichtsmessungen dargestellt und die Parameter für die Isothermengleichungen ausgewertet. Einen Überblick der durchgeführten Messungen gibt Tab. 4.8. Die hier ermittelten Isothermengleichungen finden entweder direkt in das mathematische Modell Eingang, wenn die Einkomponentensorption simuliert wird, oder sie werden benutzt, um davon Mehrkomponenten-

gleichgewichte abzuleiten.

4.3.4.1 Butan an BAX 1100

Die Abb. 4.8 zeigt gemessene Adsorptionsgleichgewichte von n-Butan an der Aktivkohlesorte Mead Westvaco BAX 1100 bei unterschiedlichen Temperaturen. Die Hysterese ist jeweils gut zu erkennen. Bei der Messung mit 22,9 °C wurde der Desorptionsast nicht aufgenommen.

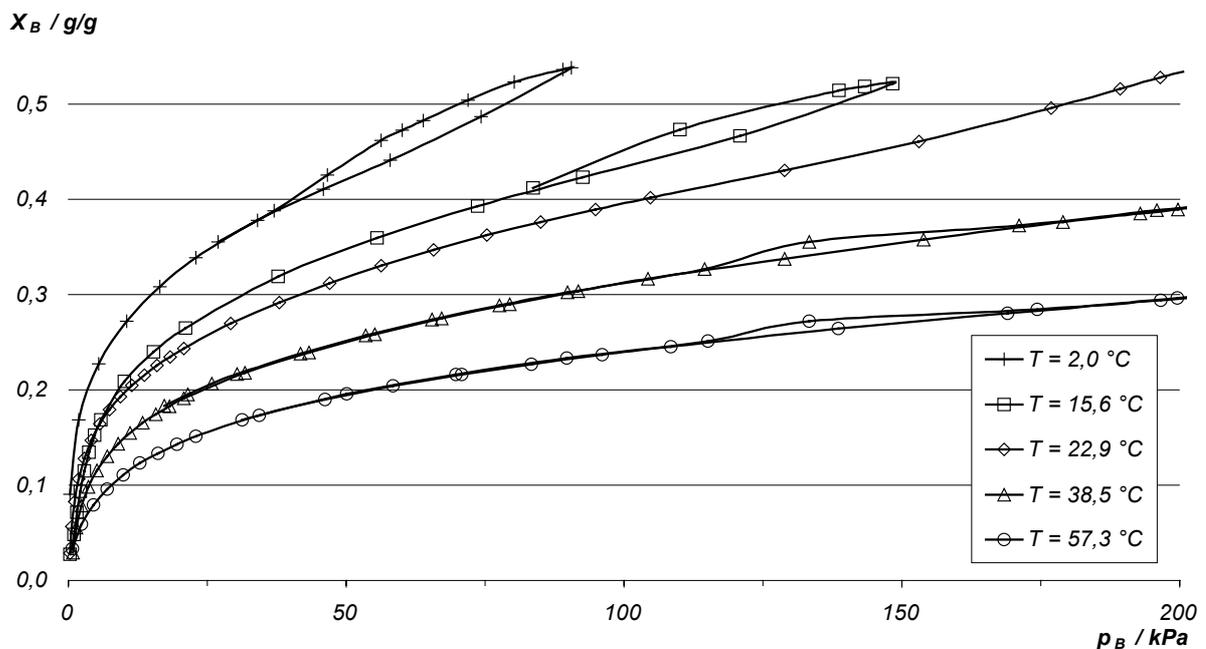


Abb. 4.8: Gemessene Isothermen von n-Butan an BAX 1100

Anhand der Messergebnisse der Butanarbeitskapazität (Tab. 4.4) wird deutlich, dass nach dem jeweils durchgeführten Desorptionszyklus eine nennenswerte Restbelastung in der Aktivkohle zurück bleibt. Sicher würden aus längeren Desorptionszyklen oder größeren Spülgasvolumenströmen auch niedrigere Restbelastungen resultieren, jedoch könnte eine vollständige Regeneration nur durch Ausheizen der Adsorbentien erzielt werden. Aus den in diesem Abschnitt ausgewerteten Isothermen ist ein Hystereseverhalten im mittleren bis hohen Relativdruckbereich ersichtlich. Das Hystereseverhalten im niedrigen Relativdruckbereich ist nicht auswertbar, da die Messung des Desorptionsasts aus technischen Gründen nicht bis zu den niedrigen Relativdrücken durchgeführt werden kann. Gerade für mikroporöse Adsorbentien und Isothermen vom Typ I und II berichten GREGG und SING [GREG-91] von Hysterese im niedrigen Druckbereich. Beispielfhaft werden Messungen von HICKMAN [HICK-58, GREG-70], Butan an Graphitstaub, und EVERETT [EVER-71], Benzol an Aktivkohle, zitiert.

Die Abb. 4.9 zeigt den Vergleich zwischen gemessenen Gleichgewichten bei 22,9 °C und deren Anpassung mittels unterschiedlicher Isothermenmodelle. Die Auswertung erfolgt mit den Gleichungen nach BET, TÓTH, LANGMUIR-FREUNDLICH und LANGMUIR (vergleiche Abschnitt 2.1.1). Die Isothermenparameter sind in Tab. 4.9 aufgelistet. Es ist leicht erkennbar, dass die BET-Gleichung mit angepasstem Parameter $N = 3,2$ einen Isothermenverlauf liefert, der gute Übereinstimmung mit den gemessenen Werten besitzt.

Tab. 4.9: Parameter der Isothermengleichungen für Abb. 4.9: Butan an BAX 1100

Parameter	Einheit	BET	TÓTH	LANGMUIR	LANGMUIR-FREUNDLICH
$X_{m,B}$	mmol/g	4,402	4,659E+16	4,575	19,08
b_B	-	68,03	2,29 (kPa/kPa) ^{-N}	68,66	0,74
N_B	-	3,2	0,01	-	0,4
T	°C	22,9	22,9	22,9	22,9
$p_{0,B}(T)$	kPa	223,7	223,7	223,7	223,7

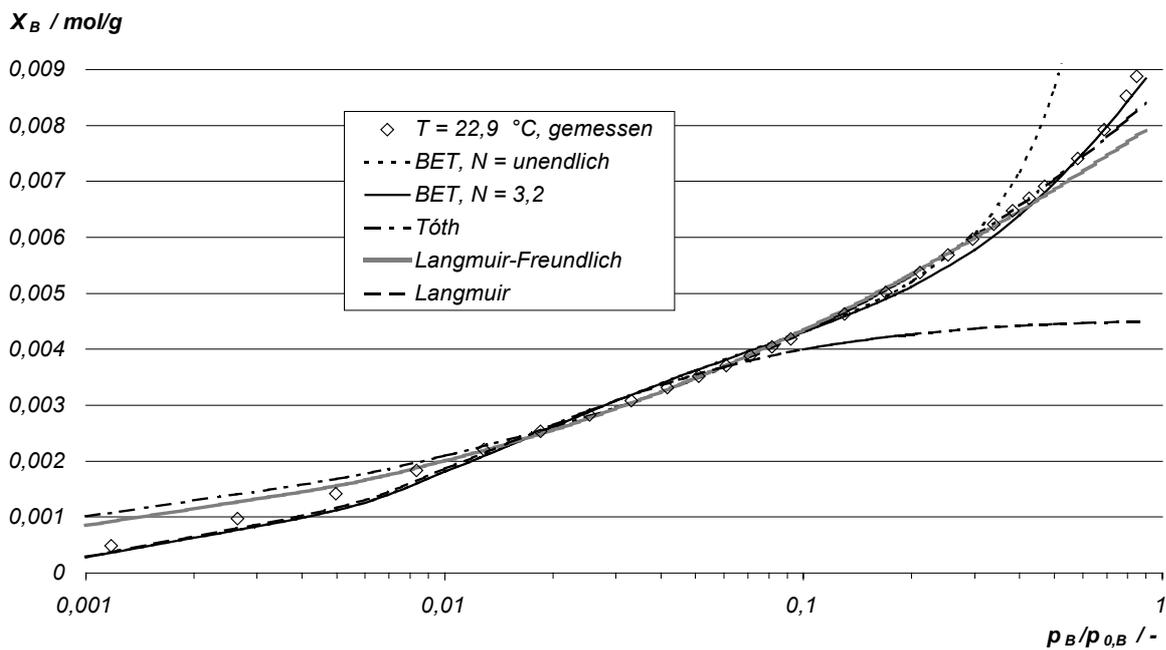


Abb. 4.9: Isothermen von n-Butan an BAX 1100: gemessene Gleichgewichte und Auswertung mit den Gleichungen nach BET, TÓTH, LANGMUIR und LANGMUIR-FREUNDLICH (Isothermenparameter entsprechend Tab. 4.9)

In Abb. 4.10 wird die BET-Gleichung mit $N = 3,2$ für alle Temperaturen angewendet. Von den gemessenen Gleichgewichten sind jeweils nur die Adsorptionsäste dargestellt. Die BET-Isothermenparameter, die Abb. 4.10 zugrunde liegen und mittels linearer Regression (entsprechend Gl. (2.3)) gewonnen werden, sind in Tab. 4.10 verzeichnet. Zusätzlich sind auch die Sättigungsdampfdrücke von n-Butan bei den relevanten Isothermentemperaturen angegeben.

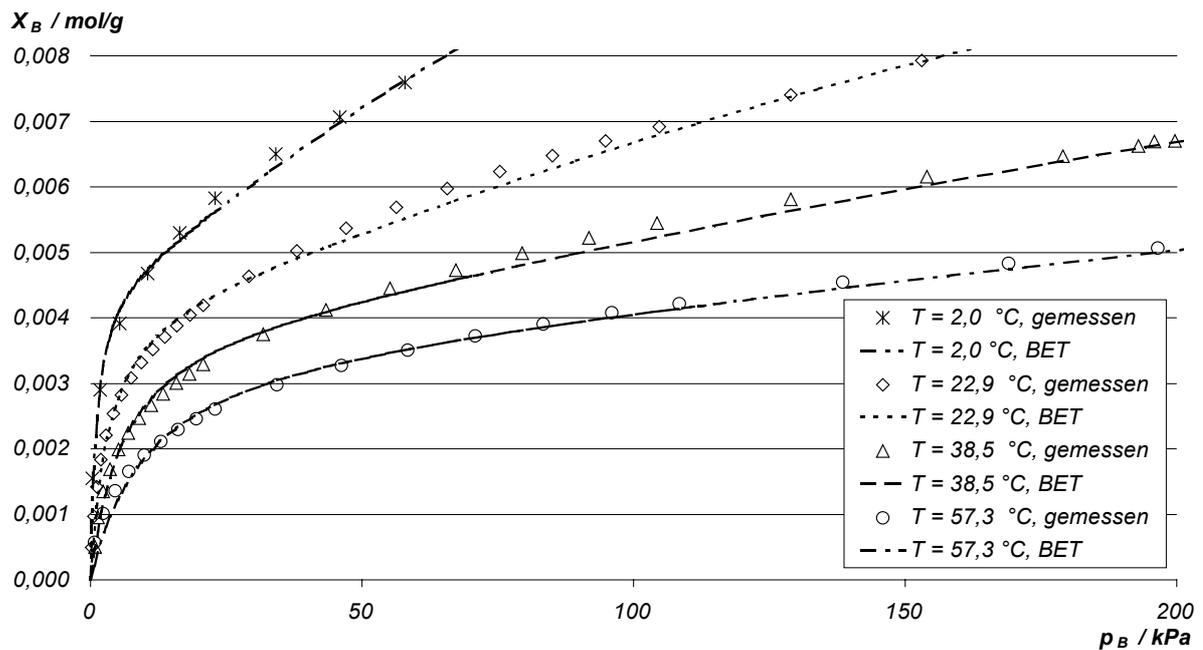


Abb. 4.10: Isothermen von *n*-Butan an BAX 1100: gemessene Gleichgewichte und Auswertung mit der BET-Gleichung, $N = 3,2$

Tab. 4.10: Parameter der BET-Gleichungen für Abb. 4.10: Butan an BAX 1100

Parameter	Einheit	$T = 2,0\text{ °C}$	$T = 22,9\text{ °C}$	$T = 38,5\text{ °C}$	$T = 57,3\text{ °C}$
$X_{m,B}$	mmol/g	4,706	4,402	4,0201	3,662
b_B	-	97,63	68,03	61,00	56,04
N_B	-	3,2	3,2	3,2	3,2
$p_{0,B}(T)$	kPa	110,6	223,7	353,1	574,2

Die Temperaturabhängigkeit der Isothermenparameter, die jeweils in den Wertepaaren von Tab. 4.10 dokumentiert ist, wird mittels linearer Regression der Gleichungen (2.4) und (2.5) ausgewertet. Dies liefert Parameter, die in Tab. 4.11 verzeichnet sind.

Tab. 4.11: Konstanten zur formalen Beschreibung der Temperaturabhängigkeit der Isothermenparameter X_m und b für Abb. 4.11: Butan an BAX 1100

Parameter	Einheit	BET
$k_{x,1,B}$	-	-6,854
$k_{x,2,B}$	K	415,67
$k_{b,1,B}$	-	1,211
$k_{b,2,B}$	K	912,87

In Abb. 4.11 ist das Isothermenfeld abgebildet, das mittels der Parameter aus Tab. 4.11 berechnet wird. Zum Vergleich sind wiederum die gemessenen Isothermen abgebildet.

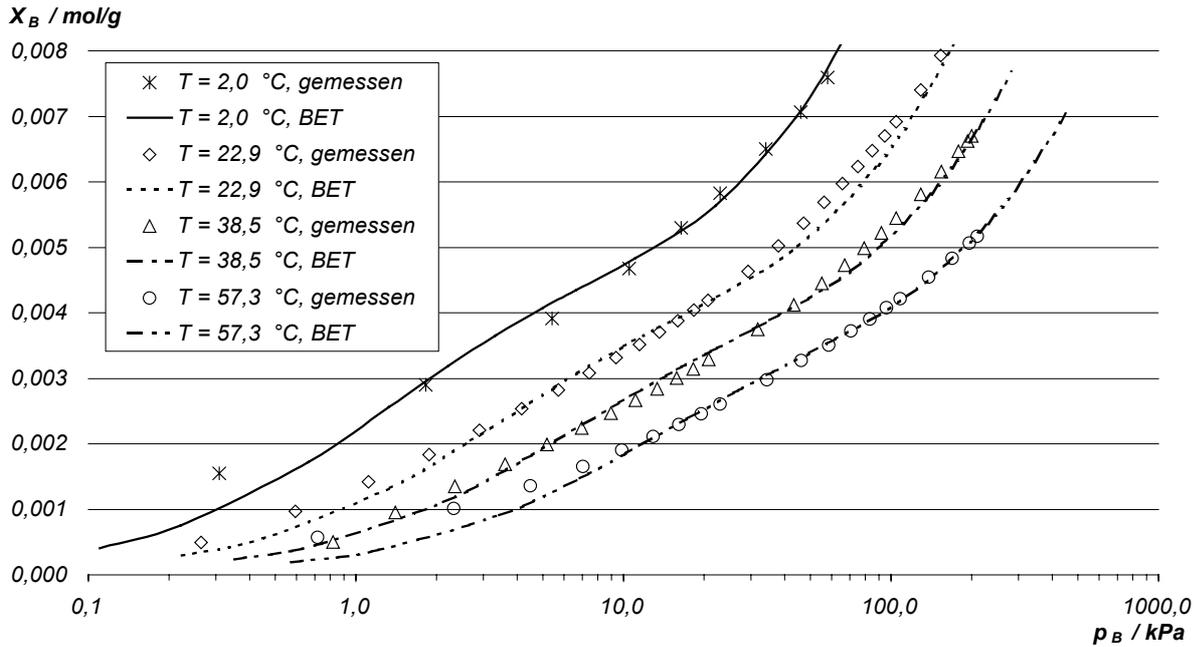


Abb. 4.11: Isothermenfeld von *n*-Butan an BAX 1100: gemessene Gleichgewichte und Auswertung mittels der BET-Gleichung mit berechneten, temperaturabhängigen Parametern X_m und b , bei $N = 3,2$ (Isothermenparameter entsprechend Tab. 4.11)

4.3.4.2 Toluol an BAX 1100

Die Abb. 4.12 zeigt gemessene Adsorptionsgleichgewichte von Toluol an Aktivkohle Mead Westvaco BAX 1100 bei unterschiedlichen Temperaturen.

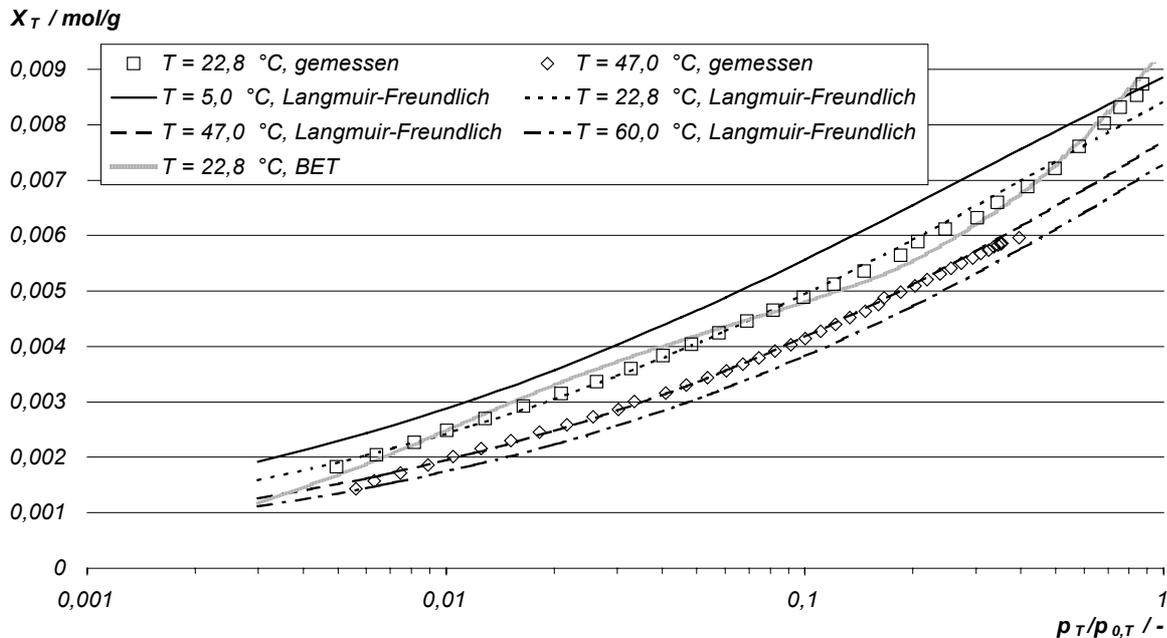


Abb. 4.12: Isothermen von Toluol an BAX 1100: gemessene Gleichgewichte und Auswertung nach der LANGMUIR-FREUNDLICH-Gleichung mit temperaturabhängigen Isothermenparametern, $N = 0,4$ (entsprechend Tab. 4.12)

Auf Grundlage der Messungen wurde, wie zuvor bei den Gleichgewichten von Butan an dieser Kohle, eine Regression der Parameter durchgeführt, so dass ein Isothermenfeld berechnet werden kann. Die Isothermenparameter werden mittels der Konstanten aus Tab. 4.12 und der Gleichungen (2.4) und (2.5) in Abhängigkeit der Temperatur T_s berechnet.

Tab. 4.12: Konstanten zur formalen Beschreibung der Temperaturabhängigkeit der Isothermenparameter X_m und b für Abb. 4.12: Toluol an BAX 1100

Parameter	Einheit	LANGMUIR-FREUNDLICH	BET
$k_{x,1,T}$, (Gl. (2.4))	-	-2,881	-6,805
$k_{x,2,T}$, (Gl. (2.4))	K	-374,6	426,5
$k_{b,1,T}$, (Gl. (2.5))	-	-4,672	-0,4483
$k_{b,2,T}$, (Gl. (2.5))	K	1 421	1 522
N	-	0,4	3,0

4.3.4.3 Isooctan an BAX 1100

Die Abb. 4.13 zeigt gemessene Adsorptiongleichgewichte von Isooctan an Aktivkohle Mead Westvaco BAX1100 bei Temperaturen von 22,7 °C und 48,3 °C. Die zugehörigen Isothermenparameter sind in Tab. 4.13 verzeichnet.

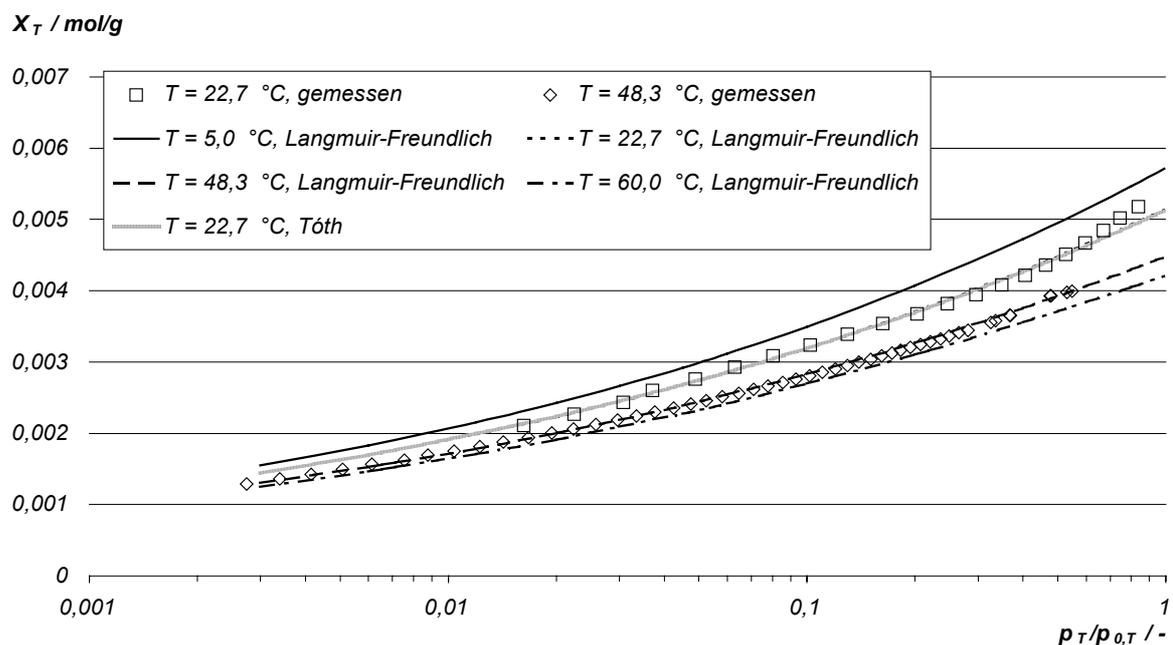


Abb. 4.13: Isothermen von Isooctan an BAX 1100: gemessene Gleichgewichte und Auswertung nach der LANGMUIR-FREUNDLICH-Gleichung mit temperaturabhängigen Isothermenparametern, $N = 0,25$ (Isothermenparameter entsprechend Tab. 4.13)

Tab. 4.13: Konstanten zur formalen Beschreibung der Temperaturabhängigkeit der Isothermenparameter X_m und b für Abb. 4.13: Isooctan an BAX 1100

Parameter	Einheit	LANGMUIR-FREUNDLICH	TÓTH
$k_{x,1,l}$, (Gl. (2.4))	-	-7,774	-4,666
$k_{x,2,l}$, (Gl. (2.4))	K	1 201,5	1 462,4
$k_{b,1,l}$, (Gl. (2.5))	-	1,684	2,033
$k_{b,2,l}$, (Gl. (2.5))	K	-888,2	-189,6
N	-	0,25	0,04

4.3.4.4 Auswertung der Adsorptionseenthalpie

Nachfolgend durchgeführte Auswertungen der Adsorptionseenthalpie erfolgen auf Grundlage der in Abschnitt 2.2.2 beschriebenen formalen Zusammenhänge. Demnach kann die molare differentielle Adsorptionseenthalpie im unterkritischen Bereich grundsätzlich aus den Anteilen Verdampfungsenthalpie h_V , Bindungsenthalpie h_B und Konfigurationseenthalpie h_K bestehen. Diese Auswertung besitzt in ihren Ergebnissen gute Übereinstimmung mit einer Referenz von HOLLAND et al. [HOLL-01b], wie in Abb. 4.22 gezeigt wird.

In Abb. 4.14, Abb. 4.15 und Abb. 4.16 werden die beladungsabhängigen Verläufe der Adsorptionseenthalpie und ihrer Anteile am Beispiel von Butan, Toluol und Isooctan an Aktivkohle Mead Westvaco BAX 1100 dargestellt. Es liegen die Isothermenfelder mit temperaturabhängigen Parametern aus Abschnitt 4.3.4 zugrunde.

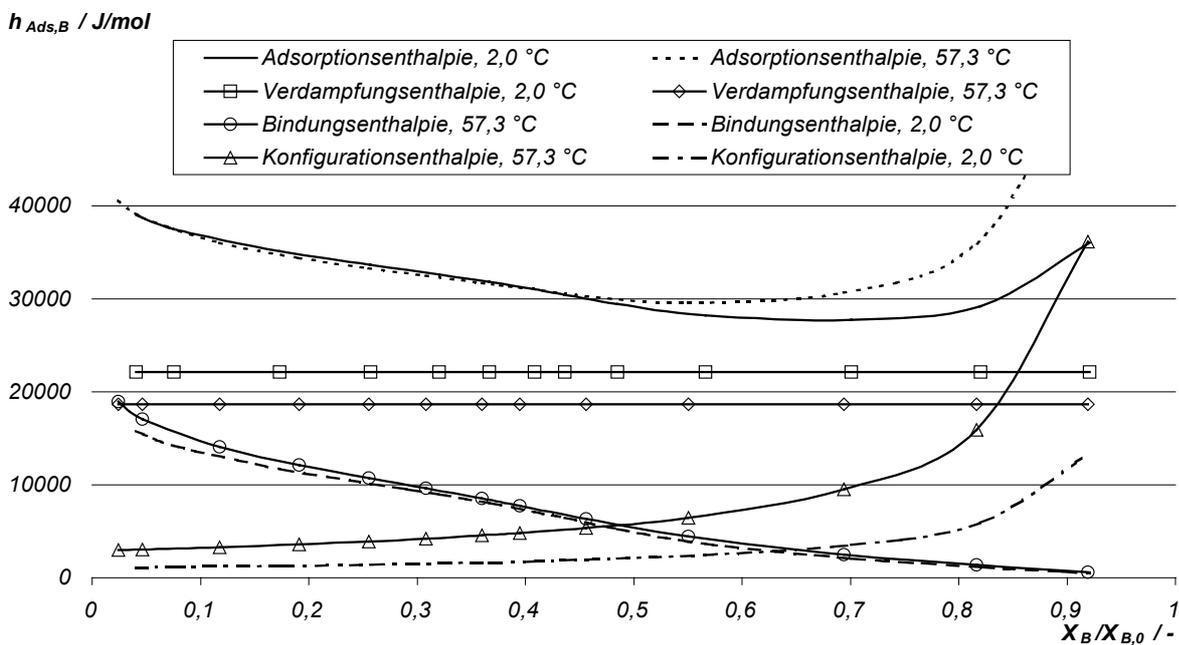


Abb. 4.14: Adsorptionseenthalpie und ihre Anteile als Funktion der relativen Beladung: Butan an Aktivkohle Mead Westvaco BAX 1100

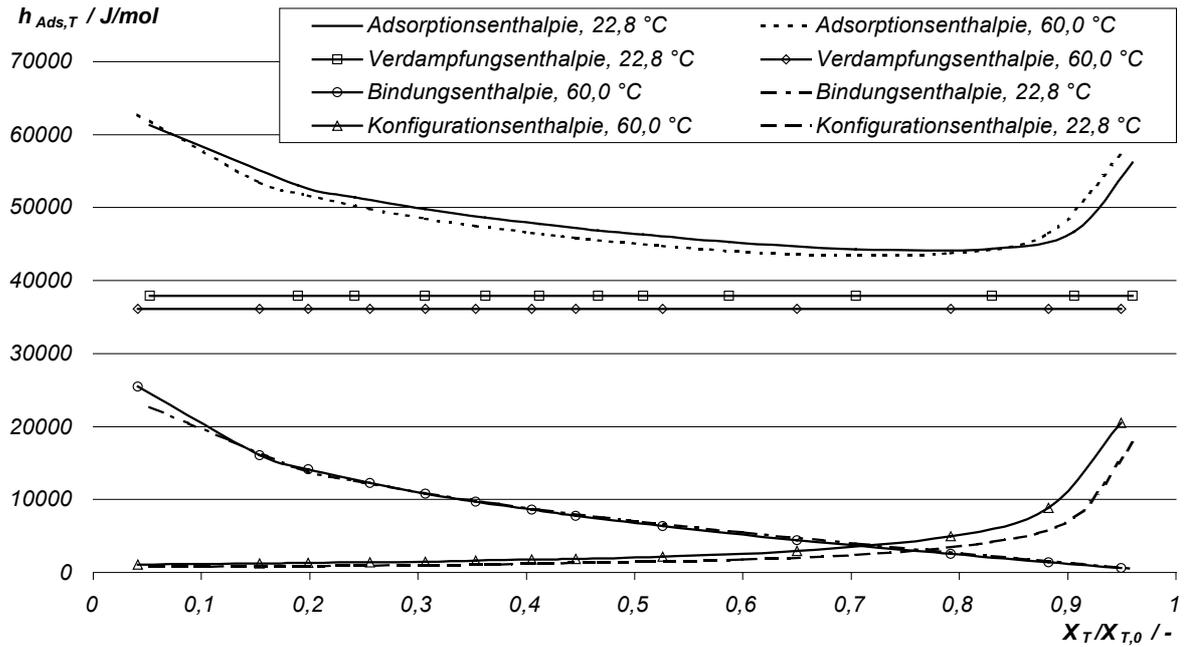


Abb. 4.15: Adsorptionenthalpie und ihre Anteile als Funktion der relativen Beladung: Toluol an Aktivkohle Mead Westvaco BAX 1100

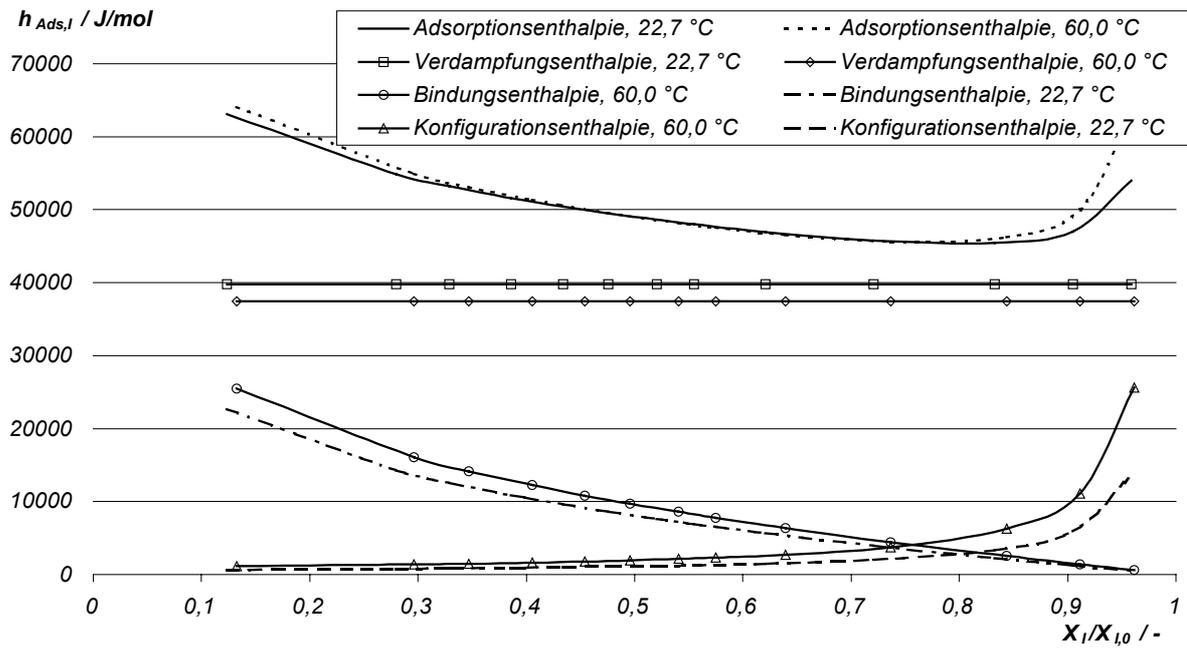


Abb. 4.16: Adsorptionenthalpie und ihre Anteile als Funktion der relativen Beladung: Isooctan an Aktivkohle Mead Westvaco BAX 1100

4.3.5 Berechnung von Mehrkomponentengleichgewichten

Dieser Abschnitt beinhaltet Auswertungen von Mehrkomponentenisothermen von Butan, Toluol und Isooctan, die beispielhaft auf Grundlage der in Abschnitt 4.3.4 vorgestellten Einkomponentenmessungen durchgeführt wurden. Da die Modellvalidierung später in Kapitel 5 ausschließlich mit BAX 1100 erfolgt, ist die Mehrkomponentenauswertung auch auf diese Kohle beschränkt. Die Berechnungen erfolgten auf Basis der IAS-Theorie unter Verwendung der LANGMUIR-Isothermen (vergleiche Abschnitt 2.1.2).

Bei der Interpretation von Abb. 4.17 ist zu beachten, dass sich der Partialdruck des inerten Trägergases Stickstoff aus der Differenz zwischen der Summe der dargestellten Partialdrücke und dem Atmosphärendruck ergibt. Diese für ternäre Adsorptivgemische typische Darstellung zeichnet sich dadurch aus, dass in jedem Diagramm jeweils die Partialdrücke von zwei Komponenten konstant gehalten werden, während der Partialdruck der dritten Komponente auf der Abszisse aufgetragen ist. Toluol ist die dominierende Komponente in diesem Gemisch, was im mittleren Diagramm in Abb. 4.17 erkennbar ist. Sobald Toluol einen Partialdruck von über $1\,000\text{ Pa}$ aufweist, werden die anderen beiden Komponenten fast vollständig verdrängt. Demgegenüber ist Butan erst bei viel höheren Partialdrücken (ab etwa $10\,000\text{ Pa}$) in der Lage, die anderen beiden Komponenten zu verdrängen (oberes Diagramm). Für die Anwendung in Pkw-Aktivkohlebehältern lässt sich davon ableiten, dass schwerersiedende Komponenten bevorzugt in der dem Tank zugewandten Seite des Behälters adsorbiert werden. Leichtflüchtige Komponenten wie Butan werden in weiter vom Tank entfernte Schichten verdrängt.

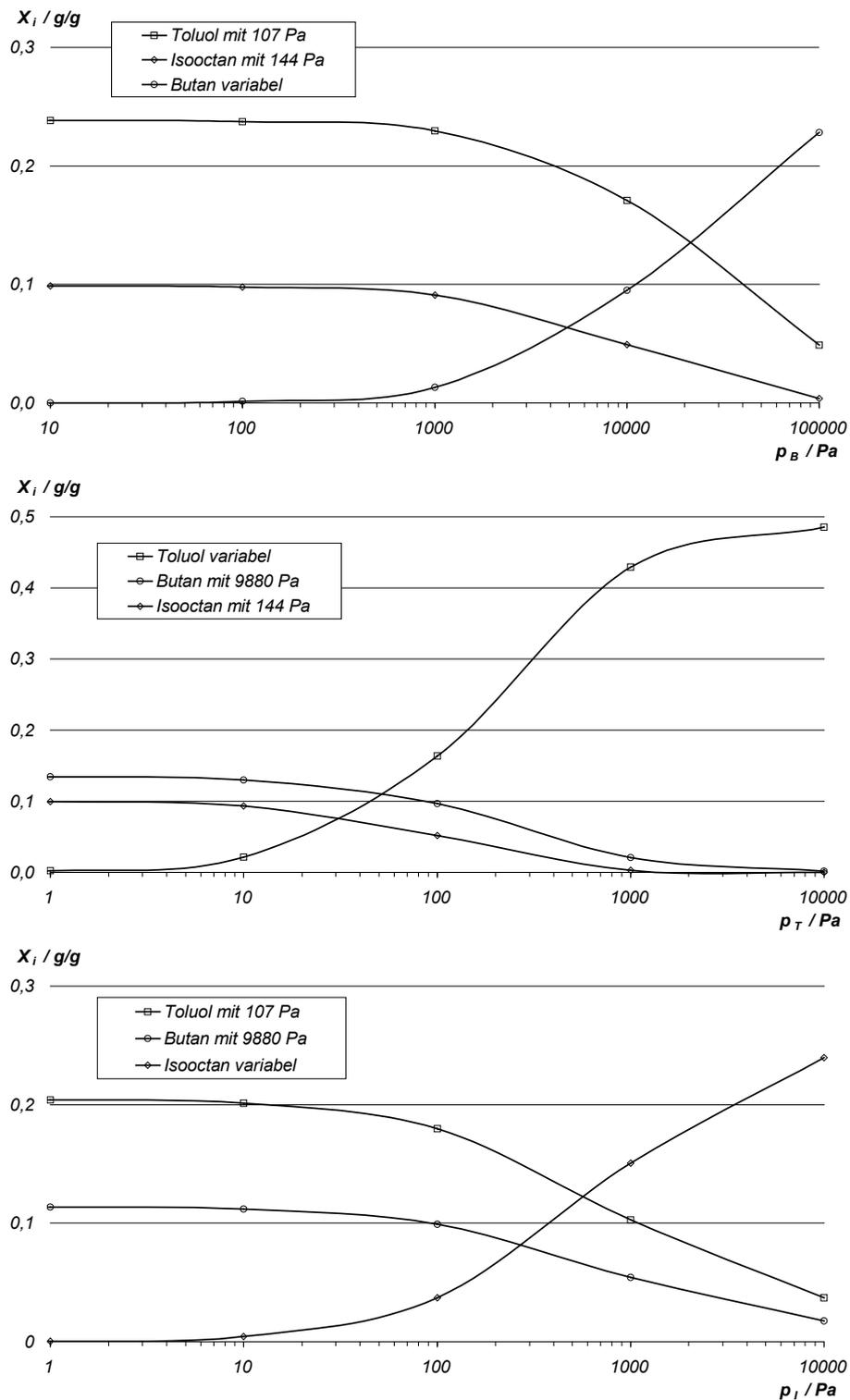


Abb. 4.17: Ternäre Gleichgewichte von Butan, Toluol und Isooctan an BAX 1100 bei Atmosphärendruck und 23 °C: Berechnung mittels IAST unter Verwendung der Einkomponentenisothermen nach LANGMUIR

Als Nachweis dafür, dass die Koadsorption von Stickstoff im Gemisch mit Kohlenwasserstoffen vernachlässigbar ist, wurde eine Gemischisotherme gemessen. Das Ergebnis ist in Abb. 4.18 dargestellt. Das Diagramm zeigt die Isothermen der Einzelkomponenten, die aus der Dichtemessung der koexistierenden Gasphase eines jeden Gleichgewichtspunkts berechnet werden. Die vernachlässigbare Beladung von Stickstoff bei höheren Gleichgewichtsdrücken ist gut zu erkennen.

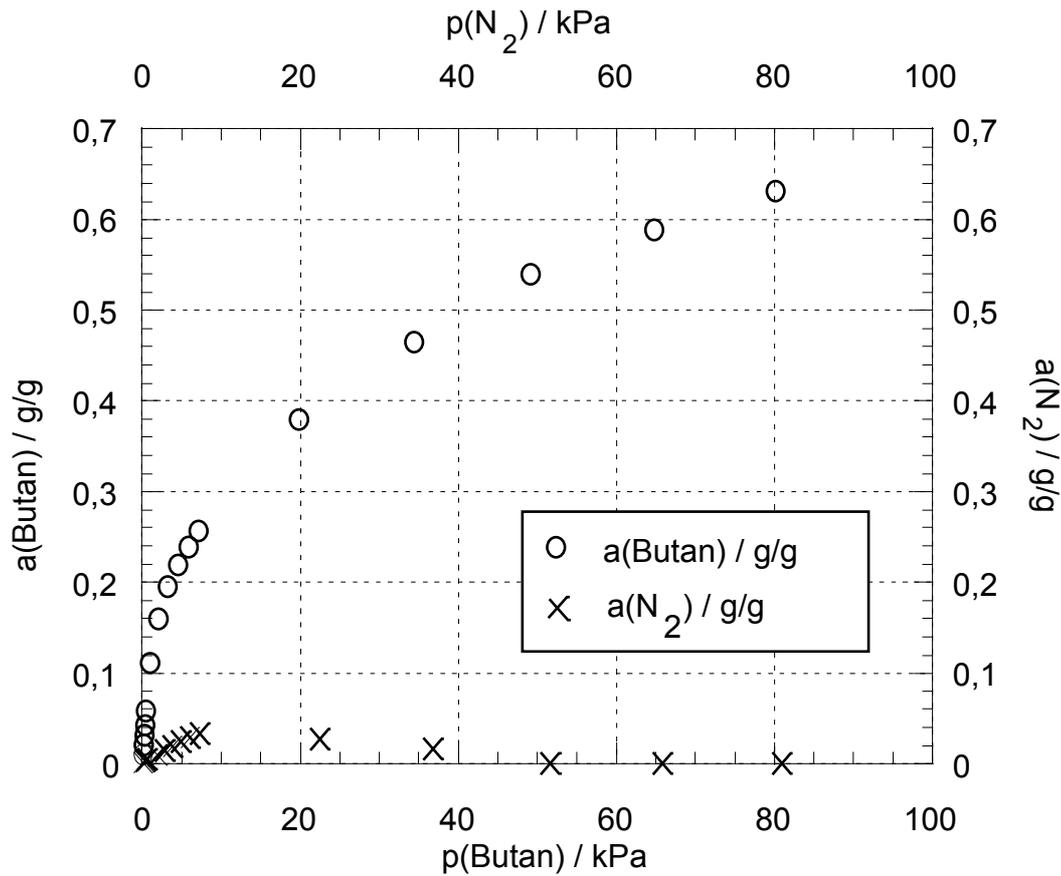


Abb. 4.18: Gemessene Adsorptionsgleichgewichte für das binäre Gemisch aus Butan und Stickstoff an BAX 1500 nach Vorlage von 500 000 ppm Butan im Gemisch

4.3.6 Güte der Daten

4.3.6.1 Reproduzierbarkeit der Daten

Um einen Nachweis dafür zu erhalten, dass die Gleichgewichtsmessungen reproduzierbare Ergebnisse liefern, wurden Wiederholungsmessungen durchgeführt. Die Abb. 4.19 enthält die Gleichgewichte zweier verschiedener Messungen von Toluol an BAX 1100. Die Ergebnisse zeigen gute Übereinstimmung über einen weiten Druckbereich.

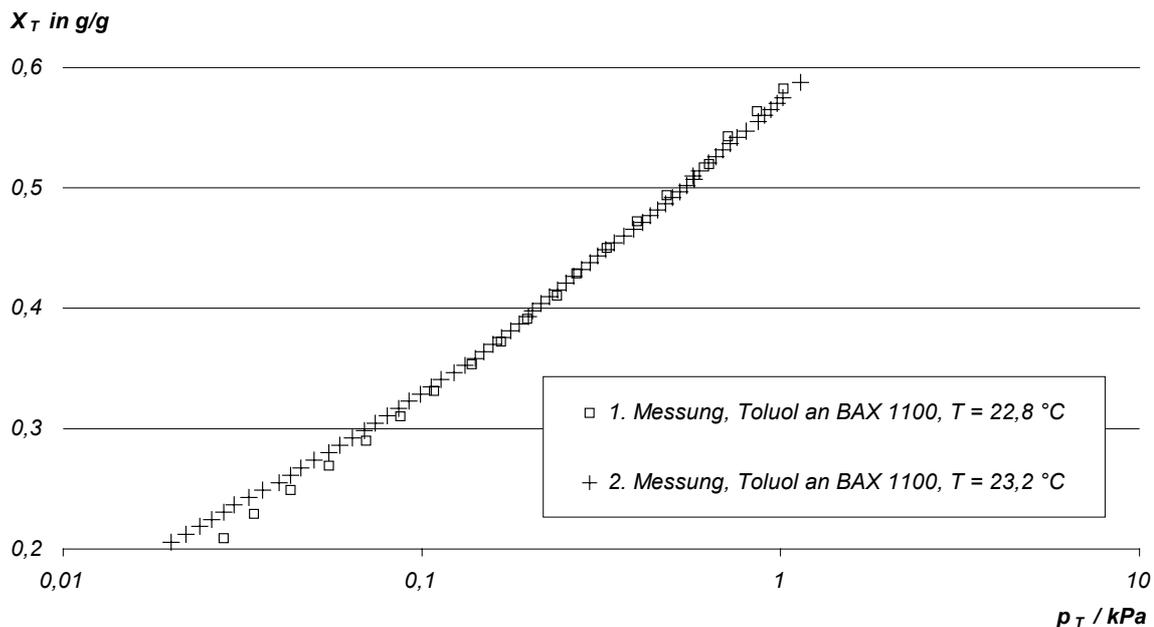


Abb. 4.19: Isothermen von Toluol an Mead Westvaco BAX 1100, Vergleich mit Wiederholungsmessung

4.3.6.2 Vergleich mit Referenzmessungen

Um die Messmethodik auf systematische Fehler hin zu untersuchen, wurden die eigenen Daten mit Referenzmessungen verglichen. Die Abb. 4.20 zeigt die Literaturdaten von HOLLAND et al. [HOLL-01a] zusammen mit den eigenen Messungen für das Adsorptiv Butan an Westvaco BAX 1100.

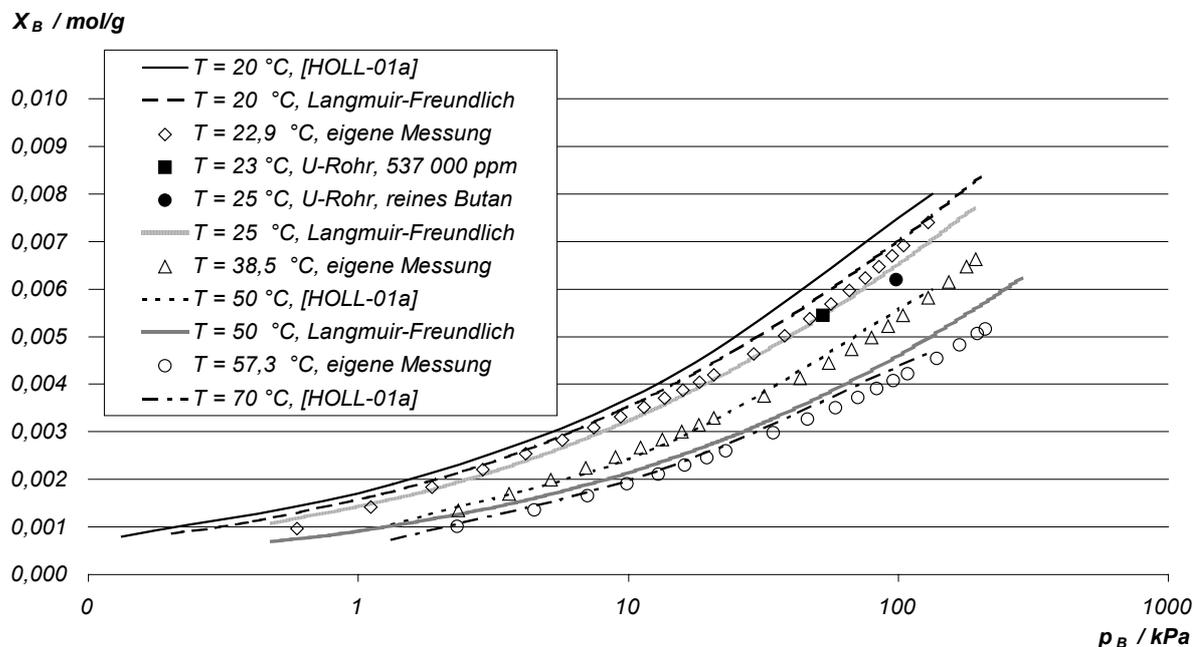


Abb. 4.20: Isothermen von Butan an Mead Westvaco BAX 1100: Vergleich eigener Messungen mit einer Referenz von HOLLAND et al. [HOLL-01a]

Da die Referenzmessungen bei anderen Temperaturen durchgeführt wurden, sind zusätzlich zu den eigenen Messwerten noch daraus abgeleitete LANGMUIR-FREUNDLICH-Isothermen mit temperaturabhängigen Para-

metern eingetragen. Auf diese Weise ist der direkte Vergleich zum Beispiel bei 20 °C und 50 °C möglich. Es zeigt sich, dass HOLLAND et al. grundsätzlich höhere Gleichgewichtsbeladungen gemessen haben, wobei die Differenzen mit steigender Temperatur größer werden. Um dies an konkreten Zahlenwerten zu belegen, werden die Gleichgewichtspunkte bei einem Absolutdruck von 13,3 kPa für die Temperaturen von 20 °C und 50 °C verglichen. Mit jeweils den eigenen Werten als Basis hat HOLLAND bei 20 °C um 4,6 % und bei 50 °C um 14,1 % höhere Gleichgewichtsbeladungen gemessen. Als Bestätigung für die eigenen Messungen können zwei Gleichgewichte herangezogen werden, die nach der Durchströmungsmethode im U-Rohr gemessen wurden (vergleiche Tab. 4.4 und Abschnitt 4.4.3). Das Gleichgewicht mit 537 000 ppm Butan im Butan-Stickstoff-Gemisch zeigt genaue Übereinstimmung mit dem Gleichgewicht, das bei 23 °C in der Magnetschwebewaage gemessen wurde. Die Gleichgewichtsbeladung mit reinem Butan, die ebenfalls im U-Rohr gemessen wurde, ist im Vergleich zur LANGMUIR-FREUNDLICH-Auswertung bei 25 °C etwas niedriger.

Für das Stoffsystem Butan an Westvaco BAX 1500 liegen Referenzwerte des Herstellers [WEST-02] und wiederum zwei eigene Gleichgewichte nach der Durchströmungsmethode vor. Während letztere gute Übereinstimmung mit den in der Magnetschwebewaage gemessenen Gleichgewichten besitzen, liegen die Gleichgewichte des Herstellers niedriger als die eigenen. Die Differenz nimmt mit steigendem Gleichgewichtsdruck zu, wie in Abb. 4.21 zu erkennen ist.

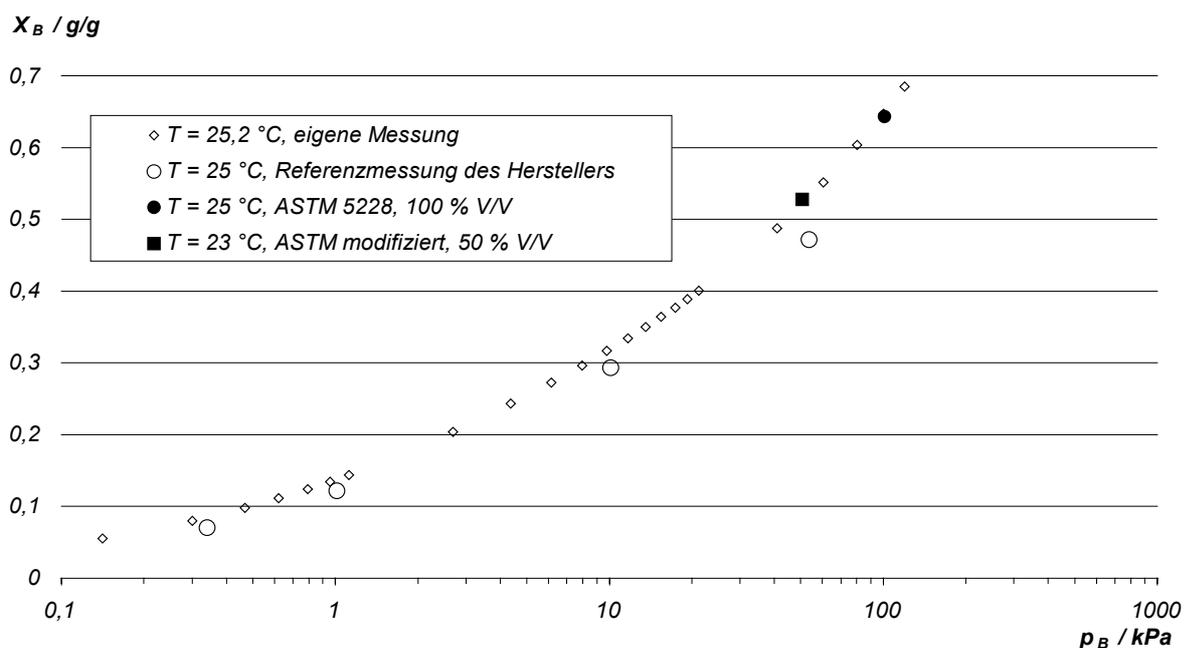


Abb. 4.21: Isothermen von Butan an Mead Westvaco BAX 1500: Vergleich eigener Messung mit einer Referenzmessung des Herstellers [WEST-02]

Als Ergebnis ist festzustellen, die Referenzmessungen von HOLLAND ergeben in der Tendenz höhere und die von Westvaco niedrigere Gleichgewichtsbeladungen als die eigenen Messungen. Eigene Vergleichsmessungen nach der Durchströmungsmethode zeigen gute Übereinstimmung mit den Messungen in der Magnetschwebewaage. Es muss deshalb davon ausgegangen werden, dass die Unterschiede zu den aus der Literatur herangezogenen Referenzmessungen in erster Linie von Chargenschwankungen verursacht werden.

Nachdem zuvor reine Messdaten gegenübergestellt wurden, erfolgt im weiteren eine Überprüfung der eigenen Auswertung der Adsorptionenthalpie mit Daten, die wiederum von HOLLAND et al. vorgelegt wurden

[HOLL-01b]. In der genannten Arbeit wird eine dem CLAUSIUS-CLAPEYRONschen Gesetz analoge Beziehung verwendet:

$$-\frac{h_{Ad}}{R} = \left. \frac{\partial \ln(p/p_0)}{\partial(1/T)} \right|_x \quad (4.6)$$

Es liegt dabei die idealisierende Vorstellung zugrunde, dass das spezifische Volumen der Gasphase viel größer ist als das der adsorbierten Phase. Wie in Abb. 4.22 zu erkennen, besitzen die Auswertungen über einen weiten Bereich gute Übereinstimmung. Bei niedrigen relativen Beladungen ist der Kurvenverlauf insbesondere vom verwendeten Isothermenmodell abhängig. Wenn die eigenen Daten mit der Isotherme von LANGMUIR-FREUNDLICH angepasst werden, wird bessere Übereinstimmung mit HOLLAND erzielt als wenn mit BET angepasst wird. Im Bereich großer relativer Beladungen verursacht die Gleichung der Konfigurationsenthalpie einen steilen Anstieg. Hier wird der Gültigkeitsbereich verlassen.

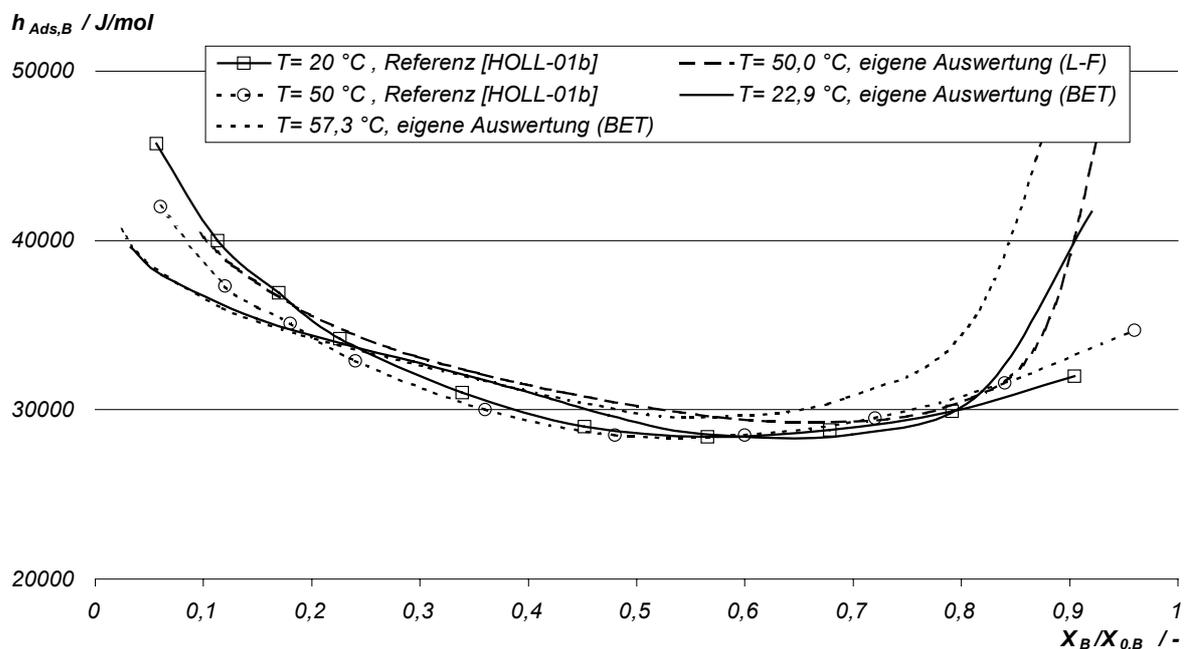


Abb. 4.22: Auswertung der Adsorptionenthalpie aus den Gleichgewichtsdaten: Vergleich eigener Auswertungen nach LANGMUIR-FREUNDLICH (L-F) und BET mit Referenzen von HOLLAND et al. [HOLL-01b]

4.4 Durchbruchmessungen im Labormaßstab

Zusätzlich zu den in Abschnitt 4.5 beschriebenen Messungen im technischen Maßstab wurden die nachfolgend dokumentierten Durchbruchmessungen im Labormaßstab durchgeführt. Der Labormaßstab bietet Vorteile in Bezug auf kleinere Probemengen, kürzere Durchbruchzeiten und in Bezug auf die einfachere Handhabung des Adsorbers. So war es möglich, Einkomponentendurchbrüche von neun Adsorptiv-Adsorbens-Kombinationen aufzunehmen. Diese Messdaten liefern die erforderliche Grundlage zur Überprüfung der ausgewählten Methoden zur Berechnung der Modellparameter, insbesondere des effektiven Stofftransportkoeffizienten aus Gleichung (3.69) zum Einsatz im LDF-Ansatz und der effektiven Dispersionskoeffizienten.

4.4.1 Versuchsaufbau

Für diese Versuche wurde eine Apparatur aufgebaut, die auch zur Bestimmung der Butanarbeitskapazität nach

ASTM 5228 (vgl. Abschnitt 4.2.2.1) geeignet ist. Der Aufbau ist in Abb. 4.23 dargestellt: Kernstück ist ein U-Rohr aus Glas (A2), in dem sich eine kleine Aktivkohleschüttung befindet. Während der Messung taucht das U-Rohr in ein Wasserbad ein, das mit einem Thermostat (TIC) ausgerüstet ist. Butan und Stickstoff werden aus Druckgasflaschen bereitgestellt und ihre Volumenströme mittels Stellventilen und Schwebekörperdurchflussmessern (V1 und V2 mit FI) eingestellt. Die Desorption erfolgt durch Druckluft, die zur Reinigung durch zwei Adsorptionsstufen (W1 und W2) geleitet wird. Für die Adsorptive Toluol und Isooctan, die bei Umgebungsbedingungen flüssig sind, wird ein Stickstoffstrom zur Anreicherung mit Adsorptiv durch die Waschflaschen W3 bis W5 geleitet. Die Aufnahme des Durchbruchs erfolgt mittels Temperatur- und Konzentrationsmessung in der Aktivkohle. Zur Konzentrationsmessung wird ein Quadrupol-Massenspektrometer eingesetzt, dessen technische Daten in Tab. 9.9 verzeichnet sind.

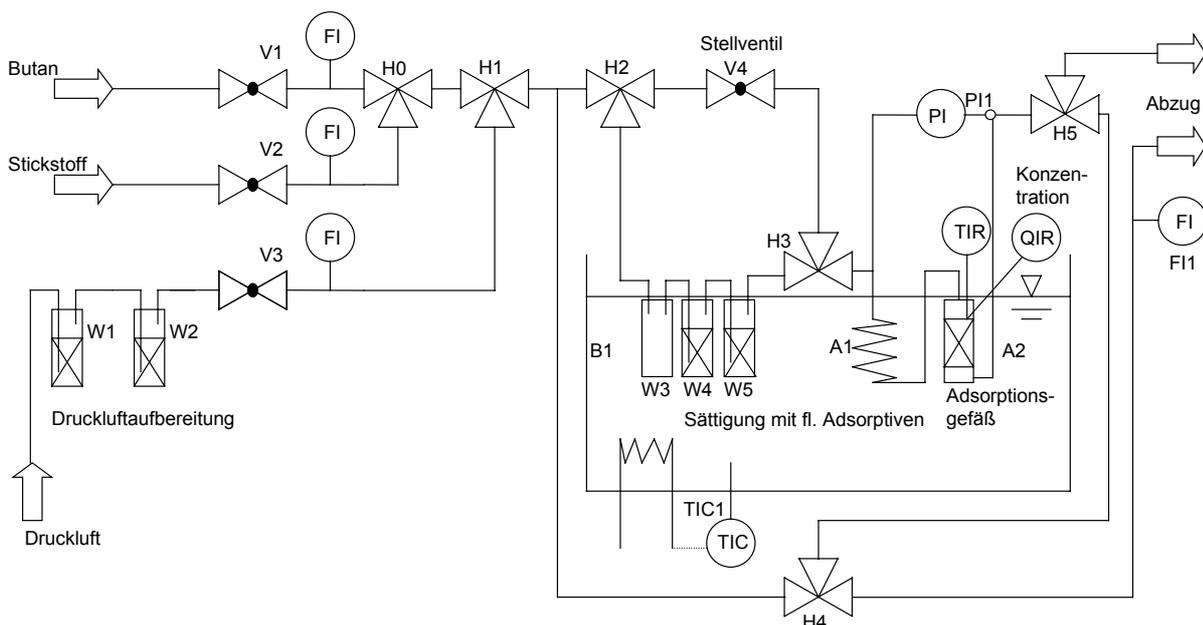


Abb. 4.23: Schematische Darstellung der Versuchsanordnung für die Durchbruchmessungen im U-Rohr

4.4.2 Versuchsablauf und Versuchsparameter

Die Aktivkohleprobe wird für mindestens drei Stunden bei 105 °C getrocknet und anschließend im Exsikkator auf Raumtemperatur abgekühlt. Das U-Rohr besitzt einen Innendurchmesser von $14,6\text{ mm}$ und wird nach den Vorgaben der ASTM 5228 mit einer kleinen Aktivkohleschüttung von $16,7\text{ ml}$ Volumen befüllt, gewogen und in das auf 23 °C thermostatisierte Wasserbad gehängt. Es folgen zwei Zyklen, bestehend aus Adsorption, Wägung, Desorption und Rückwägung. Die Konzentrations- und Temperaturverläufe werden jeweils während der Sorptionsvorgänge aufgenommen. Die entsprechenden Messstellen befinden sich auf der Mittelachse der Aktivkohleschüttung und zwar $9,5\text{ cm}$ vom Schüttungseintritt entfernt. Die Adsorption erfolgt mit einem Adsorptiv-Stickstoff-Gemisch, die Desorption mit Druckluft. Während die Adsorption mindestens 15 Minuten dauert und dann beendet wird, wenn das Abbruchkriterium erfüllt ist, dauert die Desorption genau 40 Minuten . Die Tab. 4.14 listet die Versuchsparameter auf.

Tab. 4.14: Versuchparameter der Durchbruchmessungen im U-Rohr

Parameter	Einheit	n-Butan	Toluol	Isooctan
Adsorption		BAX 1100, BAX 1500, CNR 115	BAX 1100	BAX 1100, BAX 1500, CNR 115
Volumenstrom, Butan-Stickstoff-Gemisch bzw. Stickstoffträgergasstrom	l/h	30	62	40
Adsorptivkonzentration	ppm	537 000	422 000	29 000*
Adsorptionszeit	min	>15	>15	>15
Abbruchkriterium der Adsorption: Massendifferenz innerhalb eines Zeitabstands		< 0,01 g in 10 min	< 0,01 g in 10 min	< 0,01 g in 10 min
Temperatur im Wasserbad	°C	23	23	23
Desorption				
Luftvolumenstrom	l/h	18	18	18
Desorptionszeit	min	40	40	40

* entspricht der Sättigung des Trägergasstroms mit Adsorptiv bei 20 °C

4.4.3 Butan an BAX 1100

Die Abb. 4.24 zeigt die Temperatur- und Konzentrationsverläufe bei der Adsorption und Desorption von n-Butan an BAX 1100. Bei der Adsorption wurden die Konzentration (537 000 ppm und 422 000 ppm) und der Eintrittsvolumenstrom (30 l/h und 62 l/h) variiert. Die Parameter für die anschließenden Desorptionsvorgänge waren jeweils gleich.

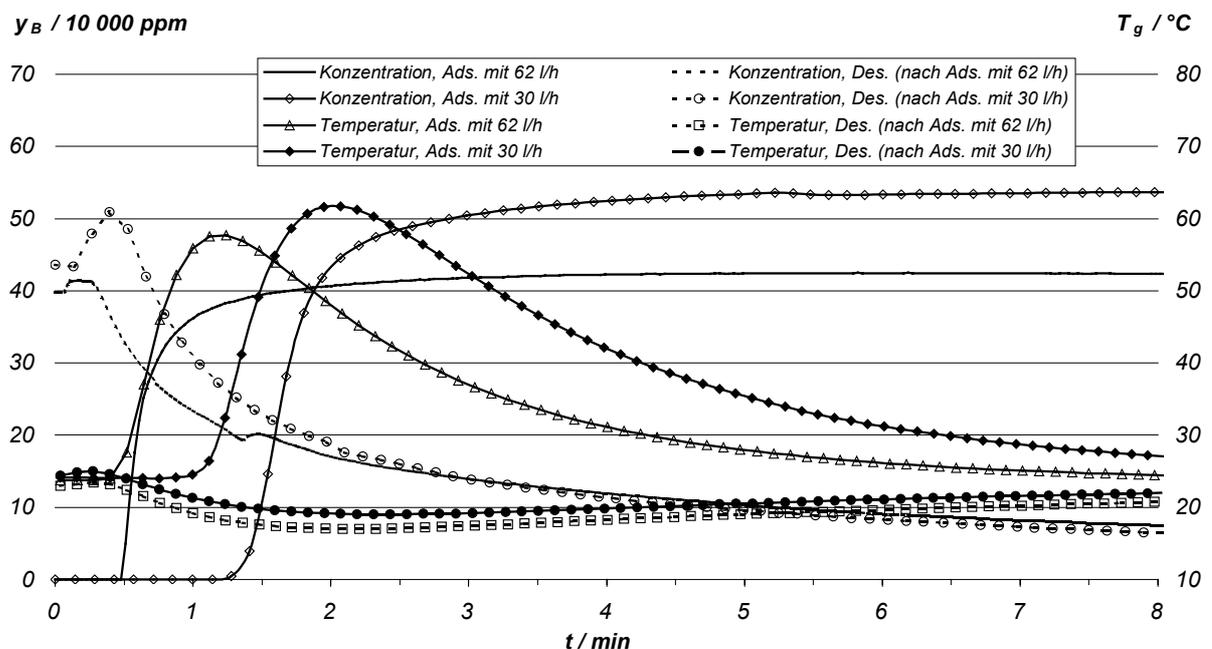


Abb. 4.24: Temperatur- und Konzentrationsverläufe bei der Adsorption und Desorption von n-Butan an BAX 1100 im U-Rohr: Variation des Volumenstroms bei der Adsorption (30 und 62 l/h)

Erwartungsgemäß erfolgt der Durchbruch bei dem Versuch mit dem größeren Volumenstrom früher. Da die Konzentration bei diesem Versuch niedriger und der Wärmetransport durch den größeren Volumenstrom verbessert ist, resultiert bei dem Versuch mit 62 l/h ein niedrigeres Temperaturmaximum. Beide Versuche zeigen den für Isothermen vom Typ I typischen steilen Anstieg im unteren Bereich des Konzentrationsverlaufs. Der obere Bereich der Durchbruchskurve verläuft zunehmend flacher. Wenn das Temperaturmaximum überschritten ist, kann aufgrund der sinkenden Temperatur noch eine höhere Gleichgewichtsbeladung erzielt werden, und der Gasphase wird noch Adsorptiv entzogen. Es zeigt sich, dass die Annahme einer isothermen Adsorption nicht gerechtfertigt ist. Trotz des kleinen Schüttungsdurchmessers von nur 14,6 mm und der Temperierung des U-Rohr-Adsorbers im umgewälzten Wasserbad auf 23 °C ist eine nennenswerte Wärmetönung in der Aktivkohle messbar.

Durch die Handhabung des U-Rohrs zwischen Adsorptions- und Desorptionszyklus, es wird zwischenzeitlich gewogen, wird das Gleichgewicht an dem dann offenen Austritt des Adsorbers gestört. Es kommt bereits zu einer geringfügigen Desorption. Dadurch starten die Verläufe der Desorptionszyklen bei Konzentrationen, die etwas unterhalb der zuvor erreichten Gleichgewichtskonzentrationen der Adsorptionszyklen liegen. Konsequenterweise steigen die Konzentrationen zu Beginn der Desorptionszyklen kurz an, bevor schließlich zunächst steile und dann immer flachere Konzentrationsverläufe folgen.

4.4.4 Butan, Toluol und Isooctan an BAX 1100, BAX 1500 und CNR 115

Dieser Abschnitt dokumentiert die Ergebnisse der Einkomponentendurchbrüche von Butan, Toluol und Isooctan an den drei Kohlesorten im Vergleich. Die Versuchsparameter können Tab. 4.14 entnommen werden.

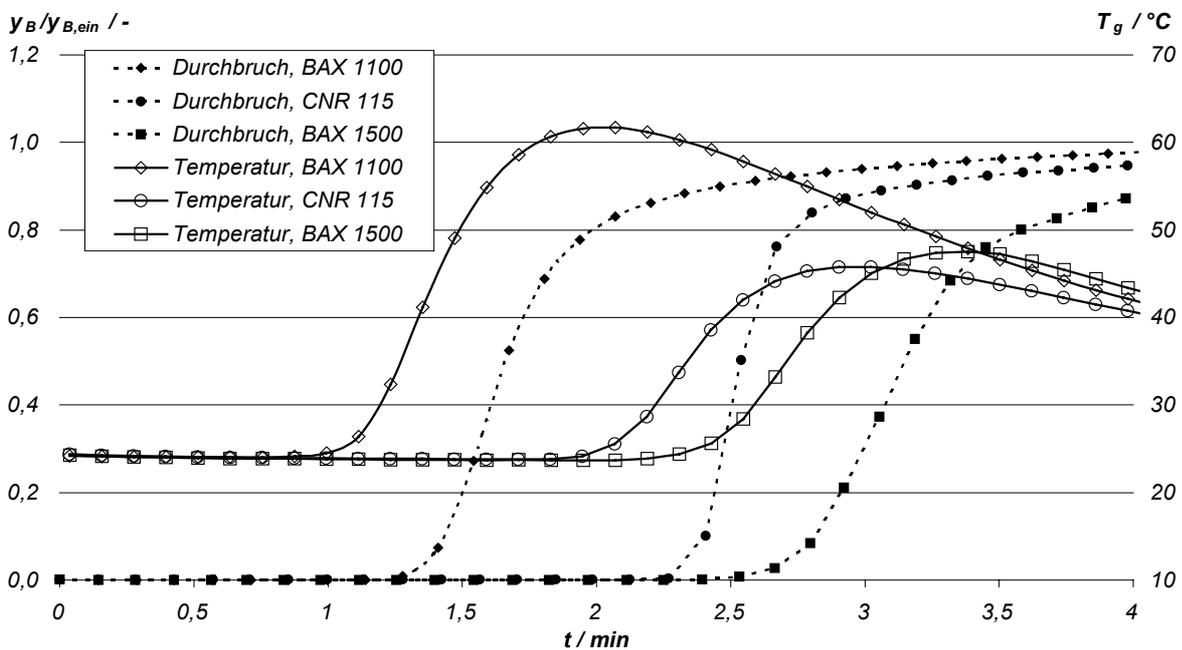


Abb. 4.25: Durchbruchs- und Temperaturverläufe bei der Adsorption von Butan: Vergleich verschiedener Kohlesorten im U-Rohr-Adsorber

Anhand der Durchbruchskurven von Butan an den drei Kohlesorten in Abb. 4.25 ist es möglich, eine vergleichende Bewertung der Stofftransportkinetik durchzuführen. Der Einfluss der Dispersion auf die Form der Durchbruchskurve kann dabei außer Acht gelassen werden, da die strömungstechnischen Parameter bei den betrachteten Versuchen gleich sind. Eine einfache Bewertung der Durchbruchskurvenverläufe kann durch einen

Vergleich von deren Steigungen, ausgedrückt durch Quotienten aus Konzentrationsdifferenzen und Zeitdifferenzen, erfolgen. Die Anfangssteigung beschreibt den Bereich zwischen 5 % und 50 % Durchbruch und die mittlere Steigung den Bereich zwischen 5 % und 95 %.

Der optische Eindruck in Abb. 4.25, dass CNR 115 die steilste Durchbruchskurve besitzt, wird durch die Werte in Tab. 4.15 bestätigt. Insbesondere durch ihre große Anfangssteigung hebt sich die CNR 115 von den beiden Vergleichskohlen ab. Dieses Ergebnis bestätigt die Erwartung, die aus anderen Versuchsergebnissen bereits vorliegt: Mit ihrem deutlich größeren mittleren Makroporendurchmesser (vergleiche Tab. 4.7) und dem flacheren Verlauf ihrer Isotherme im relevanten Bereich der relativen Sättigung von 0,2 liegen zwei Parameter vor, die in Gleichung (3.69) für einen tendenziell größeren effektiven Stofftransportkoeffizienten sorgen. Beide Faktoren, ein großer Makroporenradius und eine niedrige Isothermensteigung, begünstigen eine schnelle Stofftransportkinetik.

Tab. 4.15: Steigungen der Durchbruchskurven von Butan an drei Kohlesorten

Parameter	Einheit	BAX 1100	BAX 1500	CNR 115
Anfangssteigung = $0,45 / (t_{0,5} - t_{0,05})$	min^{-1}	1,50	1,04	2,22
mittlere Steigung = $0,9 / (t_{0,95} - t_{0,05})$	min^{-1}	0,49	0,27	0,52
$t_{0,5}$	min	1,7	3,1	2,5

Die Zeiten $t_{0,5}$ bis zum Durchbruch von 50 % sind ebenfalls in Tab. 4.15 dargestellt. Die Reihenfolge der Durchbruchzeiten ist BAX 1100, CNR 115 und BAX 1500. Im Gegensatz dazu resultiert bei der Adsorption von Toluol die Reihenfolge CNR 115, BAX 1100 und BAX 1500, wie in Abb. 4.26 zu erkennen ist.

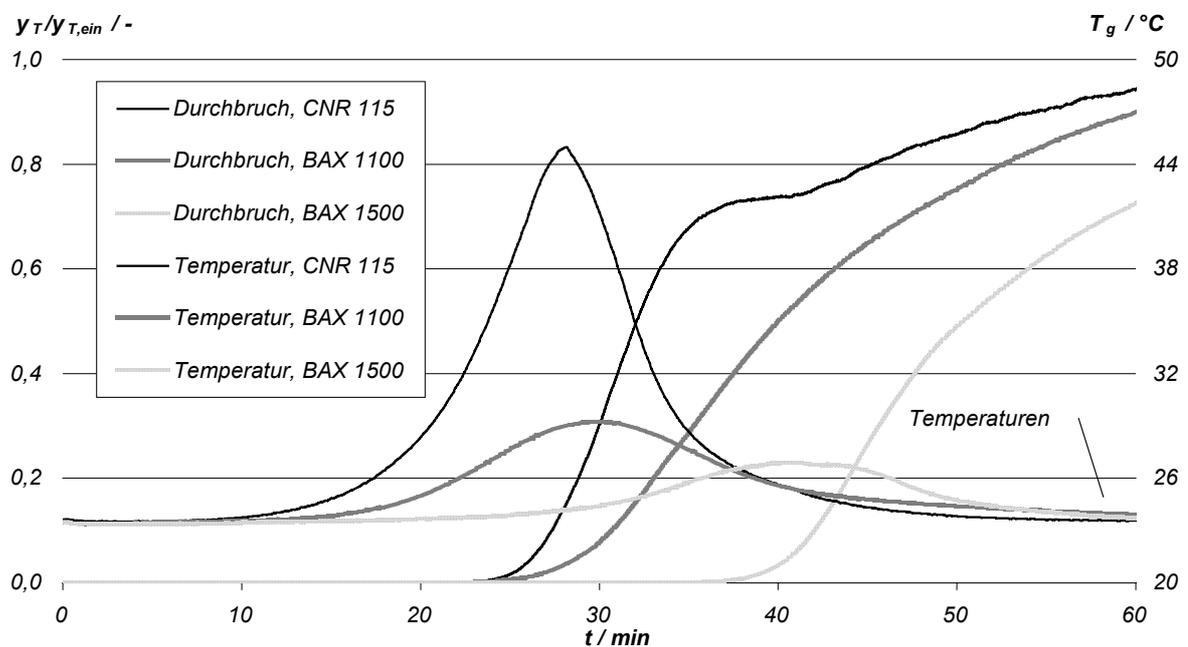


Abb. 4.26: Durchbruchs- und Temperaturverläufe bei der Adsorption von Toluol: Vergleich verschiedener Kohlesorten im U-Rohr-Adsorber

Um diesen Effekt besser erläutern zu können, müssen die Gleichgewichtsmessungen aus Abschnitt 4.3 herangezogen werden. Die Abb. 4.27 enthält eine Zusammenstellung der relevanten Isothermen.

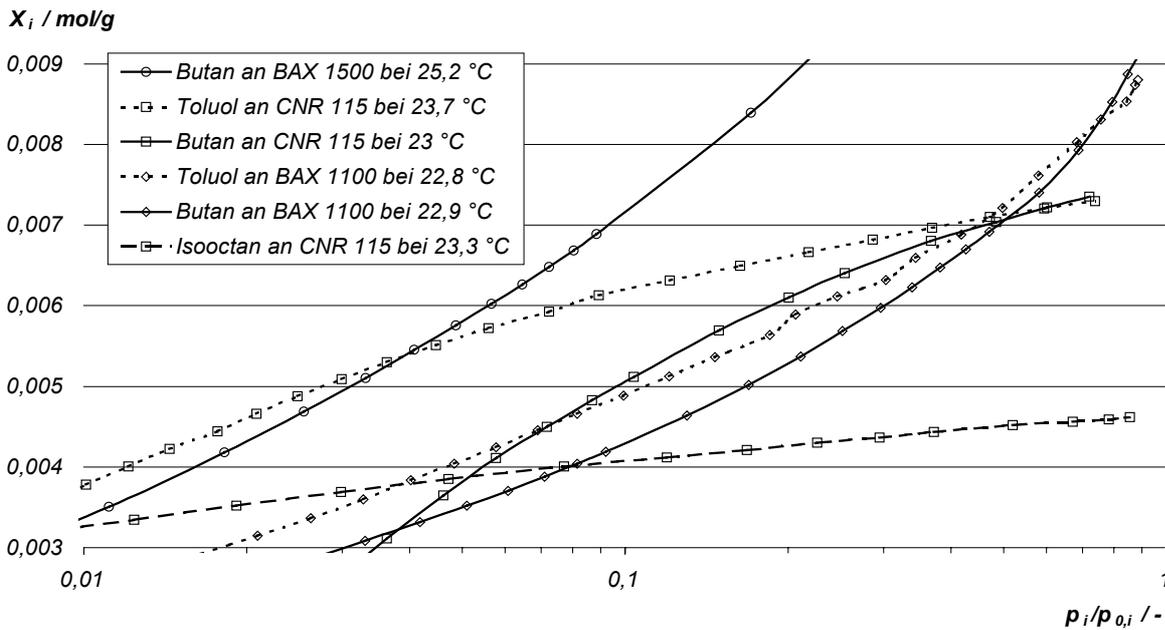


Abb. 4.27: Gleichgewichtsbeladungen von Butan, Toluol und Isooctan an BAX 1100, BAX 1500 und CNR 115 (Messwerte aus Abschnitt 4.3.4)

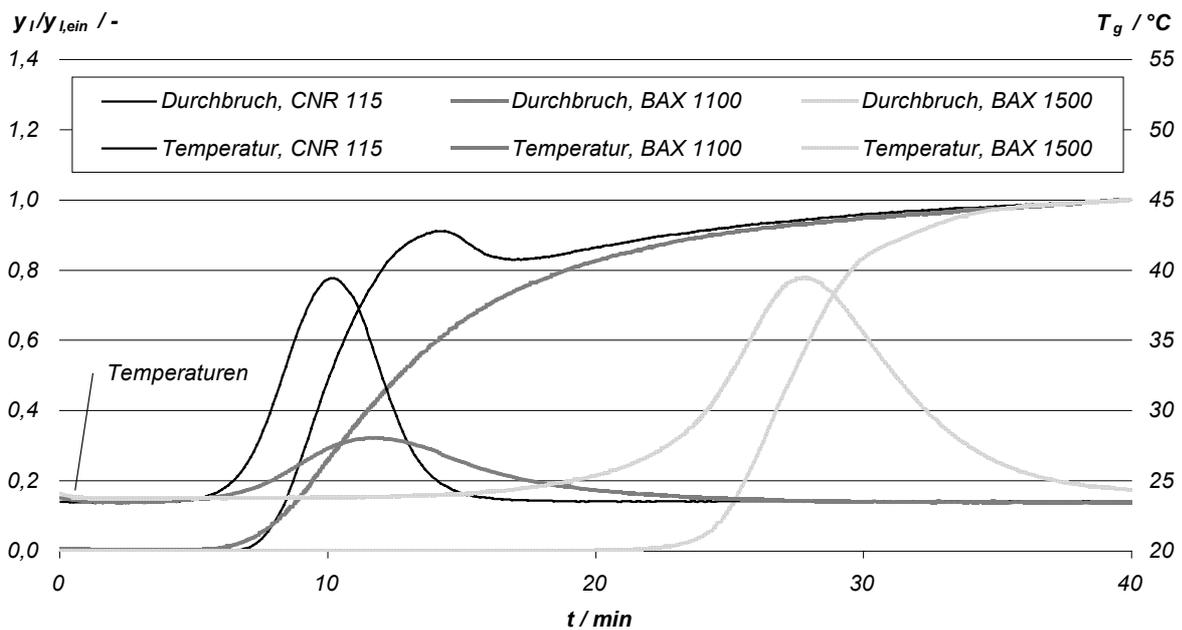


Abb. 4.28: Durchbruchs- und Temperaturverläufe bei der Adsorption von Isooctan: Vergleich verschiedener Kohlesorten im U-Rohr-Adsorber

In Abb. 4.27 ist gut zu erkennen, dass zum Beispiel die Isothermen von Butan an CNR 115 und BAX 1100 Schnittpunkte aufweisen. Im Bereich einer relativen Sättigung von 0,08 bis etwa 0,5 nimmt CNR 115 mehr Butan auf als BAX 1100. Da die relative Sättigung im Rohgas für die Durchbruchversuche aus Abb. 4.25 etwa 0,23 beträgt, erfolgt der Durchbruch bei BAX 1100 früher als bei CNR 115. Wenn Toluol als Adsorptiv eingesetzt wird, ist die Reihenfolge dieser beiden Kohlen vertauscht. Wie in Abb. 4.26 dokumentiert, erfolgt der Durchbruch bei CNR 115 früher als bei BAX1100. Bei diesen Durchbruchversuchen beträgt die relative Sättigung etwa 0,83. Der

Vergleich der relevanten Toluolisothermen zeigt, dass BAX 1100 im Bereich hoher relativer Sättigungen größere Beladungen erreicht als CNR 115. Somit ist die Reihenfolge auch hier bestätigt.

Die Überhöhungen der Durchbruchskurven von Toluol und Isooctan an CNR 115 im Bereich von 70 % bzw. 80 % Durchbruch sind nicht auswertbar. Die Gasanalyse wurde an diesen Stellen von Kondensat in der Kapillarleitung der Probenahme beeinflusst.

4.5 Durchbruchmessungen im technischen Maßstab

Hauptanforderung an die hier dokumentierten Messungen im technischen Maßstab war, dass sie Aufschluss über die radialen und axialen Verläufe von Temperaturen und Konzentrationen im Adsorber geben. Diese gemessenen Verläufe dienen als Grundlage für den Vergleich mit Simulationsergebnissen, die mit dem mathematischen Modell aus Kapitel 3 gewonnen wurden.

Bei der Versuchsauswertung werden Konzentrationsverläufe als Funktion der Zeit benutzt. Hierfür werden entweder die Konzentration selbst oder der Quotient aus aktueller Konzentration und Eintrittskonzentration aufgetragen. In dieser Arbeit werden ausschließlich lokale Durchbruchskurven benutzt, die für einen bestimmten Ort mit der Höhe z und dem Radius r im Adsorber gelten.

4.5.1 Versuchsaufbau

Die hier beschriebene Versuchsanlage wurde im Rahmen der Arbeit aufgebaut und in Betrieb genommen. In Abb. 4.29 ist ein Fließbild der Anlage dargestellt.

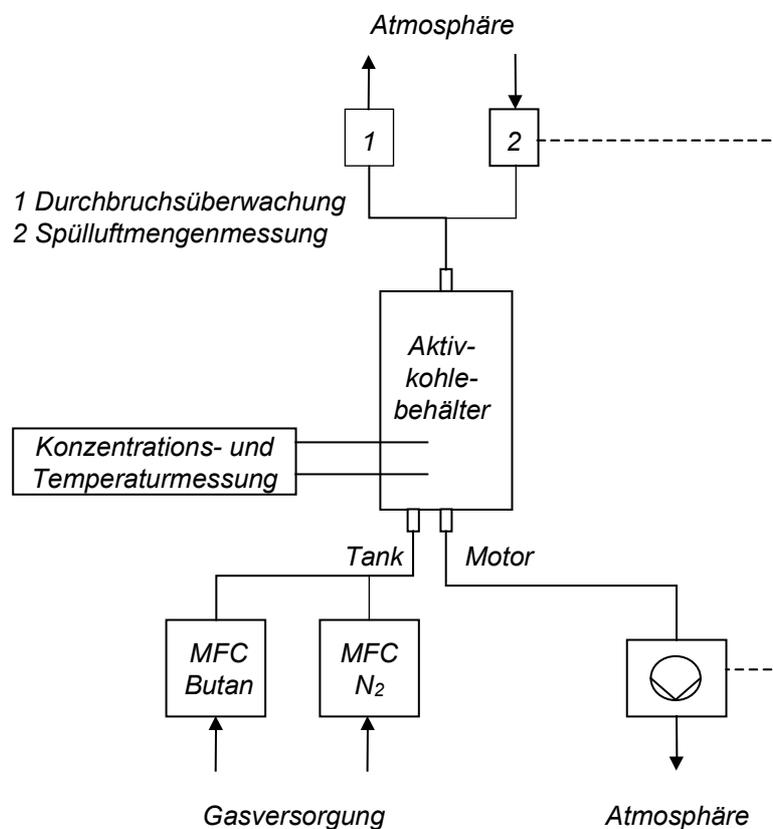


Abb. 4.29: Schematische Darstellung der Versuchsanlage für die Durchbruchmessungen im technischen Maßstab

Die Anlage dient in ihrer Standardausführung der Konditionierung von Pkw-Aktivkohlebehältern zur Vorbereitung auf Emissionsmessungen. Die Konditionierung erfolgt mit einem Butan-Stickstoff-Gemisch. Für die hier dokumentierten Versuche wurde die Anlage mit zusätzlicher Messtechnik ausgerüstet. Diese beinhaltet Thermo-elemente zur Messung der Temperaturverläufe und ein Massenspektrometer mit einem Mehrfachprobennehmer zur Messung der Konzentrationsverläufe in der Aktivkohleschüttung. Für die Messungen mit Toluol und Isooctan wurde mittels Waschflaschen und thermostatisiertem Wasserbad eine Einrichtung geschaffen, mit der ein definierter Partialdruck dieser Adsorptive im Stickstoffstrom eingestellt werden kann. Die Einstellung des Butan- und des Stickstoffstroms erfolgt mit Massenflussreglern nach dem Wärmeleitungsprinzip. Die Desorption erfolgt, indem Umgebungsluft durch den Adsorber gezogen wird. Der treibende Unterdruck wird durch eine Strahlpumpe erzeugt, die durch Messung des Luftvolumenstroms am Eintritt des Adsorbers geregelt wird.

Es wurden Messungen der anisothermen Adsorption in einem zylindrischen und einem konischen Adsorber durchgeführt. Hierfür wurden die Adsorber entsprechend Abb. 4.30 aufgebaut.

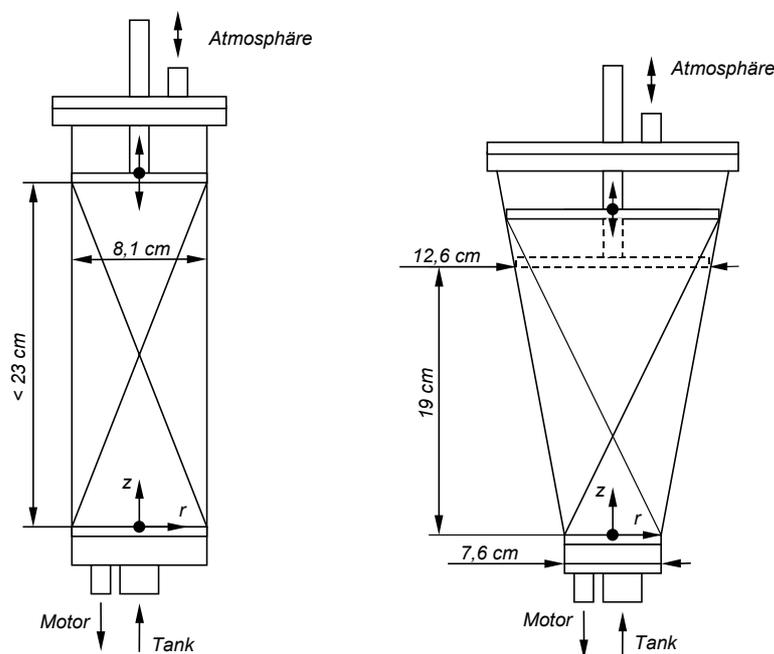


Abb. 4.30: Abmessungen des zylindrischen und des konischen Adsorbers mit Angabe der Koordinatensysteme für die Konzentrations- und Temperaturmessstellen

Die Abb. 4.30 zeigt die Anschlüsse der Adsorber mit ihren symbolisierten Aktivkohleschüttungen und dem Koordinatensystem z und r , mit dem die Positionen der Messstellen identifiziert werden. Es können verschieden hohe Füllstände realisiert werden. Nach unten und oben wird die Schüttung durch Vliese und Siebböden begrenzt. Die Aktivkohlepartikel können sich in die Vliese eindrücken, so dass der Hohlraumanteil der unendlich ausgedehnten Schüttung $\varepsilon_{L,\infty}$ bereits in direkter Einlauf- bzw. Auslaufnähe vorliegt. In einem Beitrag von DASZKOWSKI und EIGENBERGER wird im Gegensatz zu der hier getroffenen Annahme ein Fall betrachtet, bei dem auch im Ein- bzw. Auslaufbereich eine Hohlraumverteilung vorgegeben wird [DASZ-90]. Die oberen Siebböden sind axial verschiebbar und werden von Stempeln gehalten. Entsprechend der realen Anwendung sind die Gasanschlüsse an den Behältern mit „Tank, Motor und Atmosphäre“ bezeichnet. Über den Anschluss „Tank“ erfolgt die Zuleitung des kohlenwasserstoffhaltigen Gases im Adsorptionszyklus. Dabei ist der Weg zum „Motor“ per Magnetventil versperrt. Die Gasströme werden per Massenflussregler eingestellt, die über Druckgasflaschen versorgt werden. Das Reingas verlässt den Adsorber über den Anschluss „Atmosphäre“. Im Desorptionszyklus

wird der Behälter von oben nach unten durchströmt, also entgegengesetzt der Strömung während der Adsorption. Als treibende Kraft wird hierfür mittels Saugstrahlpumpe ein Unterdruck am Anschluss „Motor“ angelegt. Über den Anschluss „Atmosphäre“ wird dadurch trockene Luft angesaugt, die aus dem Druckluftnetz entspannt vorgelegt wird. Zur Regelung der Saugstrahlpumpe wird der Istwert ausgewertet, der per Massenflussmessung am Lufteintritt des Adsorbers gemessen wird.

4.5.2 Messungen mit zylindrischem Adsorber

4.5.2.1 Variation des Spülvolumens

Bevor in den nachfolgenden Abschnitten die gemessenen Temperatur- und Konzentrationsverläufe analysiert werden, erfolgt hier zunächst die Darstellung eines grundsätzlichen Effekts. Wie eingangs in der Motivation zu dieser Arbeit erwähnt, werden die Aktivkohlebehälter während der Fahrt regeneriert, wenn bestimmte Betriebsbedingungen vorliegen. Je nach Fahrzyklus können die Zeitspannen der Regeneration stark differieren. Dieser Sachverhalt wurde bei Messungen mit Butan an den Aktivkohlesorten Mead Westvaco BAX 1500 und NORIT CNR 115 nachgestellt, indem sie mit unterschiedlich großen Spülvolumina desorbiert wurden. Der Luftvolumenstrom zur Desorption betrug bei allen Versuchen $22,4 \text{ l/min}$. Dies ist der Standardwert bei der Behälterkonditionierung zur Vorbereitung auf Emissionstests. Der zylindrische Adsorber aus Abb. 4.30 wurde mit $1,08 \text{ Liter}$ Aktivkohle befüllt. Die übrigen Versuchsparameter können Tab. 4.16 entnommen werden. Als Abbruchkriterium für die Adsorption ist ein Durchbruch von 2 g angegeben. Als Durchbruchüberwachung dient ein zweiter Aktivkohlebehälter, der auf einer Waage liegt und durch den die austretenden Gase geleitet werden. Das Spülvolumen ist, wie bei der Konditionierung üblich, als Vielfaches des Bettvolumens angegeben.

Tab. 4.16: Parameter der Messungen mit variablem Spülvolumen

Versuchsparameter		
Kohlefüllung		
Aktivkohlevolumen	<i>l</i>	1,08
Schüttungsdurchmesser und Länge	<i>cm · cm</i>	8,1 · 21
Aktivkohlesorten		BAX 1500 und CNR 115
Adsorption		
Konzentration Butan im Butan-Stickstoff-Gemisch	<i>ppm</i>	500 000
Butanmassenstrom	<i>g/h</i>	40
Abbruchkriterium für Adsorption		Adsorption bis zum Durchbruch von 2 g Butan
Desorption		
Luftvolumenstrom (trockene Druckluft)	<i>l/min</i>	22,4
Spülvolumen in Bettvolumen	-	300, 500 und 1000

Die Abb. 4.31 dokumentiert Messungen mit drei unterschiedlichen Spülvolumina. Auf der Abszisse ist das Volumen aufgetragen, mit dem ein beladener Aktivkohlebehälter desorbiert wurde. Die Ordinate zeigt die Butanmasse an, die beim daran anschließenden Adsorptionszyklus aufgenommen wurde.

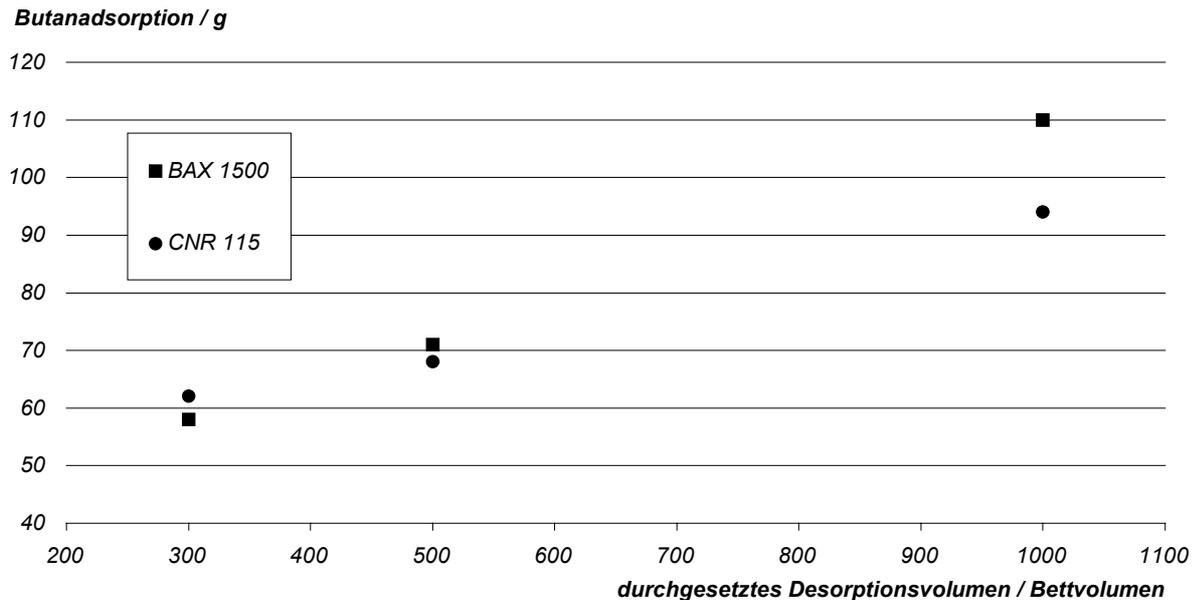


Abb. 4.31: Butanadsorption als Funktion des Spülvolumens bei der zuvor durchgeführten Desorption

Als Basis des Vergleichs dient die Butanarbeitskapazität (BWC) nach ASTM 5228 (Tab. 4.4), die allerdings, im Gegensatz zum hier dokumentierten Versuch, durch Adsorption von reinem Butan bestimmt wird (BWC: BAX 1500 15,3 g/100ml und CNR 115 11,7 g/100ml). Mit dem Wert der CNR 115 als Basis besitzt die BAX 1500 also eine um rund 30 % höhere BWC. Wie in Abb. 4.31 zu sehen, schmilzt der Vorteil der BAX 1500 unter den Bedingungen der Behälterkonditionierung auf 17 % zusammen, wenn mit 1000 Bettvolumen gespült wird. Zum Vergleich: entsprechend ASTM 5228 wird mit 718 Bettvolumen gespült. Bei einer kurzen Spülung mit nur 300 Bettvolumen zeigt gar die CNR 115 das bessere Ergebnis. Diese Umkehrung der Verhältnisse ist mit dem Porensystem der Kohlesorten leicht erklärbar. Der aus der Quecksilberintrusion ermittelte mittlere Porenradius beträgt 16 nm für BAX 1500 und 2 454 nm für CNR 115 (Tab. 4.7). Das heißt, der deutlich ausgeprägte Makroporenbereich der CNR 115 ermöglicht gerade bei niedrigem Spülvolumen eine vergleichsweise effektive Regeneration.

4.5.2.2 Butan an BAX 1100

Die in diesem Abschnitt dargestellten Durchbruchversuche unterscheiden sich grundsätzlich dadurch untereinander, dass die einen an vorher unbeladener Aktivkohle und die anderen an konditionierter Aktivkohle durchgeführt wurden. Damit ist es möglich, entsprechende Unterschiede im Adsorptions- und Desorptionsverhalten mittels der Temperaturverläufe in der Aktivkohleschüttung auszuwerten. Die Konditionierung erfolgte in der Weise, dass 15 Zyklen, bestehend aus Adsorptions- und Desorptionsvorgang, durchgeführt wurden. Zur Desorption wurde jeweils mit nur 300 Bettvolumen gespült. Durch diese Prozedur baute der Adsorber eine Restbeladung von 18,3 g auf, bevor die eigentliche Durchbruchmessung erfolgte.

Tab. 4.17: Parameter der Durchbruchmessungen von Butan an BAX 1100 im zylindrischen Adsorber

		Parameter für Abb. 4.32 & Abb. 4.33	Parameter für Abb. 4.34 & Abb. 4.35
Kohlefüllung			
Aktivkohlevolumen	<i>l</i>	1,08	0,5
Schüttungsdurchmesser und Länge	<i>cm · cm</i>	8,1 · 21	8,1 · 9,5
Aktivkohlesorte		BAX 1100	BAX 1100
Adsorption			
Konzentration Butan im Butan-Stickstoff-Gemisch	<i>ppm</i>	500 000	500 000
Butanmassenstrom	<i>g/h</i>	40	40
Abbruchkriterium für Adsorption		Adsorption bis zum Durchbruch von 2 g Butan	-
Desorption			
Luftvolumenstrom (trockene Druckluft) Strömungsrichtung entgegengesetzt der Adsorption	<i>l/min</i>	22,4	22,4
Spülvolumen in Bettvolumen	-	300	-
Anzahl der Adsorptions- und Desorptionszyklen zur Konditionierung	-	15 Zyklen	ohne Konditionierung
Restbeladung mit Butan nach Konditionierung	<i>g</i>	18,3	-

In Abb. 4.32 ist die Adsorption und in Abb. 4.33 die Desorption dargestellt, die im Anschluss an die 15 Konditionierungszyklen mit den Parametern entsprechend Tab. 4.17, dritte Spalte, durchgeführt wurden. Anhand der sieben äquidistant entlang der Mittelachse des Adsorbers angebrachten Temperaturmessstellen ($z = 1$ cm bis $z = 19$ cm) ist gut zu erkennen, wie die Zeitabstände zwischen den Temperaturanstiegen jeweils größer werden. Das heißt, die Wandergeschwindigkeit der Massentransferzone nimmt entlang der z -Achse ab und die Aufnahmekapazität der Aktivkohle zu. Da dieser Trend linear verläuft, resultiert als Ergebnis, dass die Restbeladung, die durch die Konditionierungszyklen aufgebaut wurde, entsprechend linear zum Austritt hin abnimmt. Wenn nach der Desorption ein unvollständig regeneriertes Kohlebett zurück bleibt, so ist die Restbeladung an der Seite des Adsorbers, die im Adsorptionszyklus die Eintrittseite darstellt, am größten. Das entspricht auch der Erwartung, da der Behälter in entgegengesetzter Richtung zur Adsorption desorbiert wird. Darüber hinaus ist zu beobachten, dass die Temperaturspitzen im Adsorptionszyklus in axialer Richtung zum Austritt hin stetig höher werden, was ebenfalls mit der in Richtung Austritt zunehmenden Kapazität und auch mit der beladungsabhängigen spezifischen Adsorptionenthalpie zusammenhängt.

Begünstigt durch den Saugbetrieb bei der Desorption, nimmt die Temperatur spontan entlang des gesamten Aktivkohlebetts ab. Bei etwa -4 °C wird ein Plateau ausgebildet (Abb. 4.33), wie es insbesondere auch von Druckwechseladsorptionsprozessen bekannt ist.

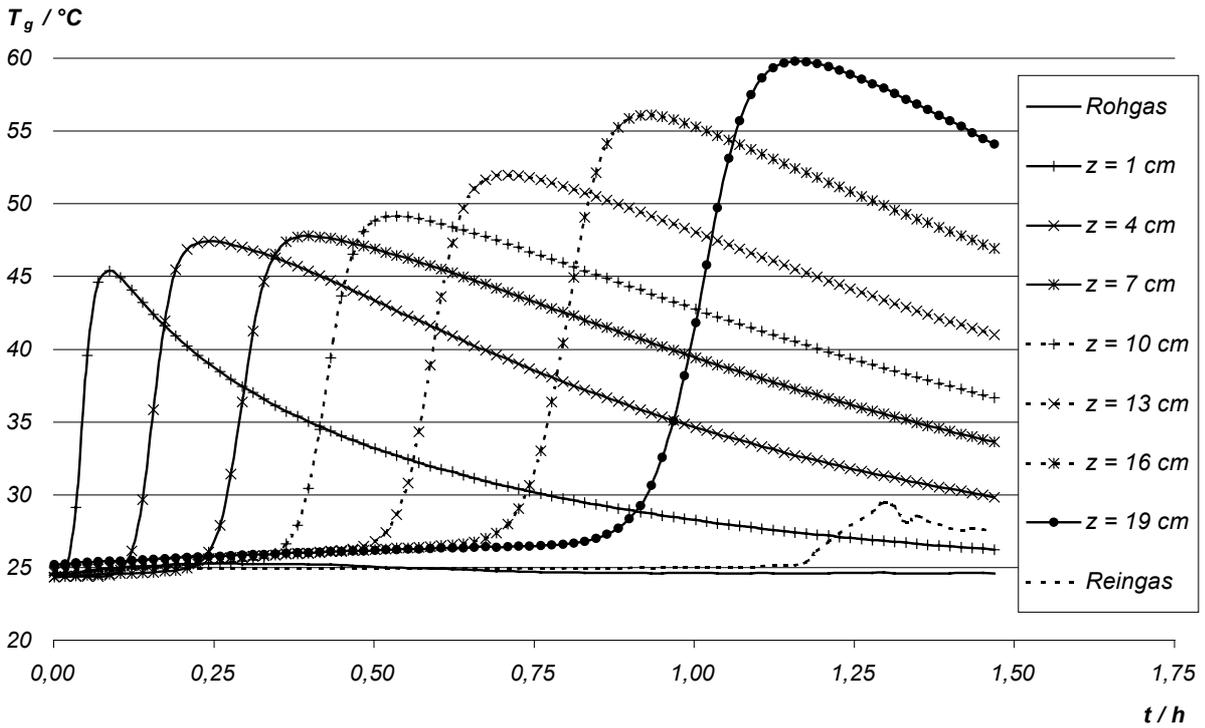


Abb. 4.32: Temperaturverläufe entlang der Mittelachse des zylindrischen Adsorbers bei der Adsorption für den Fall, dass der Adsorber zuvor eine Restbeladung enthält: Butan an BAX 1100

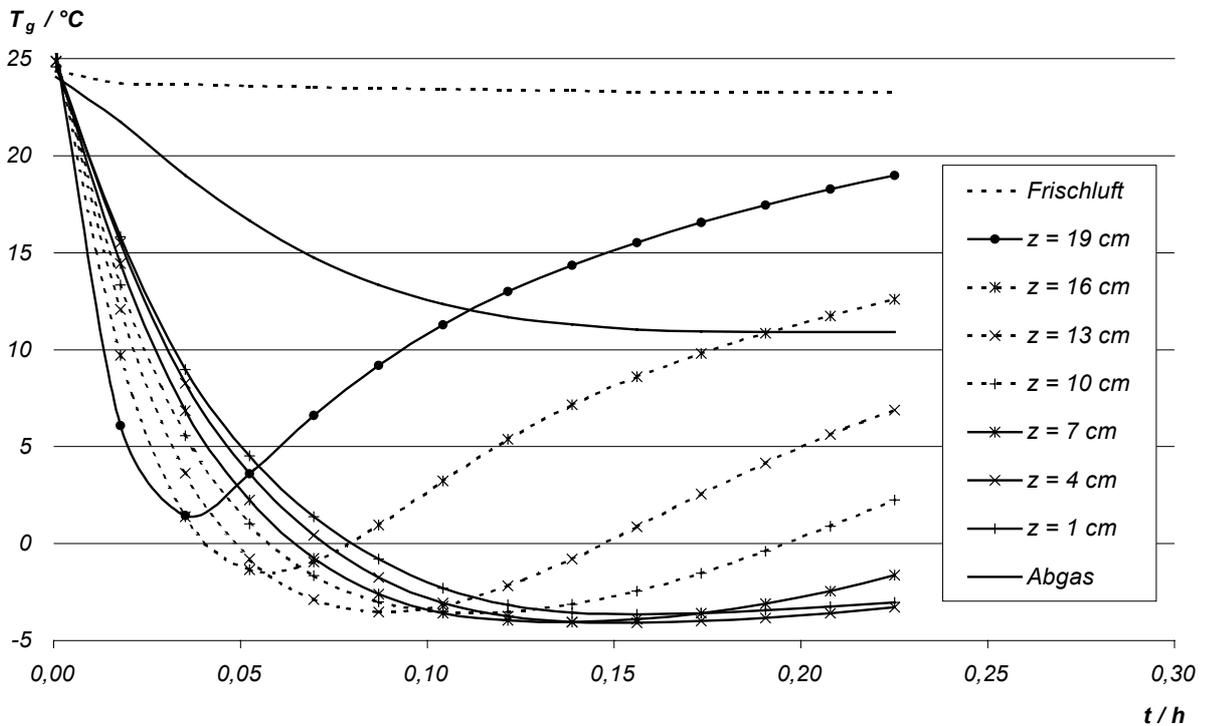


Abb. 4.33: Temperaturverläufe entlang der Mittelachse des zylindrischen Adsorbers bei der Desorption: Strömungsrichtung $z = 19 \text{ cm} \Rightarrow z = 1 \text{ cm}$, Butan an BAX 1100

In Abb. 4.34 sind die Temperaturverläufe bei der Adsorption in einem vorher vollständig regenerierten Aktivkohlebett dargestellt. Darüber hinaus ist der Konzentrationsverlauf im Kern der Schüttung aufgetragen. Es

sind drei wesentliche Unterschiede zu den Ergebnissen mit Vorbeladung aus Abb. 4.33 erkennbar: Die Temperaturmaxima nehmen zum Adsorberaustritt hin ab, das Temperaturniveau ist grundsätzlich höher und die Dispersionseffekte sind größer als beim zuvor dargestellten Versuch. Die ersten beiden Effekte sind mit der Vorbeladung und dem Zusammenhang zwischen Adsorptionsenthalpie und Beladung leicht erklärbar: Bei dem Versuch mit Vorbeladung ist der Betrag der adsorbierten Stoffmenge und entsprechend die freigesetzte Wärmemenge kleiner. Darüber hinaus nimmt die spezifische Adsorptionsenthalpie im hier relevanten Beladungsbereich entsprechend dem Zusammenhang aus Gl. (2.22) mit steigender Beladung ab. Der Dispersionseffekt hat zwei Ursachen. Erstens ist die effektive Wärmeleitung auf dem höheren Temperaturniveau größer, was die Massentransferzone tendenziell verbreitert. Zweitens führen günstige Isothermen ($(d^2X/d(p/p_0))^2 < 0$) zu einem Aufsteilen der Konzentrationsfront, wenn die Adsorption auf einem höheren Konzentrationsniveau stattfindet. Wenn eine Vorbeladung vorliegt, entfällt die Adsorption auf dem niedrigen Konzentrationsniveau und der beschriebene Effekt einer günstigen Isothermenform wird wirksam. Im Umkehrschluss heißt das, wenn keine Vorbeladung vorliegt, wird die Massentransferzone tendenziell verbreitert, da die Adsorption auch auf dem niedrigen Konzentrations- bzw. Beladungsniveau stattfinden muss.

Die radial weiter außen angebrachten Temperaturmessstellen in Abb. 4.34 durchlaufen niedrigere Temperaturmaxima, was von der Wärmeableitung durch die Adsorberwand verursacht wird. Im Unterschied zu Abb. 4.33 fällt die Temperatur in Abb. 4.35 nur bis auf etwa 5°C ab. Dies liegt in erster Linie an der kürzeren Schüttung von $9,5\text{ cm}$ gegenüber 21 cm bei dem Versuch aus Abb. 4.34.

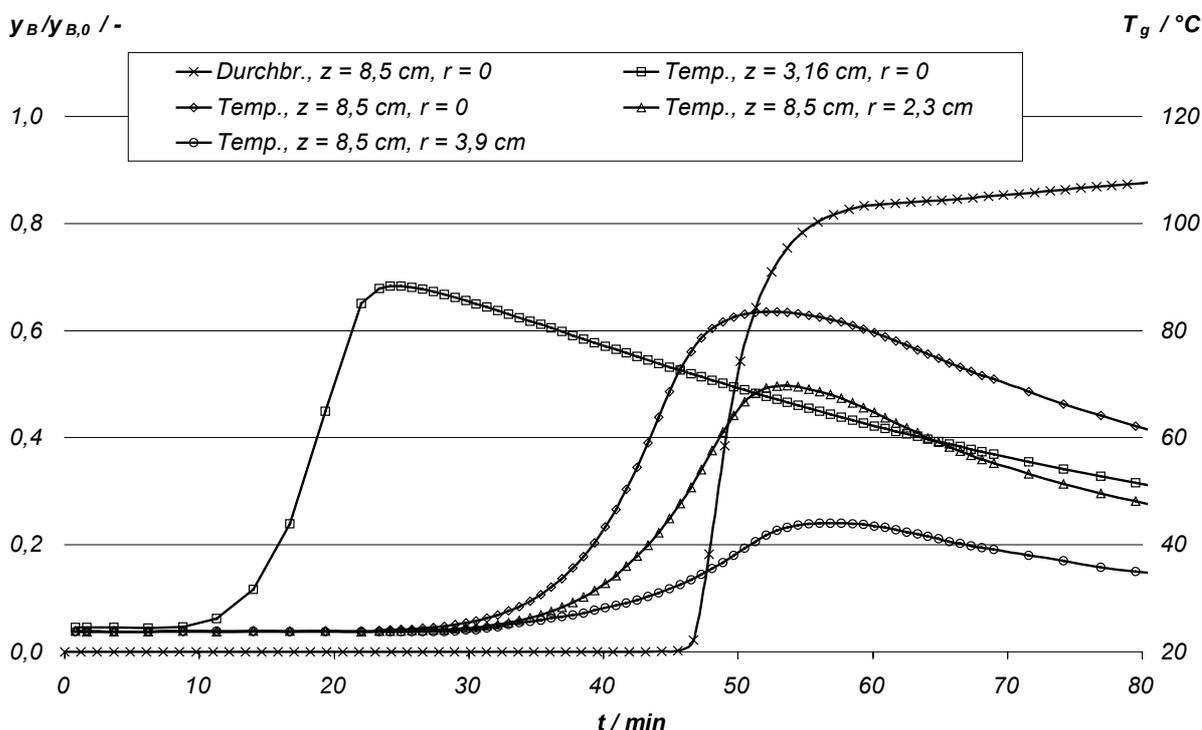


Abb. 4.34: Axiale und radiale Temperaturverläufe sowie der Konzentrationsverlauf im zylindrischen Adsorber bei der Adsorption für den Fall, dass der Adsorber vorher vollständig regeneriert wurde:
Butan an BAX 1100

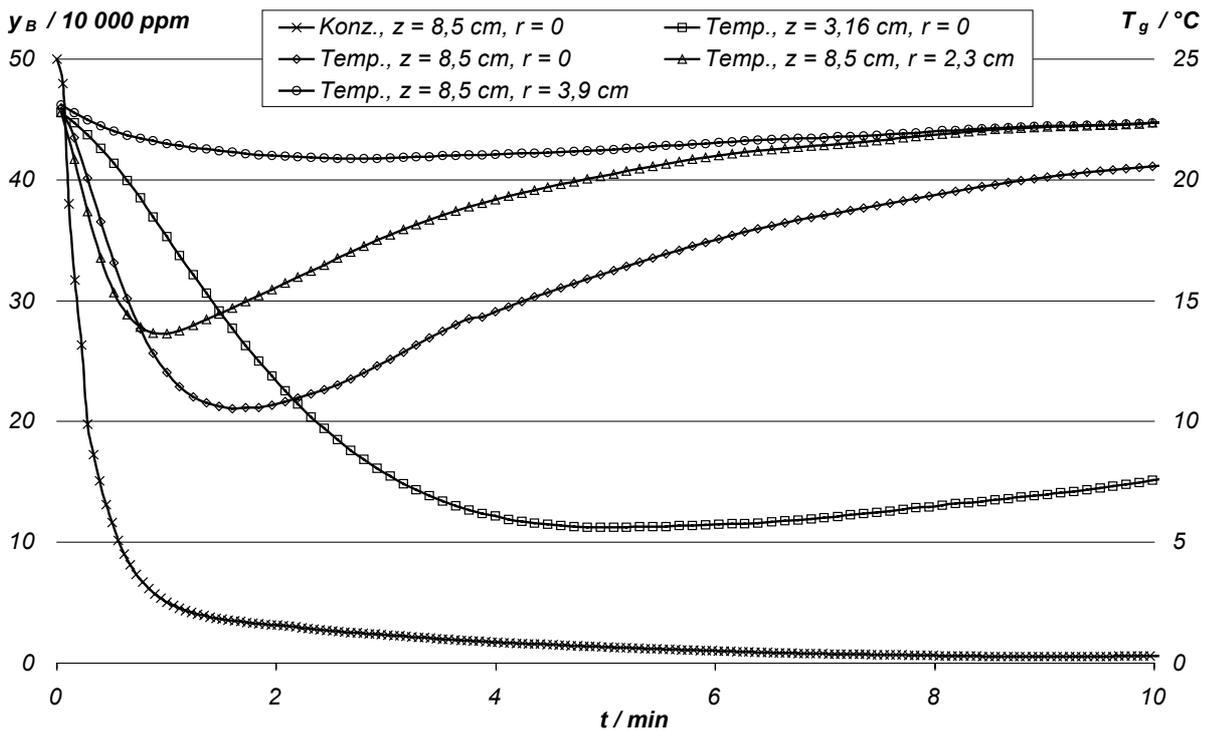


Abb. 4.35: Axiale und radiale Temperaturverläufe, sowie der Konzentrationsverlauf im zylindrischen Adsorber bei der Desorption: Strömungsrichtung $z = 8,5 \text{ cm} \Rightarrow z = 3,16 \text{ cm}$, Butan an BAX 1100

4.5.3 Messungen mit konischem Adsorber

Günstige Isothermen, zu denen Isothermen vom Typ I gehören, führen dazu, dass die Adsorptionsfront im Verlauf der Adsorption entlang der axialen Koordinate immer steiler wird. Dem entgegen wirkt die Verbreiterung der Massentransferzone durch Dispersionseffekte. Diese Ergebnisse wurden in zylindrischen Adsorbieren mehrfach bestätigt [LING-96]. Aus den Konzentrationsverläufen als Funktion der Zeit für einen bestimmten Ort im Adsorber ist die Wandergeschwindigkeit der Konzentrationsfront bestimmbar. Dazu wird aus jedem Konzentrationsverlauf die Zeit abgelesen, die bis zum Erreichen einer bestimmten gewählten Konzentration verstreicht. Mit diesen Zeiten und den zugehörigen Höhen der Messebenen werden Orts-Zeit-Kurven erstellt. Die Steigungen der Kurven sind ein Maß für die Wandergeschwindigkeiten der Konzentrationsfronten. Ein Constant Pattern liegt dann vor, wenn die Steigungen verschiedener Kurven konstant und gleich sind. Die Konzentrationsfronten migrieren also mit der gleichen Geschwindigkeit durch die Schüttung und ändern ihre Abstände zueinander nicht. Solche Auswertungen erfolgen zumeist entlang der Mittelachse eines zylindrischen Adsorbers. Weitergehende Untersuchungen zeigen aber auch, dass entlang der radialen Koordinate unterschiedliche Constant Pattern Profile auftreten können. Dies ist möglich, wenn beispielsweise ein radiales Profil der axialen Strömungsgeschwindigkeit vorliegt. Das Vorhandensein eines solchen räumlichen Constant Pattern wurde von RUDISILL und LE VAN theoretisch nachgewiesen [RUDI-91]. Allerdings beschränken sich die Autoren auf eine isotherme Betrachtungsweise. In der Arbeit von LINGG werden experimentelle Ergebnisse präsentiert, die das Vorhandensein unterschiedlicher Constant Pattern Profile im Rand- und Kernbereich eines Adsorbers mit anisothermer Adsorption bestätigen [LING-96].

In der vorliegenden Arbeit werden nun erstmals die Vorgänge in einem konischen Adsorber experimentell untersucht. Im Konus ist zusätzlich zu den genannten Einflüssen noch zu beachten, dass die Strömungsgeschwindigkeit entlang der axialen Koordinate abnimmt, wenn der Querschnitt des Behälters größer wird. Wie an

den Temperaturverläufen entlang der Mittelachse ($r = 0$) in Abb. 4.36 zu erkennen ist, wird kein Constant Pattern ausgebildet. Folgende Effekte sind zu beachten: Da die Temperatur im Randbereich niedriger ist, wird die Adsorption dort begünstigt. Konsequenterweise erfolgt der Durchbruch im Randbereich später als im Bereich der Mittelachse. Durch die radiale Hohlraumverteilung der Partikelschüttung kommt es im Randbereich zu größeren Strömungsgeschwindigkeiten als im Kernbereich. Diese wirken dem vorgenannten Temperatureinfluss entgegen, das heißt sie begünstigen eine vorseilende Durchbruchkurve im Randbereich. Der Durchbruch erfolgt aber dennoch im Kernbereich zuerst. Demnach überwiegt der Temperatureinfluss den Einfluss der Geschwindigkeitsüberhöhung am Rand. Die Versuchsparameter können Tab. 4.18 entnommen werden.

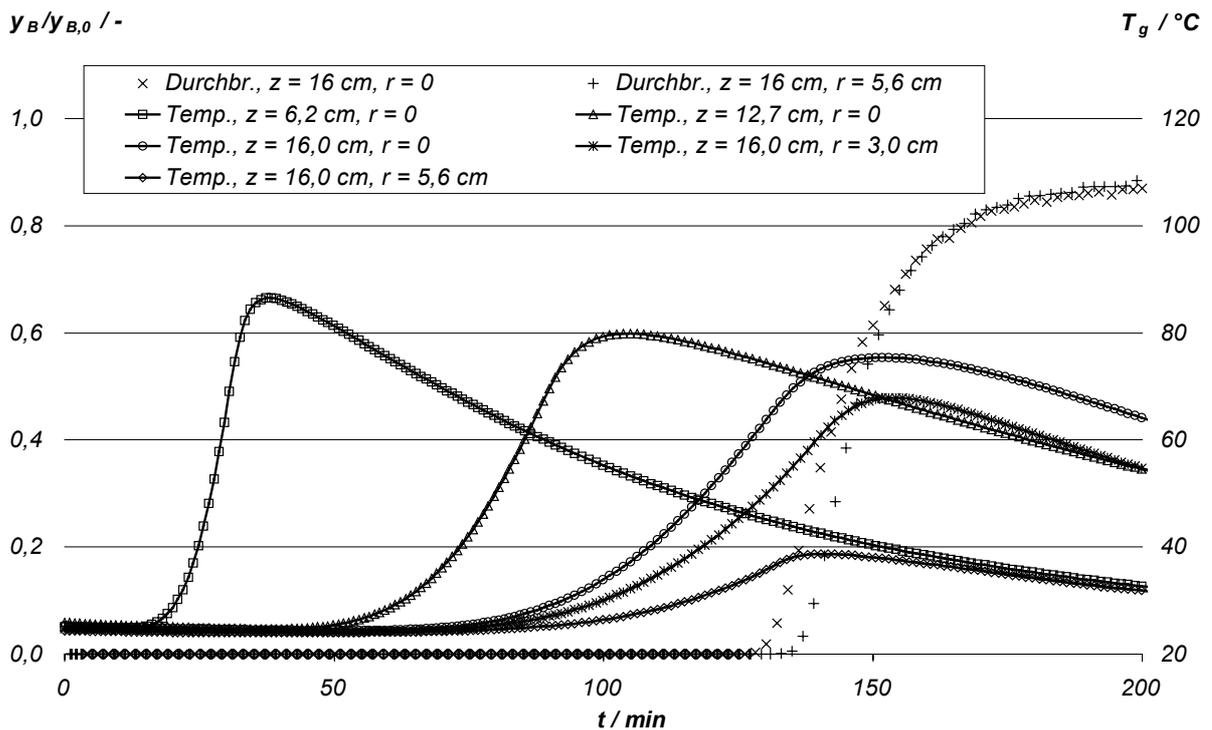


Abb. 4.36: Axiale und radiale Temperaturverläufe sowie der Konzentrationsverlauf im konischen Adsorber bei der Adsorption für den Fall, dass der Adsorber vorher vollständig regeneriert wurde: Butan an BAX 1100

Tab. 4.18: Parameter der Durchbruchmessung von Butan an BAX 1100 im konischen Adsorber

		Parameter für Abb. 5.47
Kohlefüllung		
Aktivkohlevolumen	l	1,56
Schüttungsradius am Eintritt, am Austritt und Länge der Schüttung	cm	3,8 cm, 6,31 cm, 19 cm
Aktivkohlesorte		BAX 1100
Adsorption		
Konzentration Butan im Butan-Stickstoff-Gemisch	ppm	500 000
Butanmassenstrom	g/h	40
Desorption		
		keine
Konditionierung		
		vollständig regenerierte Kohle

4.5.4 Güte der Daten

Anhand von Wiederholungsmessungen konnte die Reproduzierbarkeit der Messergebnisse nachgewiesen werden. Die Abb. 4.37 zeigt die Temperaturverläufe in der Aktivkohleschüttung entlang der Mittelachse und die Werte für Roh- und Reingas. Es handelt sich um die Adsorption von Butan an Mead Westvaco BAX 1100 (500 000 ppm Butan im Butan-Stickstoff-Gemisch). Zum einen ist nur eine geringe Zeitdifferenz zwischen den steilen Temperaturanstiegen an einer Messstelle in der Schüttung zu beobachten. Dies ist ein Nachweis für reproduzierbare Einstellungen der Massflowcontroller für Butan und Stickstoff. Zum anderen sind die maximalen Temperaturen jeweils gleich hoch.

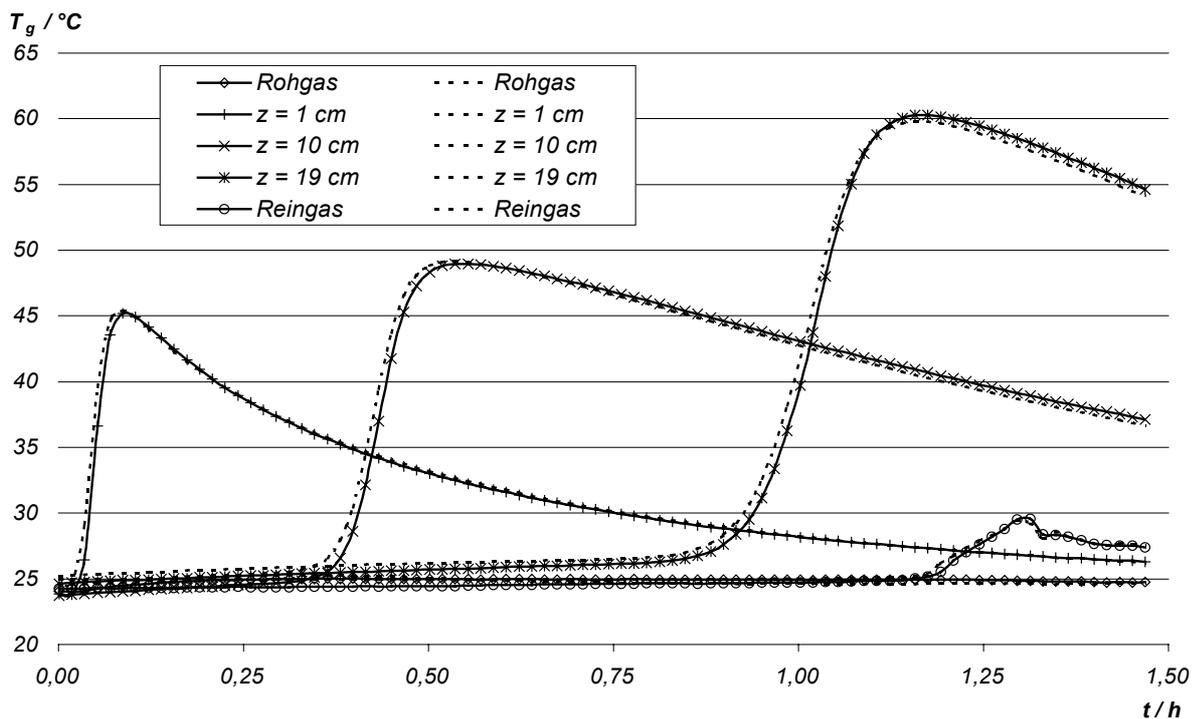


Abb. 4.37: Temperaturverläufe entlang der Mittelachse des zylindrischen Adsorbers, sowie im Roh- und Reingas bei der Adsorption von Butan an BAX 1100 im technischen Maßstab (Butanmassenstrom 40 g/h, 500 000 ppm im Butan-Stickstoff-Gemisch)

4.6 Zusammenfassung der Erkenntnisse und Diskussion des experimentellen Teils

Im experimentellen Teil der Arbeit wird zunächst eine ausführliche Analyse der chemischen, physikalischen und mechanischen Eigenschaften der Adsorbentien präsentiert. Es wurden mit Westvaco BAX 1100, BAX 1500 und NORIT CNR 115 drei Produkte ausgewählt, die seit Jahren in Pkw-Aktivkohlebehältern eingesetzt werden. Neben Daten, die sonst auch aus Datenblättern hervorgehen, werden Ergebnisse vorgestellt, die für diese Aktivkohlesorten bisher nicht in der Literatur verfügbar sind. Dazu gehören beispielsweise die Druckverlustkurven und die durchgängige Analyse der Porensysteme. Die Porenanalyse erfolgte mittels Pyknometrie, Adsorption von Stickstoff bei 77 K und durch Quecksilberintrusion, so dass Porenradienverteilungen über den gesamten Porenbereich, bestehend aus Mikro-, Meso- und Makroporen, zur Verfügung gestellt werden können. Durch die Kenntnis der Porenstruktur können Zusammenhänge im Adsorptionsverhalten geklärt werden. So sind die Durchbruchkurven unter Verwendung der Sorte CNR 115 beispielsweise besonders steil, weil diese Kohle aufgrund ihres ausgeprägten Makroporenbereichs einen niedrigeren Stofftransportwiderstand aufweist als die

Vergleichskohlen.

Weiterhin konnte im experimentellen Teil die für Simulationsrechnungen unverzichtbare breite Grundlage von Adsorptionsgleichgewichten, die aus der Literatur nicht verfügbar ist, durch eigene Messungen gelegt werden. Für die Messung von Einkomponentengleichgewichten wurde das volumengravimetrische Messprinzip ausgewählt, da es die hier gestellten Anforderungen am besten erfüllt. Die Hauptanforderung bestand darin, Adsorptionsgleichgewichte gasförmiger und bei Umgebungsbedingungen flüssiger Adsorptive messen zu können. Einzelne Gleichgewichtsmessungen und die Auswertung der temperatur- und beladungsabhängigen Adsorptionenthalpie werden mit Referenzdaten verglichen. Die erkennbaren Abweichungen sind auf Chargenschwankungen zurückzuführen. Die eigenen Messungen mit der volumengravimetrischen Apparatur werden durch einzelne Gleichgewichte, die nach dem Durchströmungsprinzip gemessen wurden, abgesichert. Die Auswertung der gemessenen Einkomponentengleichgewichte zeigt, dass mit den Gleichungen nach BET und LANGMUIR-FREUNDLICH gute Anpassungen möglich sind. Die LANGMUIR-Isotherme wird benutzt, um die Gleichgewichte des ternären Gemischs von Butan, Toluol und Isooctan an BAX 1100 auszuwerten. Dabei wird das dominierende Adsorptionsverhalten von Toluol nachgewiesen.

Im dritten Abschnitt des experimentellen Teils wird die Datengrundlage für die Modellvalidierung gelegt. Hierfür wurden Durchbruchversuche im Labormaßstab und im technischen Maßstab durchgeführt. Die Durchbruchkurven zeigen grundsätzlich den für günstige Isothermen typischen steilen Anstieg im unteren Konzentrationsbereich. Der obere Bereich der Durchbruchkurve verläuft zunehmend flacher. Wenn das Temperaturmaximum überschritten ist, kann aufgrund der sinkenden Temperatur noch eine höhere Gleichgewichtsbeladung erzielt werden, und der Gasphase wird noch Adsorptiv entzogen. Bei Messungen im U-Rohr-Adsorber zeigt sich, dass zum Beispiel Toluol an CNR 115 eine kürzere Durchbruchzeit aufweist als an BAX 1100. Unter Verwendung von Butan ist die Reihenfolge umgekehrt. Dieser Effekt kann durch Schnittpunkte der Isothermenverläufe dieser beiden Kohlen begründet werden. Mit solchen Informationen ist es möglich, das Emissionsverhalten von Mehrkammerbehältern zu verbessern, indem unterschiedlich optimierte Kohlesorten in den einzelnen Kammern eingesetzt werden.

Bei Messungen am zylindrischen Adsorber unter Variation des Spülvolumens wird nachgewiesen, dass der deutlich ausgeprägtere Makroporenbereich der CNR 115 gegenüber der BAX 1500 eine vergleichsweise effektive Regeneration gerade mit niedrigem Spülvolumen erlaubt. Des Weiteren kann der Einfluss einer unvollständig regenerierten Aktivkohle auf das Verhalten bei der darauffolgenden Adsorption aufgezeigt werden. Entsprechend der Verteilung der Restbeladung kommt es zu einer Veränderung der Wandergeschwindigkeit der Massentransferzone entlang der z-Achse.

In der vorliegenden Arbeit werden erstmals Adsorptionsvorgänge in einem konischen Adsorber experimentell untersucht. Es wird festgestellt, dass sich unter den gewählten Versuchsbedingungen kein Constant Pattern ausbildet. Des Weiteren ist zu beobachten, dass der Durchbruch im Kern der Schüttung früher erfolgt als in Wandnähe. Dieser Effekt kann mit der aufgrund der niedrigeren Temperatur in Wandnähe begünstigten Adsorption begründet werden. Das entsprechende radiale Temperaturprofil wird ebenfalls durch Messungen nachgewiesen.

5 Implementierung des Modells, Validierung und Parameterstudien

Die experimentellen Ergebnisse der Durchbruchuntersuchungen zeigen deutlich, dass es im Bereich der Massentransferzone zu einem starken Temperaturanstieg kommt, der von der freigesetzten Adsorptionswärme verursacht wird. Durch die Wärmeabgabe über die Adsorberwand entsteht ein radiales Temperaturprofil. Da neben der Gaskonzentration auch die lokal gerade vorliegende Temperatur einen Einfluss auf die lokale Gleichgewichtsbeladung hat, wird auch ein radiales Beladungsprofil ausgebildet. Außerdem entsteht wegen der adsorptionsbedingten Abnahme der Strömungsgeschwindigkeit und wegen der radialen Hohlraumverteilung eine entsprechend ortsveränderliche Geschwindigkeitsverteilung. Dieses komplexe Verhalten kann nicht mit den sonst üblichen eindimensionalen Plug-Flow-Modellen beschrieben werden, sondern es ist notwendig, die Lösungsvariablen als axial und radial veränderliche Größen mittels zweidimensionaler Modellgleichungen zu berechnen. Dabei sind die Stoff- und Energiegleichungen gekoppelt zu lösen, um auch die Temperaturabhängigkeit der Adsorption, die Wärmefreisetzung durch den Adsorptionsvorgang und die Wärmeableitung über die Adsorberwand zu erfassen. Im weiteren werden Simulationsrechnungen durchgeführt und die berechneten mit den experimentell ermittelten Ergebnissen verglichen. Hierfür kommt das in Kapitel 3 entwickelte Modell zum Einsatz.

5.1 Beschreibung des numerischen Lösungsverfahrens

Zur Lösung des in Kapitel 3 aufgestellten instationären PDAE-Systems wurde die kommerziell verfügbare Software gPROMS der Firma Process Systems Enterprise Ltd., London, eingesetzt. Die darin eingesetzten Lösungsverfahren basieren auf der Arbeit von KEEPING [KEEP-95].

Das bei der Modellbildung aufgestellte Gleichungssystem besteht aus partiellen Differentialgleichungen, gewöhnlichen Differentialgleichungen erster und zweiter Ordnung und algebraischen Gleichungen. Die Umformung der partiellen Differentialgleichungen erfolgt mit Hilfe der Method of Lines. Sie beruht auf der Diskretisierung des örtlichen Differentialquotienten durch eine äquidistante Differenzenapproximation an der Stelle z mit der Ortsschrittweite Δz . Die partiellen Differentialgleichungen werden somit in ein System gewöhnlicher Differentialgleichungen überführt.

Das entstandene Mischsystem aus algebraischen Gleichungen und gewöhnlichen Differentialgleichungen (DAE-System) wird mit der impliziten Runge-Kutta-Methode gelöst. Da der Zeitintegrator implizit ist, muss in jedem Zeitschritt ein nichtlineares Gleichungssystem gelöst werden. Dies geschieht mit dem Newton-Verfahren. Da das Newton-Verfahren ein iteratives Verfahren ist, muss bei seiner Anwendung wiederum pro Iterationsschritt ein lineares Gleichungssystem gelöst werden. Die Matrix, die diesen linearen Systemen zugrunde liegt, ist meist schwach besetzt. Das kommt daher, weil sie die Jacobi-Matrix zu einem diskretisierten PDAE-System ist. Aufgrund der schwachen Besetzung können zur Lösung der linearen Gleichungssysteme spezielle Verfahren zur Anwendung kommen, die die Band- oder Blockstruktur der Matrix ausnutzen [GPRO-02].

5.2 Simulation der eindimensionalen Einkomponentenadsorption

Zur Prüfung der grundsätzlichen Effekte wird hier zunächst die eindimensionale Einkomponentenadsorption betrachtet. Es wurden Simulationsrechnungen für die Adsorption von Butan und Toluol an der Aktivkohlesorte BAX 1100 durchgeführt und die Ergebnisse mit experimentellen Daten verglichen. Als Referenz dienen die Versuche, deren Ergebnisse in Abschnitt 4.4 dokumentiert sind. Wie schon bei der Auswertung der Durchbruchversuche im U-Rohr festgestellt werden konnte, ist die Annahme einer isothermen Adsorption trotz

Thermostatisierung des Adsorbers im Wasserbad nicht gerechtfertigt. Die Temperaturverläufe zeigen eine nennenswerte Temperaturexkursion im Bereich der Massentransferzone. Dieser Tatsache wird Rechnung getragen, indem hier mit einem anisothermen Modell gerechnet wird.

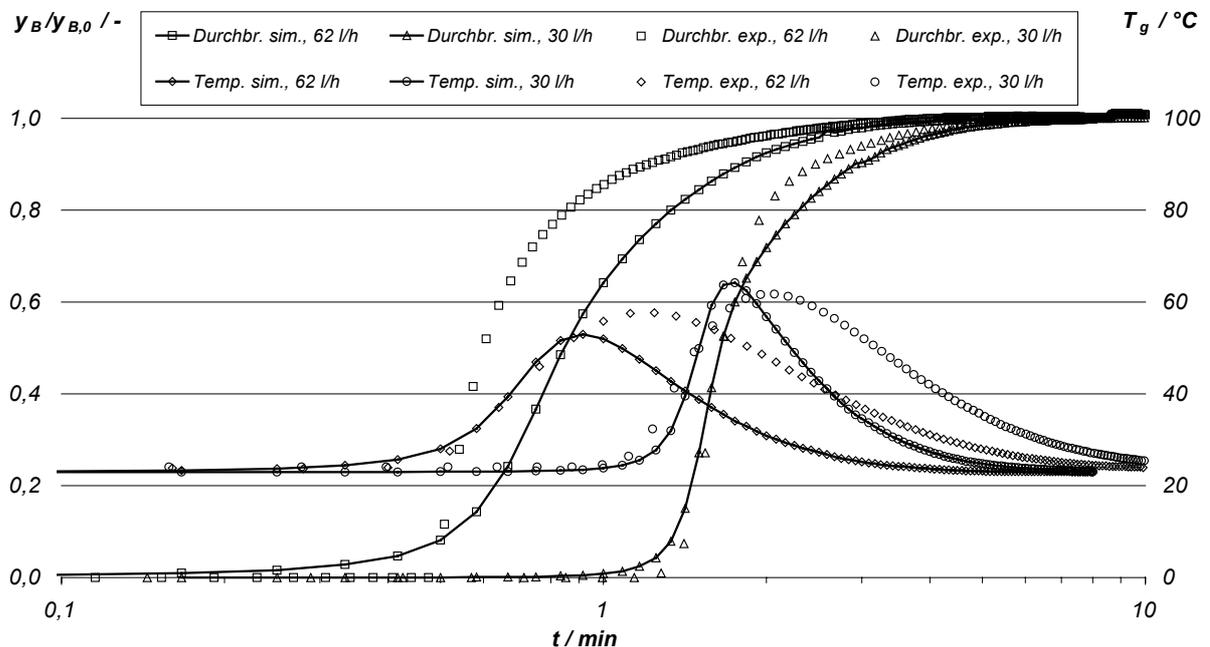


Abb. 5.1: Gegenüberstellung experimenteller und simulierter Temperatur- und Durchbruchverläufe bei der Adsorption von n-Butan an BAX 1100 im U-Rohr bei unterschiedlichen Gesamtvolumenströmen und Konzentrationen (30 l/h mit 537 000 ppm und 62 l/h mit 422 000 ppm)

Die Abb. 5.1 zeigt, dass die Anstiege der simulierten Temperatur- und Durchbruchverläufe jeweils zufriedenstellende Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen besitzen. Im oberen Teil der Durchbruchkurve werden die Konzentrationen jedoch zu niedrig berechnet, was insbesondere bei dem Versuch mit einem Volumenstrom von 62 l/h auffällt. Hiermit geht einher, dass die Temperaturverläufe nach Erreichen der Maxima zu rasch wieder absinken. Dies ist mit dem Zusammenhang zwischen Temperatur und Gleichgewichtsbeladung leicht erklärbar: Im Bereich rechts der Temperaturmaxima bzw. oberhalb der Wendepunkte der Durchbruchkurven wird die Adsorption durch die fallende Temperatur begünstigt. Der Gasphase kann also noch Adsorptiv entzogen werden und die Durchbruchkurve nimmt einen flacheren Verlauf.

Bei dem Versuch mit Toluol (Abb. 5.2), bei dem die Eintrittskonzentration deutlich niedriger war als bei den Versuchen mit Butan, werden sowohl die Durchbruchzeit als auch die Kurvenverläufe zufriedenstellend durch die Simulation bestätigt. Die Modellschwäche in Bezug auf einen zu schmalen Temperaturverlauf, wie er in Abb. 5.1 beobachtet werden kann, wird hier nicht wirksam, da insgesamt eine geringere Wärmeentwicklung auftritt.

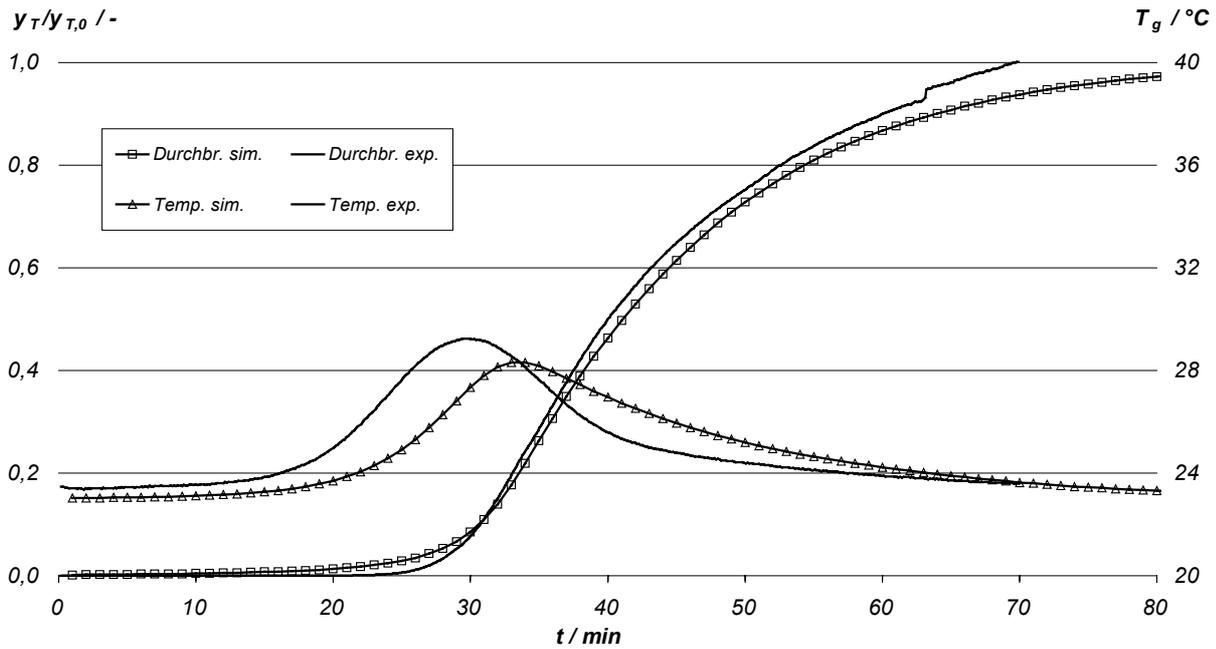


Abb. 5.2: Gegenüberstellung experimenteller und simulierter Temperatur- und Durchbruchverläufe bei der Adsorption von Toluol an BAX 1100 im U-Rohr (40 l/h Stickstoffstrom mit 29 000 ppm Toluol im Toluol-Stickstoff-Gemisch)

5.3 Simulation der zweidimensionalen Einkomponentenadsorption

Im vorherigen Abschnitt wird bereits die Modellschwäche beschrieben, die sich durch zu schmale Temperaturverläufe äußert. Bei weitergehenden Simulationsrechnungen mit dem zweidimensionalen Modell konnte dieser Effekt bestätigt werden. Die Temperaturverläufe sind weiterhin zu schmal und die Temperaturmaxima werden zu hoch berechnet. Um diese Schwäche abzustellen, wird nun nach dem Ansatz von ZEHNER und SCHLÜNDER [ZEHN-70] die Wärmestrahlung der Partikel in die Berechnung der effektiven Wärmeleitkoeffizienten einbezogen (Gl. (3.82)). Als Grundlage des Vergleichs zwischen Simulation und experimentellen Ergebnissen dient hier der Versuch, der in Tab. 4.17, vierte Spalte, dokumentiert ist. Wie in Abb. 5.3 zu erkennen, wirkt sich diese Präzisierung des Modells positiv auf die Qualität der Übereinstimmung zwischen simulierten und experimentell ermittelten Temperaturverläufen aus. Die berechnete Durchbruchzeit ist praktisch identisch mit der experimentell ermittelten.

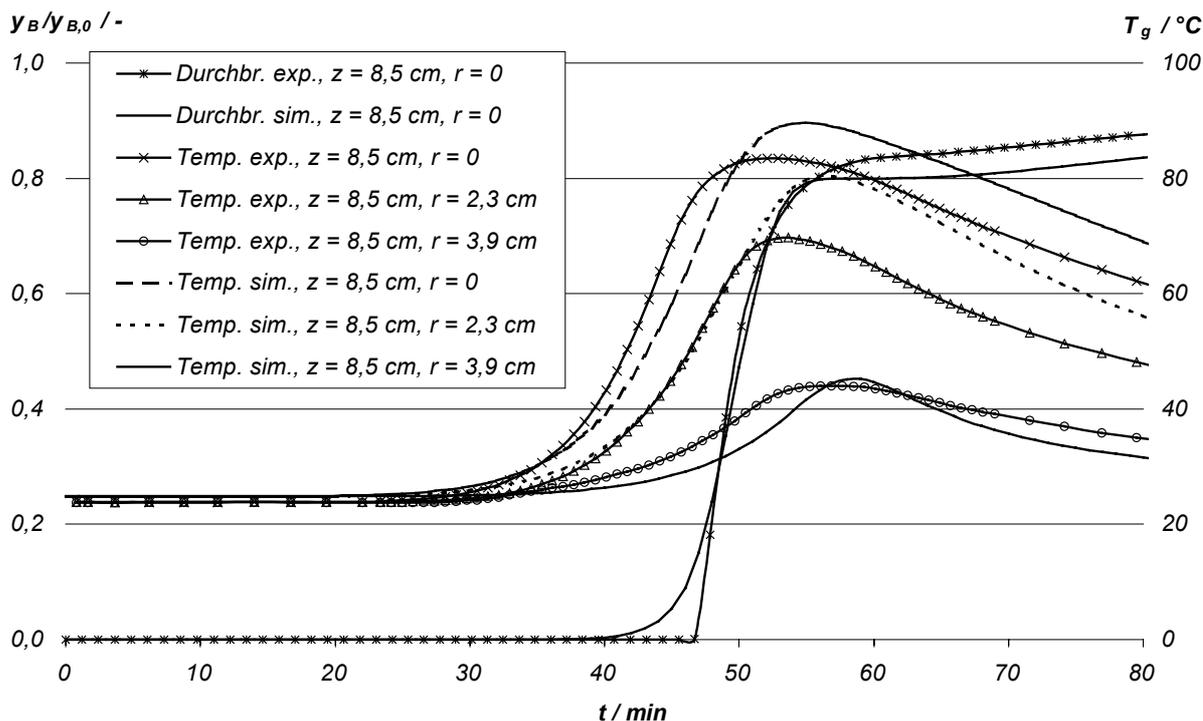


Abb. 5.3: Gegenüberstellung experimenteller und simulierter Temperatur- und Durchbruchverläufe bei der Adsorption von Butan im zylindrischen Adsorber mit BAX 1100: 40 g/h Butan mit 500 000 ppm im Butan-Stickstoff-Gemisch, Verläufe für verschiedene Positionen entlang der radialen Koordinate

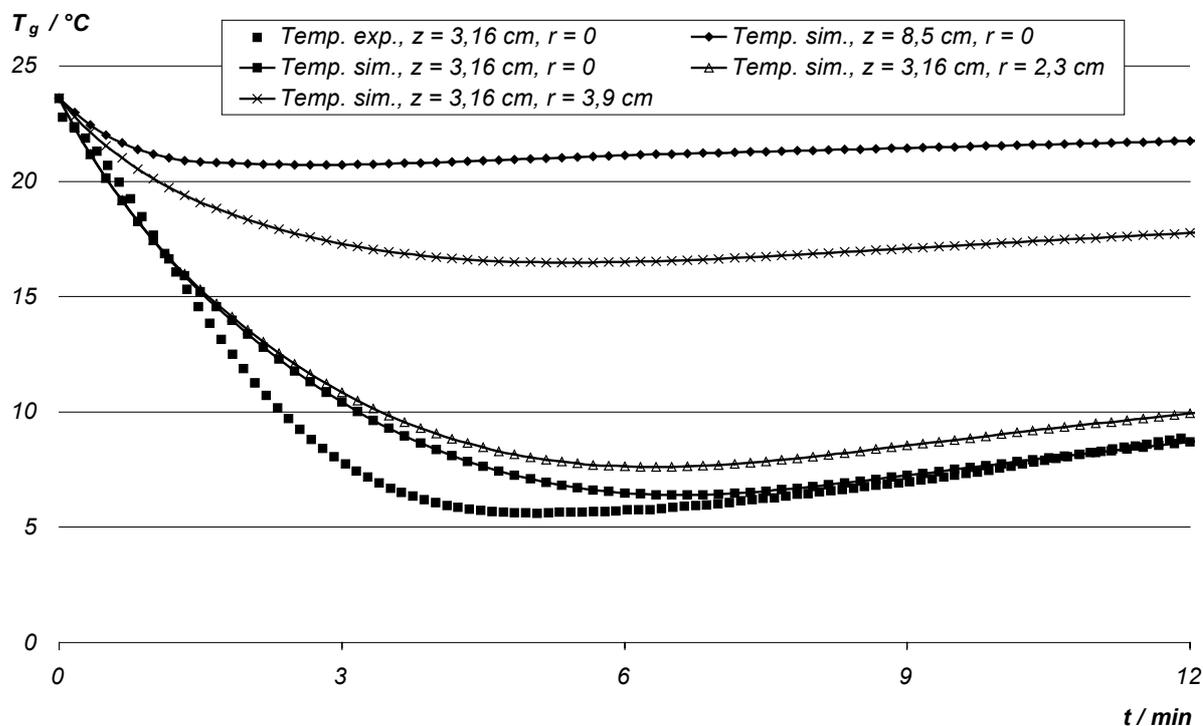


Abb. 5.4: Gegenüberstellung experimenteller und simulierter Temperaturverläufe bei der Desorption von Butan an BAX 1100 im zylindrischen Adsorber (22,4 l/min Spülluftvolumenstrom): Verläufe für verschiedene Positionen entlang der axialen und radialen Koordinate im technischen Adsorber, Strömung bei der Desorption in negative z-Richtung

In Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen nimmt die Temperatur im Desorptionszyklus spontan im gesamten Gebiet ab. Bei der Interpretation von Abb. 5.4 muss beachtet werden, dass die Strömung in negative z -Richtung verläuft. Das heißt, bei der in diesem Versuch verwendeten Schüttungslänge von $9,5\text{ cm}$ befindet sich die Messstelle $z = 8,5\text{ cm}$ nahe der Frischluftzufuhr und die Strömung verläuft in Richtung der Messstelle $z = 3,16\text{ cm}$. Aus diesem Grund ist die axiale Koordinate in Abb. 5.5 auch mit $(0,095 - z)$ in Meter beschriftet. Diese Abbildung zeigt auch, dass die Randbedingung $T_g(0,095 - z = 0) = T_{g, \text{ein}}$ im Eintrittsquerschnitt erfüllt wird, bevor die Gastemperatur im Berechnungsgebiet steil abfällt. In Wandnähe wird die Desorption begünstigt, da Wärmezufuhr durch die Wand erfolgt und somit ein radiales Temperaturprofil ausgebildet wird.

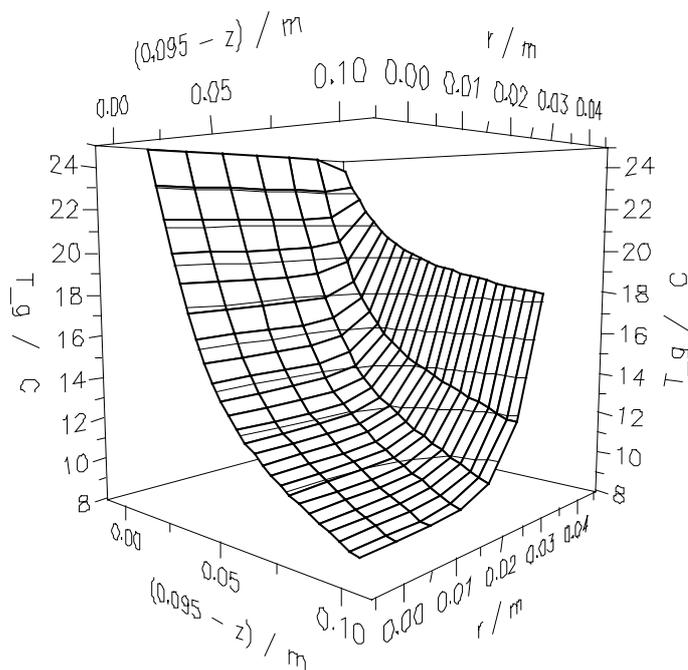


Abb. 5.5: Axialer und radialer Temperaturverlauf bei der Desorption von Butan an BAX 1100 im zylindrischen Adsorber ($22,4\text{ l/min}$ Spülluftvolumenstrom): Momentaufnahme nach einer Desorptionszeit von 3 Minuten, Strömung bei der Desorption in negative z -Richtung

Nach dem Vergleich von simulierten mit experimentell ermittelten Temperatur- und Konzentrationsverläufen erfolgt nun eine Bewertung der strömungstechnischen Situation. Als experimentelle Referenzen dienen hier die Druckverlustmessungen aus Abschnitt 4.2.2.2. In der realen Anwendung von Pkw-Aktivkohlebehältern treten sehr unterschiedliche Strömungsgeschwindigkeiten bei der Adsorption auf. Während die Konditionierung der Behälter mit 40 g/h Butan erfolgt, werden beim Betankungsversuch bis zu $3\ 000\text{ g/h}$ Butan in den Behälter geleitet. Bei beiden Szenarien beträgt die Konzentration $500\ 000\text{ ppm}$ Butan im Butan-Stickstoff-Gemisch. Für den hier betrachteten zylindrischen Adsorber mit $8,1\text{ cm}$ Durchmesser resultieren aus den vorgenannten Massenströmen korrespondierende lineare Anströmgeschwindigkeiten von $0,0018\text{ m/s}$ bzw. $0,135\text{ m/s}$. Der letztgenannte Wert stellt eine Anströmgeschwindigkeit dar, wie sie in vielen anderen verfahrenstechnischen Anwendungen von Festbettadsorbentien ebenfalls vorliegt. Jedoch der Wert bei der Konditionierung von $0,0018\text{ m/s}$ liegt deutlich niedriger. Entsprechend stellen sich bei der Durchströmung gravierend unterschiedliche Druckverluste ein. In Abb. 5.6 wird die Situation anhand des Vergleichs von simulierten mit experimentell ermittelten Druckverlusten deutlich. Anhand der Druckverlustkurve für das Butan-Stickstoff-Gemisch auf der logarithmisch skalierten

Abszisse ist gut zu erkennen, in welchem breitem Strömungsbereich Pkw-Aktivkohlebehälter betrieben werden. Zum Vergleich ist ein simulierter Wert für Luft eingetragen, damit die Vergleichbarkeit mit den experimentellen Werten gegeben ist. Diese wurden entsprechend der Messmethode nach CEFIC ermittelt [CEFI 15].

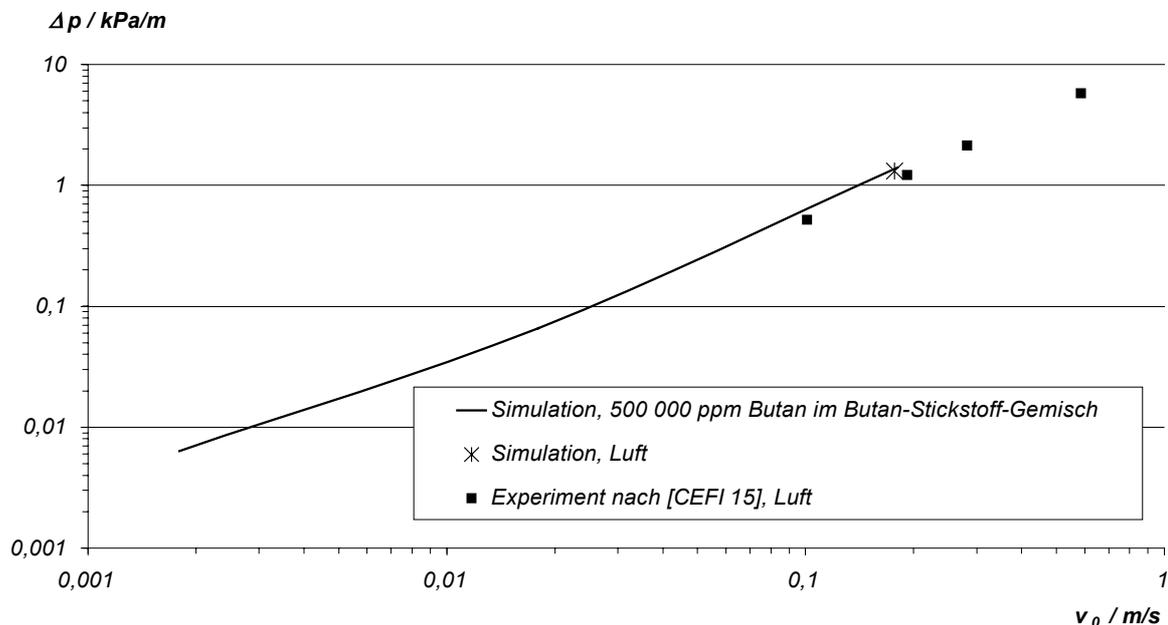


Abb. 5.6: Gegenüberstellung simulierter und experimentell ermittelter Druckverluste als Funktion der linearen Anströmgeschwindigkeit

5.4 Validierung des zweidimensionalen Adsorbermodells

In den vorigen beiden Abschnitten wurde eine Modellanalyse anhand des Vergleichs von Simulationsrechnungen mit experimentellen Ergebnissen in zylindrischen Adsorbern durchgeführt. Es wurde beispielsweise erkannt, dass die Wärmestrahlung der Partikel in der effektiven Wärmeleitung berücksichtigt werden muss. Das auf diese Weise präzisierte Modell wird im weiteren mit Messungen in einem konischen Adsorber mit technisch relevanter Größe validiert. Das hierfür benutzte Gleichungssystem mit allen Variablen, Parametern sowie den Start- und Randbedingungen ist im Anhang 9.5 dargestellt.

5.4.1 Gegenüberstellung simulierter und experimenteller Temperaturverläufe

In Abb. 5.7 sind die simulierten und die experimentell ermittelten Temperaturverläufe gegenübergestellt. Die Simulationsrechnung bestätigt gut, dass sich im konischen Adsorber kein Constant Pattern ausbildet. Auch der abfallende Trend der Temperaturmaxima der Temperaturmessstellen entlang der z-Koordinate wird gut wiedergegeben. Weiterhin besitzen Simulation und Experiment gute Übereinstimmung in Bezug auf die Wandergeschwindigkeit.

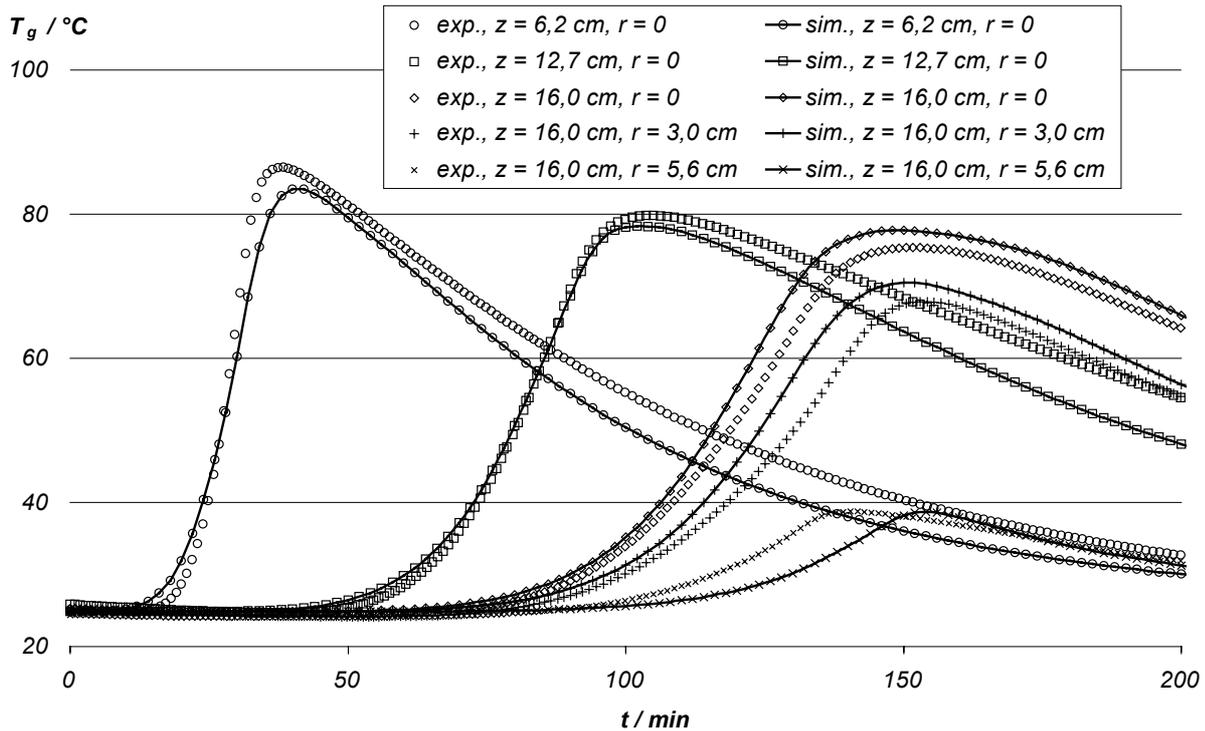


Abb. 5.7: Gegenüberstellung experimenteller und simulierter Temperaturverläufe bei der Adsorption im konischen Adsorber mit BAX 1100: 40 g/h Butan mit 500 000 ppm im Butan-Stickstoff-Gemisch, Verläufe für verschiedene Positionen entlang der axialen und radialen Koordinate

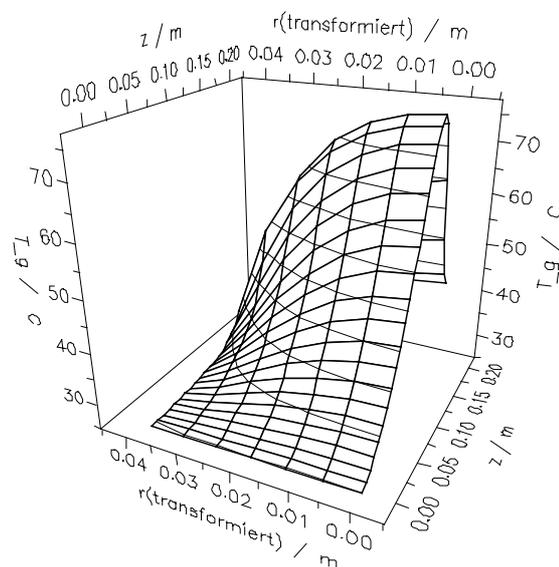


Abb. 5.8: Axiale und radiale Verteilung der Gastemperatur im Adsorber bei der Adsorption im konischen Adsorber mit BAX 1100: 40 g/h Butan mit 500 000 ppm im Butan-Stickstoff-Gemisch, Momentaufnahme nach einer Adsorptionszeit von 136 min

Die Verteilung der Gastemperatur im gesamten Berechnungsgebiet ist in Abb. 5.8 dargestellt. Es ist zu beachten, dass der transformierte Radius aufgetragen ist. Somit ist die konische Form des Adsorbers hier nicht sichtbar. In diesem Diagramm ist der steile Temperaturanstieg im Bereich der Massentransferzone bei etwa $z = 16 \text{ cm}$ gut zu

erkennen. Im Bereich des beladenen Betts (sichtbare Fläche der Darstellung) nimmt die Temperatur zum Eintritt hin ab. Im Eintrittsquerschnitt wird schließlich die Randbedingung $T_g(z=0, 0 < r(\text{transformiert})/m < 0,038) = T_{g,\text{ein}} = 23 \text{ °C}$ erfüllt. Korrespondierend zu Abb. 5.8 ist die Temperaturverteilung nach Rücktransformation in Abb. 5.9 dargestellt. Es sind die radialen Temperaturverläufe für verschiedene axiale Orte aufgetragen. In dieser Darstellung nimmt der Behälterradius entsprechend dem Zusammenhang zwischen Radius und Länge aus Gl. (3.51) entlang der z-Koordinate zu.

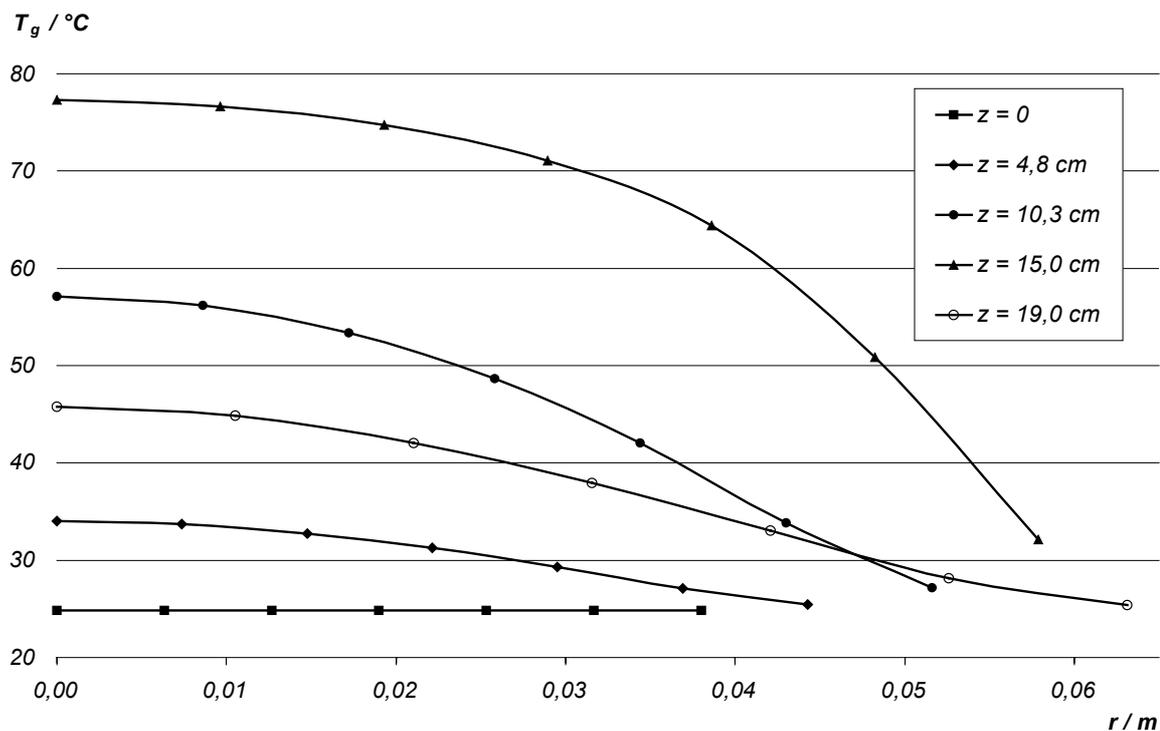


Abb. 5.9: Radiale Verteilung der Gastemperatur (nach der Rücktransformation) im Adsorber an verschiedenen axialen Orten im Berechnungsgebiet bei der Adsorption im konischen Adsorber mit BAX 1100: 40 g/h Butan mit 500 000 ppm im Butan-Stickstoff-Gemisch, Momentaufnahmen nach einer Adsorptionszeit von 136 min

5.4.2 Gegenüberstellung simulierter und experimenteller Konzentrationsverläufe

Die Abb. 5.10 zeigt zusätzlich zu den Temperaturverläufen am Ort $z = 16 \text{ cm}$ im Kern und am Rand der Schüttung, die bereits in Abb. 5.7 enthalten sind, die Durchbruchverläufe an diesen Orten. Die Simulation bestätigt hier, dass der Durchbruch im Kern früher erfolgt als am Rand, wobei der berechnete Zeitabstand zwischen diesen beiden Fronten größer ist als es durch das Experiment dokumentiert wurde. Dass der Durchbruch im Kern zuerst erfolgt, kann damit erklärt werden, dass die Adsorption im Randbereich durch die Wärmeabfuhr begünstigt wird. Dem entgegen wirkt die Geschwindigkeitsüberhöhung, die im Randbereich durch die radiale Hohlraumverteilung verursacht werden kann. Im Experiment hat dies offenbar tatsächlich zu einer Stauchung der Abstände zwischen den Konzentrationsfronten im Kern und am Rand geführt. Durch die in dieser Simulation gewählte Anzahl von sechs Diskreten in radialer Richtung kann die Geschwindigkeitsüberhöhung am Rand nicht aufgelöst werden. Dementsprechend kann der zuvor beschriebene Effekt der Stauchung unter den gewählten Parametern nicht abgebildet werden. Um diesen Effekt dennoch sichtbar machen zu können, wurde eine Simulationsrechnung unter Annahme größerer Partikel durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Abb. 5.11 dargestellt.

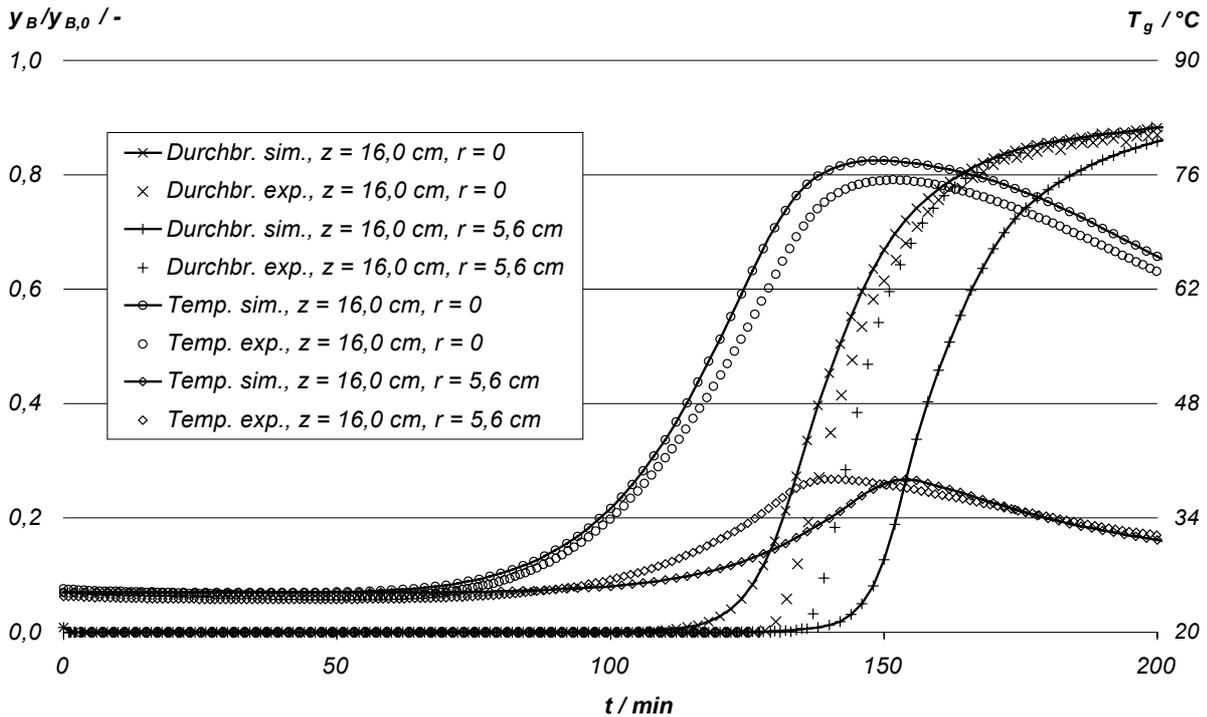


Abb. 5.10: Gegenüberstellung experimenteller und simulierter Durchbruch- und Temperaturverläufe bei der Adsorption im konischen Adsorber BAX 1100: 40 g/h Butan mit 500 000 ppm im Butan-Stickstoff-Gemisch, Verläufe für verschiedene Positionen entlang der radialen Koordinate bei $z = 16$ cm

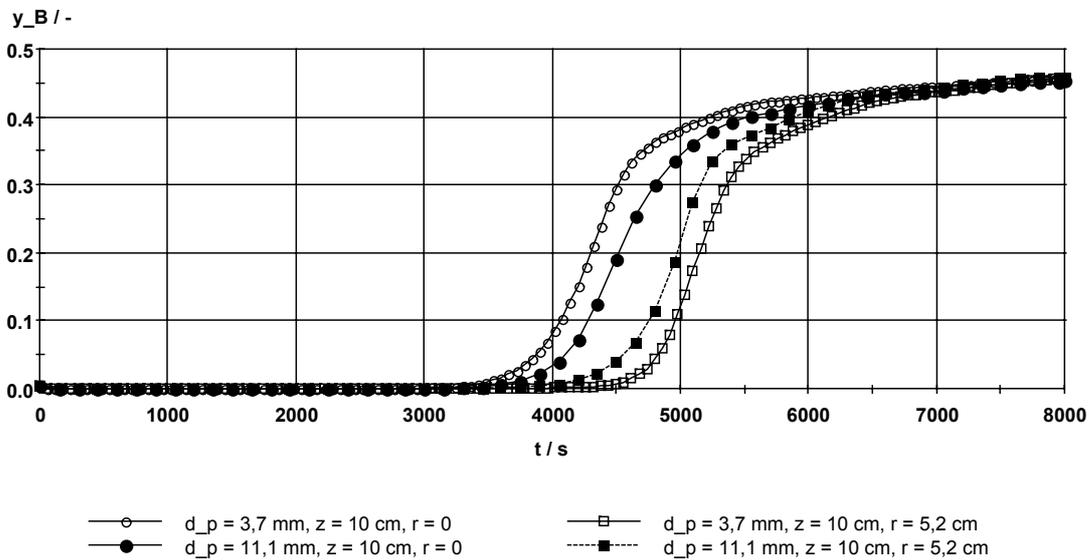


Abb. 5.11: Gegenüberstellung simulierter Konzentrationsverläufe bei der Adsorption im konischen Adsorber mit BAX 1100 unter Variation des Partikeldurchmessers d_p : 40 g/h Butan mit 500 000 ppm im Butan-Stickstoff-Gemisch, Verläufe für verschiedene radiale Positionen

Die Abb. 5.11 belegt die stauchende Wirkung einer Geschwindigkeitsüberhöhung in Wandnähe auf die Zeitabstände zwischen den Durchbrüchen im Kern und am Rand der Schüttung. Die Geschwindigkeitsüberhöhung im Randbereich wird bei dieser Vergleichsrechnung provoziert, indem ein Partikeldurchmesser von

$d_p = 11,1 \text{ mm}$ angenommen wird. Die Abb. 5.12 zeigt die Auswirkung dieser Annahme auf die radiale Verteilung der Axialgeschwindigkeit. Es ist gut zu erkennen, dass die Verteilung unter Verwendung größerer Partikel eine Überhöhung in Wandnähe aufweist. Somit wird der Randbereich bevorzugt mit Adsorptiv versorgt, was zu einer Verkürzung der Durchbruchzeit am Rand und zu einer Verlängerung im Kern führt.

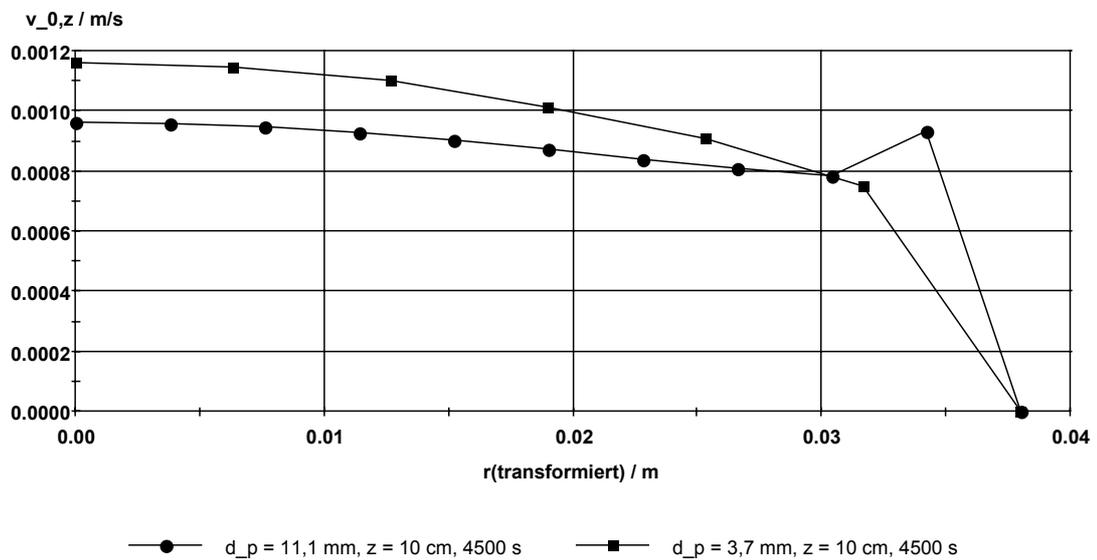


Abb. 5.12: Gegenüberstellung simulierter Geschwindigkeitsverteilungen bei der Adsorption im konischen Adsorber mit BAX 1100 unter Variation des Partikeldurchmessers d_p : 40 g/h Butan mit 500 000 ppm im Butan-Stickstoff-Gemisch, Momentaufnahmen nach einer Adsorptionszeit von 75 Minuten

Korrespondierend zu Abb. 5.10 sind in Abb. 5.13 die Durchbruchverläufe an der Position $z = 16 \text{ cm}$ als Funktion des transformierten Radius dargestellt. Die Verläufe repräsentieren Momentaufnahmen zu verschiedenen Zeitpunkten bei der Adsorption und stellen den relevanten Bereich der Massentransferzone dar. Das radiale Konzentrationsgefälle, welches eine entsprechende Ungleichverteilung der Gleichgewichtsbeladung verursacht, ist gut zu erkennen. Bei der Interpretation von Abb. 5.13 ist zu beachten, dass der transformierte Radius auf der Abszisse aufgetragen ist. Entsprechend Gl. (3.51) besitzt der konische Adsorber an der Stelle $z = 16 \text{ cm}$ tatsächlich einen Radius von $R = 6,3 \text{ cm}$.

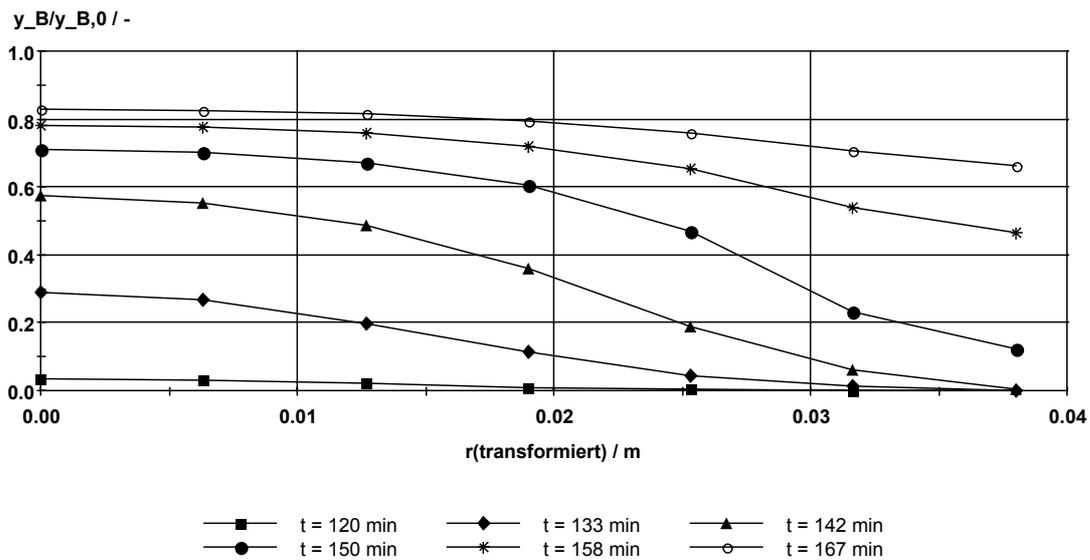


Abb. 5.13: Simulierte Durchbruchverläufe als Funktion des transformierten Radius bei der Adsorption im konischen Adsorber mit BAX1100: 40 g/h Butan mit 500 000 ppm im Butan-Stickstoff-Gemisch, Verläufe für verschiedene Zeitpunkte

5.4.3 Diskussion der Geschwindigkeitsverteilungen

In Abb. 5.14 sind die axialen und radialen Profile der Axial- und Radialgeschwindigkeiten dokumentiert. Es handelt sich um Momentaufnahmen nach einer Adsorptionszeit von 133 Minuten. Zu dieser Zeit befindet sich die Massentransferzone etwa an dem Ort $z = 16 \text{ cm}$. Die Geschwindigkeit in axialer Richtung fällt durch die Querschnittserweiterung des konischen Behälters zunächst moderat ab. Am Ort $z = 16 \text{ cm}$ folgt dann ein steiler Abfall, der durch die Adsorption verursacht wird. Das untere Diagramm in Abb. 5.14 zeigt die Geschwindigkeit in radialer Richtung. Auch hier kann zwischen der Strömung, die durch die Querschnittserweiterung verursacht wird, und den Ausgleichsströmungen im Bereich der Massentransferzone unterschieden werden.

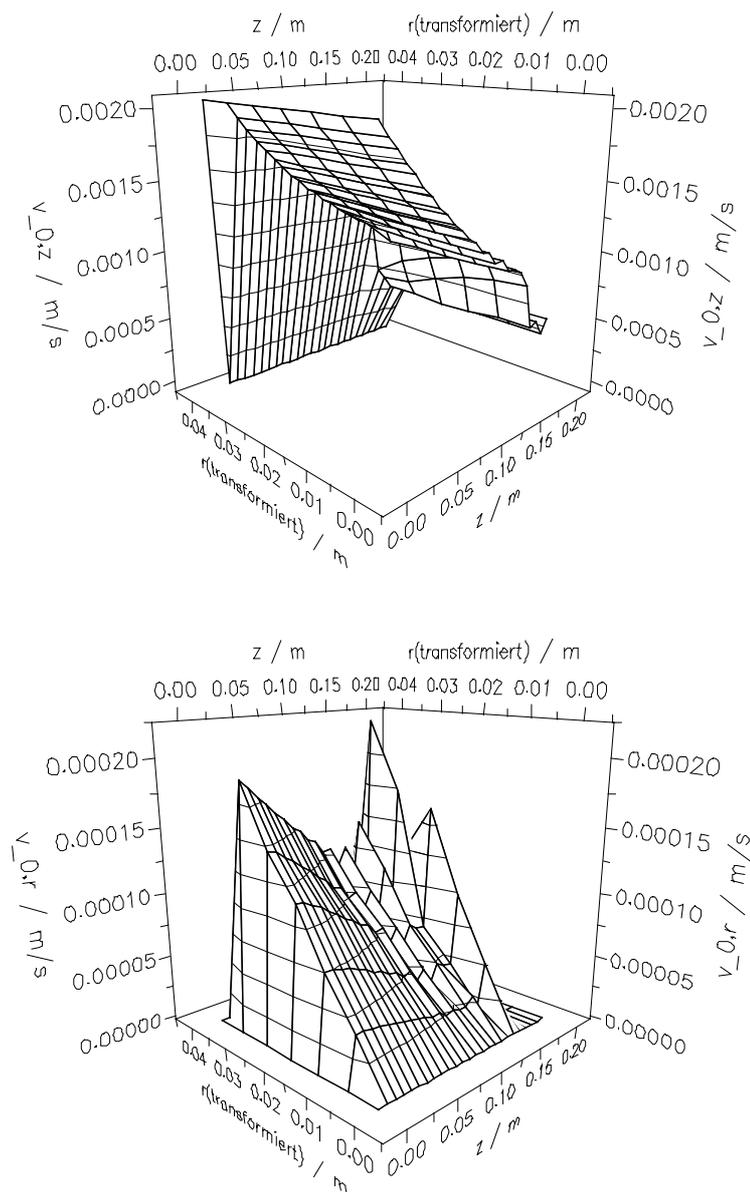


Abb. 5.14: Axiale und radiale Verteilungen der Axial- (oben) und Radialgeschwindigkeit (unten) bei der Adsorption im konischen Adsorber mit BAX 1100: 40 g/h Butan mit 500 000 ppm im Butan-Stickstoff-Gemisch, Momentaufnahme nach einer Adsorptionszeit von 133 min

5.4.4 Darstellung des Emissions- und Beladungsverhaltens eines Aktivkohlebehälters

In der Praxis wird vorgegeben, wie viel Masse an Kohlenwasserstoffen ein Behälter während eines Tests emittieren darf. Diese Emission kann in der folgenden Weise berechnet werden. Als Beispiel dienen zwei Simulationsrechnungen mit verschiedenen Butanmassenströmen. Zunächst werden die Axialgeschwindigkeit $v_{0,z}$ und die Butankonzentration c_B über den Adsorberquerschnitt integriert, um den Massenstrom

$$\dot{m}_B(z) = 2\pi \cdot \int_0^R r \cdot v_{0,z}(z,r) \cdot c_B(z,r) dr \quad (5.1)$$

zu erhalten. Damit ist der Massenstrom für jeden Querschnitt am Ort z im Adsorber bekannt. Mit

$$\frac{\partial m_B(z)}{\partial t} = \dot{m}_B(z) \quad (5.2)$$

wird dann berechnet, welche Masse Butan m_B einen bestimmten Querschnitt des Adsorbers bis zu einem bestimmten Zeitpunkt passiert hat. Wenn als Ort der Austrittsquerschnitt $z = L$ gewählt wird, resultiert die aus dem Adsorber emittierte Masse m_E . Im Falle der Gemischadsorption erfolgen diese Berechnungen komponentenweise und m_E resultiert aus der Summe der einzelnen Emissionsbeiträge. In den Abbildungen Abb. 5.15 und Abb. 5.16 sind die Emissionen, die aus Simulationsrechnungen mit 40 g/h und 3 000 g/h Butan resultieren, aufgetragen. Diese beiden Massenströme stellen praxisrelevante Beispiele dar. Der kleine wird zur Konditionierung der Behälter eingestellt und der große wird für Tests benutzt, die die Betankungssituation nachstellen sollen. Zusätzlich zu den Emissionen am Austrittsquerschnitt ($z = 19 \text{ cm}$) sind die Beladungsverläufe für verschiedene radiale Positionen am Ort $z = 16 \text{ cm}$ aufgetragen.

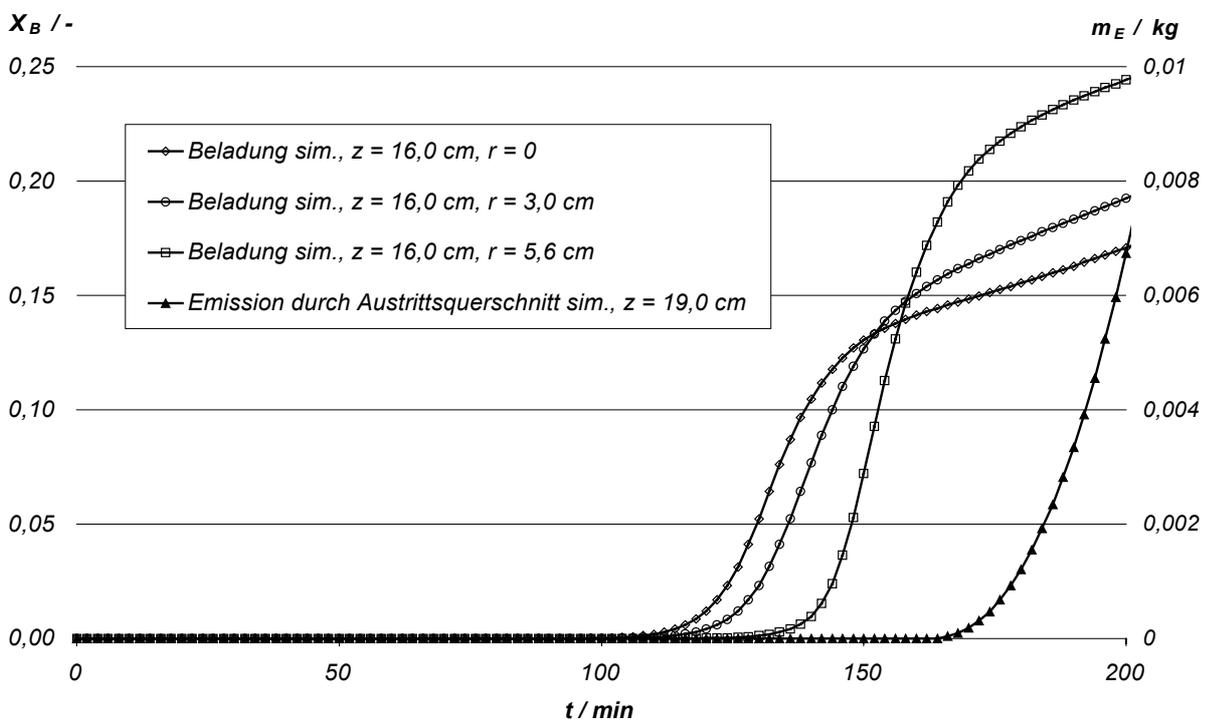


Abb. 5.15: Simulierte Beladungsverläufe X_B bei $z = 16 \text{ cm}$ und Emission des Behälters m_E als Funktion der Zeit: 40 g/h Butan mit 500 000 ppm im Butan-Stickstoff-Gemisch, konischer Adsorber mit BAX1100

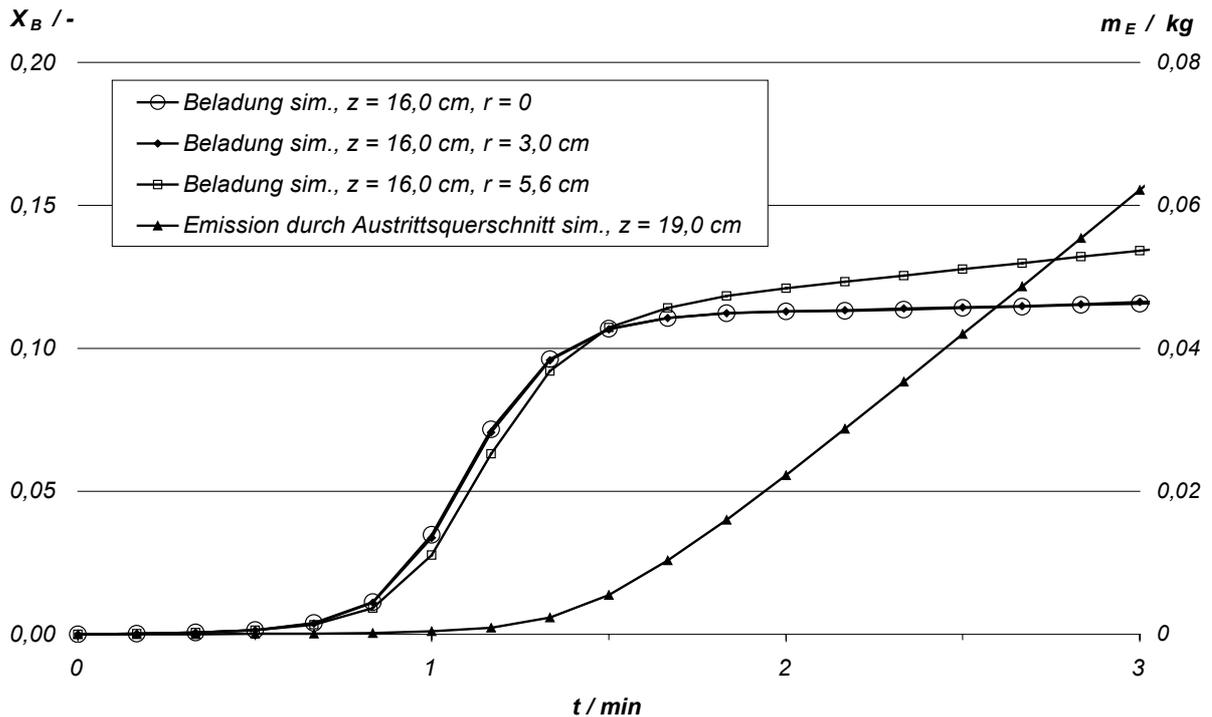


Abb. 5.16: Simulierte Beladungsverläufe X_B bei $z = 16\ cm$ und Emission des Behälters m_E als Funktion der Zeit: 3 000 g/h Butan mit 500 000 ppm im Butan-Stickstoff-Gemisch, konischer Adsorber mit BAX1100

Wegen der stark differierenden Eintrittsmassenströme resultieren erwartungsgemäß gravierend unterschiedliche Durchbruchzeiten und entsprechende Emissionen. Darüber hinaus sind aber auch Unterschiede im Beladungsverhalten auffällig.

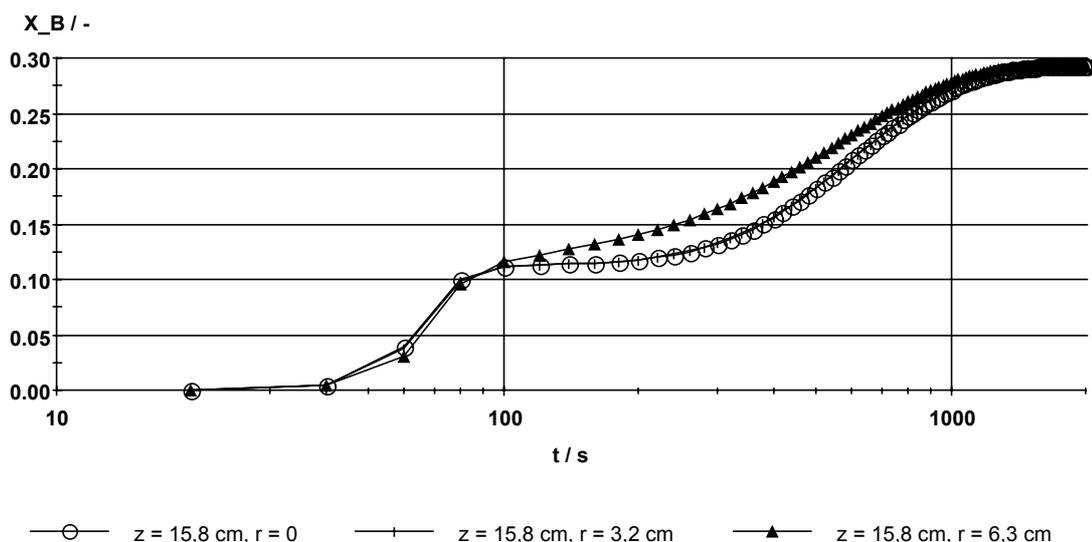


Abb. 5.17: Simulierte Beladungsverläufe bei $z = 16\ cm$ als Funktion der Zeit: 3 000 g/h Butan mit 500 000 ppm im Butan-Stickstoff-Gemisch, konischer Adsorber mit BAX1100

Bei dem Beispiel mit hohem Massenstrom sind die radialen Unterschiede in der Beladung der Kohle mit Butan kleiner, da die Temperatur im gesamten Adsorberquerschnitt rasch und gleichmäßig ansteigt (Abb. 5.18). Die

Wärmeableitung durch die Wand wird erst später in der Abkühlphase wirksam. Dies ist daran erkennbar, dass der Beladungsverlauf in Wandnähe im Bereich zwischen zwei und drei Minuten bereits ansteigt, während die Verläufe im Kern noch ein Plateau ausbilden. Bei Betrachtung des gesamten zeitlichen Beladungsverlaufs in Abb. 5.17 wird deutlich, dass die Beladung nach diesem Plateau weiter ansteigt, bis schließlich das gesamte Bett wieder abgekühlt ist und eine zeitlich konstante Gleichgewichtsbeladung erreicht wird.

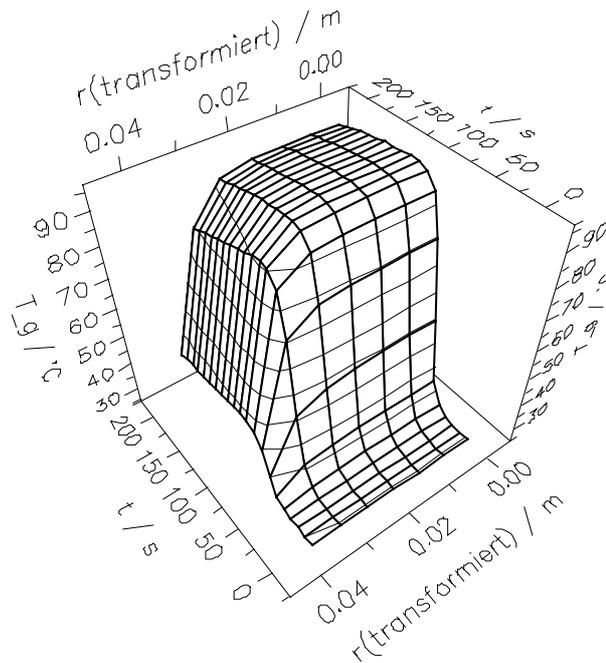


Abb. 5.18: Simulierter radialer Temperaturverlauf bei $z = 16$ cm als Funktion der Zeit: 3 000 g/h Butan mit 500 000 ppm im Butan-Stickstoff-Gemisch, konischer Adsorber mit BAX1100

5.5 Parameterstudium und Sensitivitätsanalyse

Das Parameterstudium soll dazu dienen, das mathematische Modell gegen bereits bekannte Ergebnisse aus der Literatur zu validieren. So werden in diesem Abschnitt beispielsweise die Einflüsse der Isothermenform, des Volumenstroms, der Eintrittskonzentration und der Hohlraumverteilung auf die Zielgrößen des Modells untersucht.

5.5.1 Variation der Eintrittskonzentration

Aus früheren Arbeiten ist der Einfluss der Isothermenform auf die Durchbruchkurve bekannt [KAST-88]. Liegt zum Beispiel eine Isotherme mit negativer Krümmung vor ($d^2X/d(p/p_0)^2 < 0$, wie bei der BET- oder der LANGMUIR-Gleichung), so ist der Verlauf der Durchbruchkurve desto steiler, je größer die Konzentration im eintretenden Gas ist.

Dieses Phänomen wird in Abb. 5.19 durch das in dieser Arbeit entwickelte Modell bestätigt. Es werden die Ergebnisse von Simulationsrechnungen mit drei verschiedenen Konzentrationen gegenübergestellt. Um die Vergleichbarkeit herstellen zu können, ist an der Ordinate der Quotient aus aktueller Beladung durch die Gleichgewichtsbeladung bei Eintrittskonzentration aufgetragen. Da der Gesamtvolumenstrom am Eintritt für alle Versuche gleich ist, resultieren unterschiedliche Adsorptivmassenströme. Diese sind an der sekundären Ordinate aufgetragen.

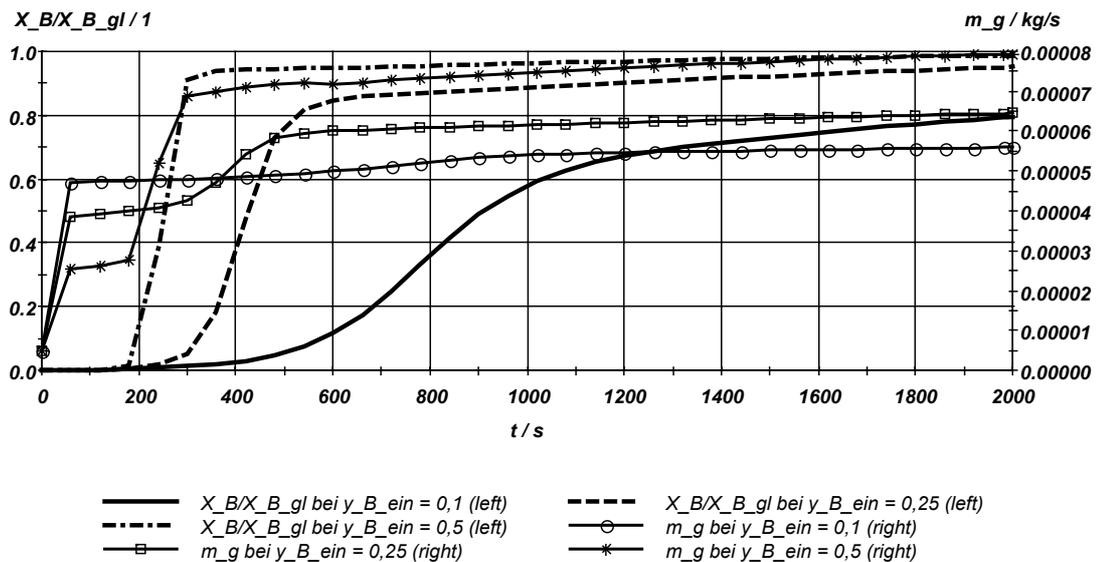


Abb. 5.19: Quotient aus aktueller Beladung durch Gleichgewichtsbeladung und Adsorptivmassenstrom als Funktion der Zeit für den Ort $z = 0,05$ m, Adsorberdurchmesser $D = 0,081$: Butan an BAX 1100, Eintrittsmolenbruch $y_{B_ein} = 0,1, 0,25$ und $0,5$; Gesamtvolumenstrom am Eintritt (bei $t = 0$) $V_g = 46,8 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3/\text{s}$

In den Massenstromverläufen von Abb. 5.19 erfolgt bei $t = 0$ zunächst der Sprung von den Startwerten auf die nach dem ersten Zeitschritt ausgegebenen Werte. Diese Unstetigkeit ist für die Aussage des Diagramms nicht relevant.

5.5.2 Variation des Massenstroms und der Korngröße

Anhand des Modells der zweidimensionalen Einkomponentenadsorption im zylindrischen Adsorber wird hier der Einfluss des radialen Profils der Hohlraumverteilung auf die Verteilung der Strömungsgeschwindigkeit in axialer und radialer Richtung aufgezeigt. Die Parameter, die als Basis für diesen Vergleich herangezogen wurden, entsprechen denen des Versuchs aus Tab. 4.17, dritte Spalte. Um die Effekte zu verdeutlichen, werden Ergebnisse von Simulationen mit äquivalenten Partikeldurchmessern von $d_p = 3,7 \text{ mm}$ (BAX 1100) und $d_p = 11,1 \text{ mm}$ gegenübergestellt. Als Referenz werden Ergebnisse aus der Literatur herangezogen. Da in der Literatur nur Untersuchungen in zylindrischen Adsorbentien verfügbar sind, wurden die Simulationsrechnungen hier entsprechend auch für die zylindrische Geometrie durchgeführt.

In den Diagrammen von Abb. 5.20 und Abb. 5.21 sind jeweils oben die radiale und axiale Verteilung der Axialgeschwindigkeit und jeweils unten die radiale und axiale Verteilung der Radialgeschwindigkeit aufgetragen. Alle vier Diagramme sind Momentaufnahmen nach einer Adsorptionszeit von 2 000 Sekunden. In Abb. 5.20 oben ist die Überhöhung der Geschwindigkeit im Randbereich gut zu erkennen. In Abb. 5.21 ist dies nicht der Fall, da der Randeffect bei einem äquivalenten Partikeldurchmesser von $d_p = 3,7 \text{ mm}$ so klein ist, dass er mit der gewählten Anzahl radialer Diskrete von acht nicht aufgelöst werden kann.

Durch die markante Stufe entlang der axialen Koordinatenausdehnung in Abb. 5.20 und Abb. 5.21 (jeweils oberes Diagramm) ist die Massentransferzone gut zu erkennen. Im Bereich des unbeladenen Betts strömt nur Trägergas und im Bereich des beladenen Betts ist die Strömungsgeschwindigkeit etwa doppelt so hoch, da das Adsorptiv einen zusätzlichen Beitrag liefert. Das heißt, die axiale Geschwindigkeit nimmt an einem Ort z stark zu, wenn die

Massentransferzone diesen Ort überschreitet.

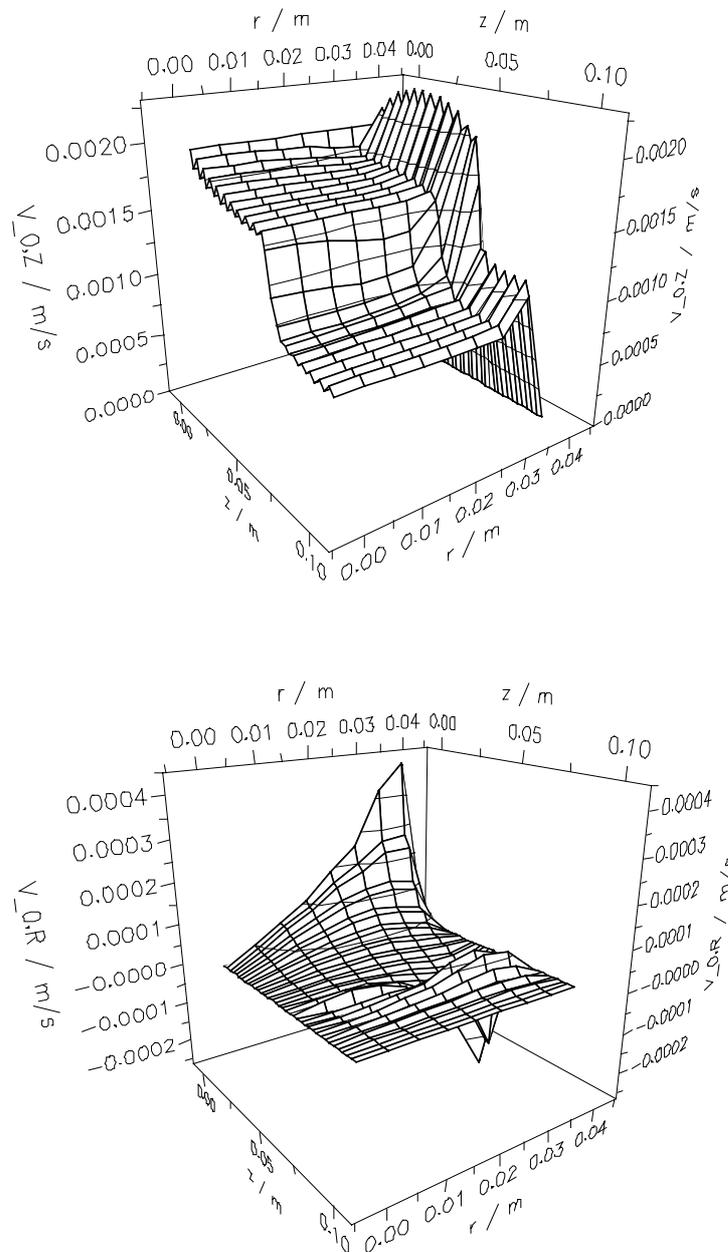


Abb. 5.20: Axiale (oben) und radiale (unten) Strömungsgeschwindigkeit nach einer Adsorptionszeit von 2 000 s: äquivalenter Partikeldurchmesser $d_p = 11,1$ mm

Die Verteilung der Radialgeschwindigkeit (Abb. 5.20, oberes Diagramm) verdeutlicht sehr schön den Einlaufeffekt am Eintritt in die Schüttung, also im Bereich von $z = 0$ bis etwa $z = 0,02$ m. In diesem Bereich treten positive Radialgeschwindigkeiten auf, weil das radiale Profil der Axialgeschwindigkeit erst ausgebildet werden muss. Um die Ausbildung der Axialgeschwindigkeitsüberhöhung am Rand zu ermöglichen, muss also Gas in radialer Richtung aus der Mitte des Adsorbers zum Rand nachströmen. In Abb. 5.21, unten, wird dieser Effekt nicht deutlich, da das Profil der Axialgeschwindigkeit nicht ausgeprägt ist.

Im Bereich der Massentransferzone (etwa um $z = 0,06$ m) treten radiale Geschwindigkeiten in positive und nega-

tive Koordinatenrichtung auf. Hierfür gibt es zwei treibende Kräfte: Sowohl radiale Temperatur- als auch radiale Beladungsunterschiede bewirken diese Ausgleichsströmungen.

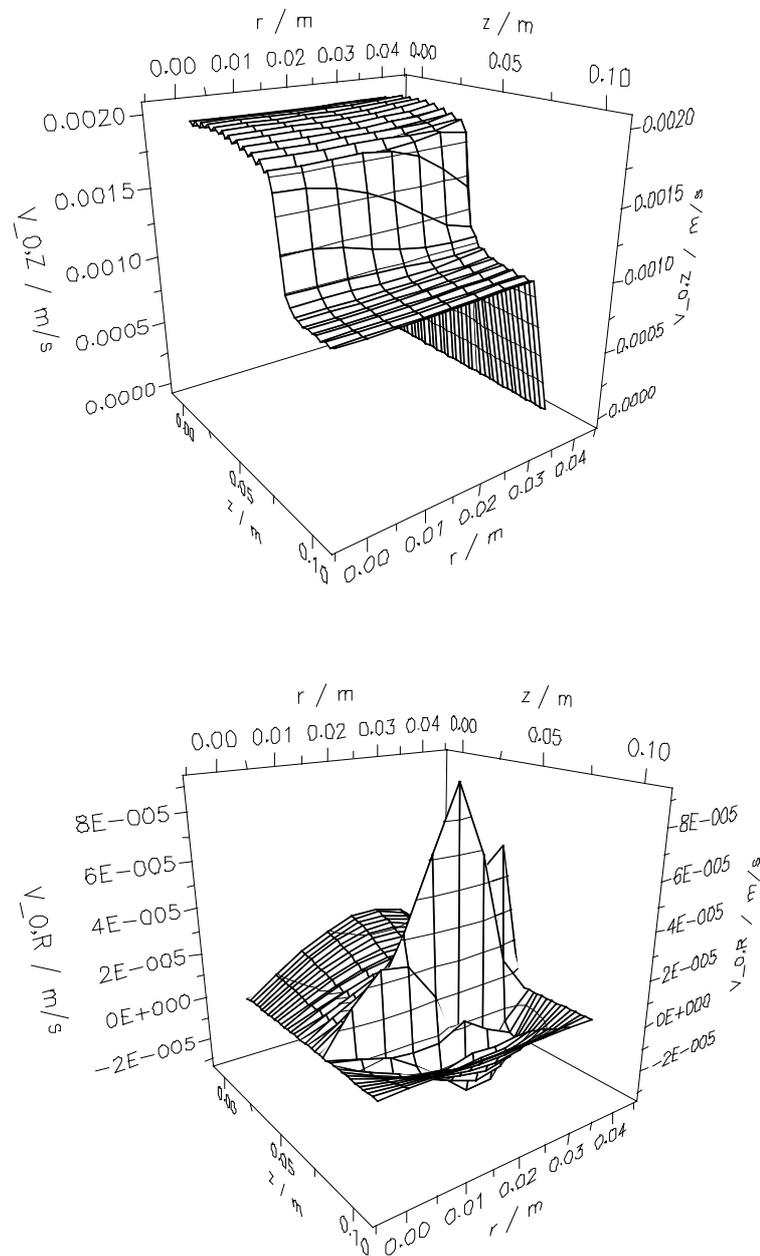


Abb. 5.21: Axiale (oben) und radiale (unten) Strömungsgeschwindigkeit nach 2 000 s: äquivalenter Partikeldurchmesser $d_p = 3,7$ mm

Nach der Gleichung von GIESE (Gl. (3.64)) steigt der Hohlraumanteil erst nahe der Wand an. Konsequenterweise muss im Randbereich hinreichend fein diskretisiert werden, damit die Effekte mittels Simulationsrechnung sichtbar werden. Leider bietet gPROMS nicht die Möglichkeit, die Schrittweite entlang einer Koordinatenausdehnung im Berechnungsgebiet zu variieren. Somit müssen unnötig lange Rechenzeiten in Kauf genommen werden, wenn das gesamte Gebiet kleine Schrittweiten aufweist.

In Abb. 5.22 sind die stetigen Funktionsverläufe des Hohlraumanteils α_L nach Gl. (3.64) den Verläufen nach

Diskretisierung gegenübergestellt. Die beiden diskretisierten Verläufe liegen auch den Berechnungen für Abb. 5.20 und Abb. 5.21 zugrunde.

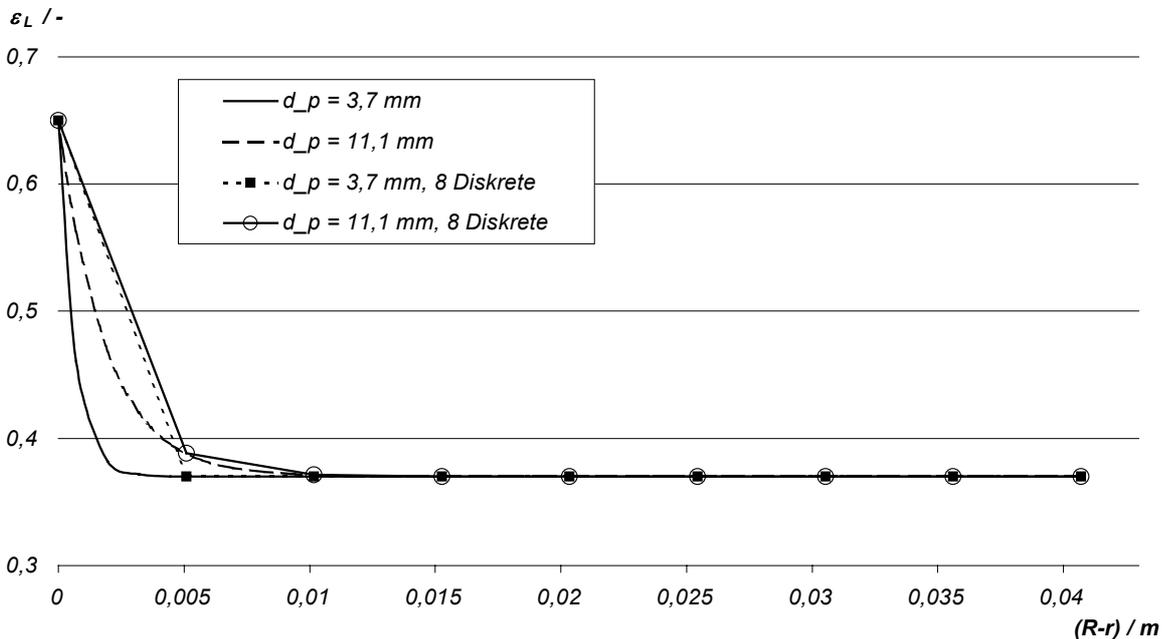


Abb. 5.22: Radiale Hohlraumverteilungen für zwei verschiedene äquivalente Durchmesser: stetiger Funktionsverlauf nach Gl. (3.64) und Verlauf nach Diskretisierung als Funktion des Wandabstands

Es wird deutlich, dass das Geschwindigkeitsprofil am Rand für einen äquivalenten Partikeldurchmesser von $d_p = 3,7 \text{ mm}$ mit einer zu groben Diskretisierung nicht aufgelöst werden kann. Als Ergebnis kann festgestellt werden, dass die Diskretisierungsschrittweite im wandnahen Bereich ($0 < (R-r) < 2 \cdot d_p$) maximal so groß sein darf wie der Partikelradius. Um die Effekte noch deutlicher dokumentieren zu können, wurden Rechnungen mit großen Partikeln ($d_p = 11,1 \text{ mm}$) und mit 14 Diskreten durchgeführt. Dies entspricht einer Schrittweite von $2,9 \text{ mm}$. In Abb. 5.23 ist die Geschwindigkeitsüberhöhung als Funktion des Wandabstands für verschiedene Partikelreynoldszahlen dargestellt. Es handelt sich dabei um Momentaufnahmen der axialen Position $z = 0,1 \text{ m}$ im beladenen Bett. Das heißt, zu einem Zeitpunkt, als die Massentransferzone bereits vollständig weiter gezogen ist. Es wird deutlich, dass die Geschwindigkeitsüberhöhung am Rand desto ausgeprägter ist, je kleiner die Partikelreynoldszahl ist. Dieses Ergebnis besitzt gute Übereinstimmung mit dem von VORTMEYER und SCHUSTER [VORT-83] sowie von anderen Autoren [LING-96, SCHU-82].

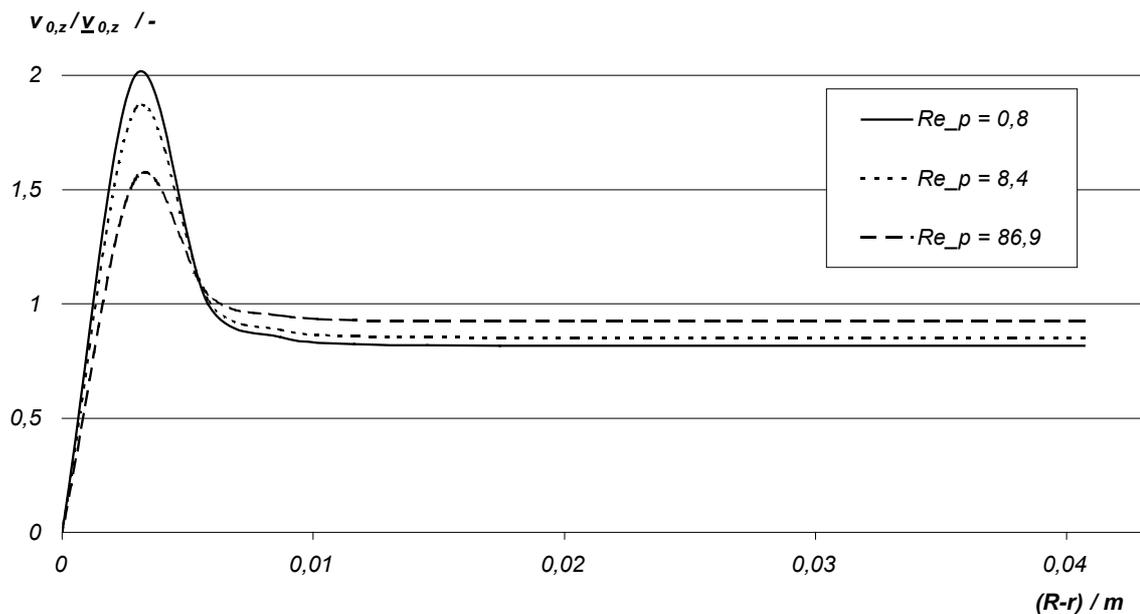


Abb. 5.23: Ergebnisse von Variationsrechnungen mit 40 g/h, 400 g/h und 4 000 g/h Butan im Butan-Stickstoff-Gemisch (500 000 ppm): axiale Geschwindigkeit bezogen auf die mittlere axiale Geschwindigkeit als Funktion des Wandabstands für verschiedene Partikelreynoldszahlen bei $d_p = 11,1$ mm, $z = 0,1$ m und einem D/d_p -Verhältnis von 7,33

5.6 Simulation der zweidimensionalen Mehrkomponentenadsorption

In den vorstehenden Abschnitten steht die Simulation der Adsorptionsvorgänge von Butan aus dem Gemisch mit Stickstoff im Vordergrund.

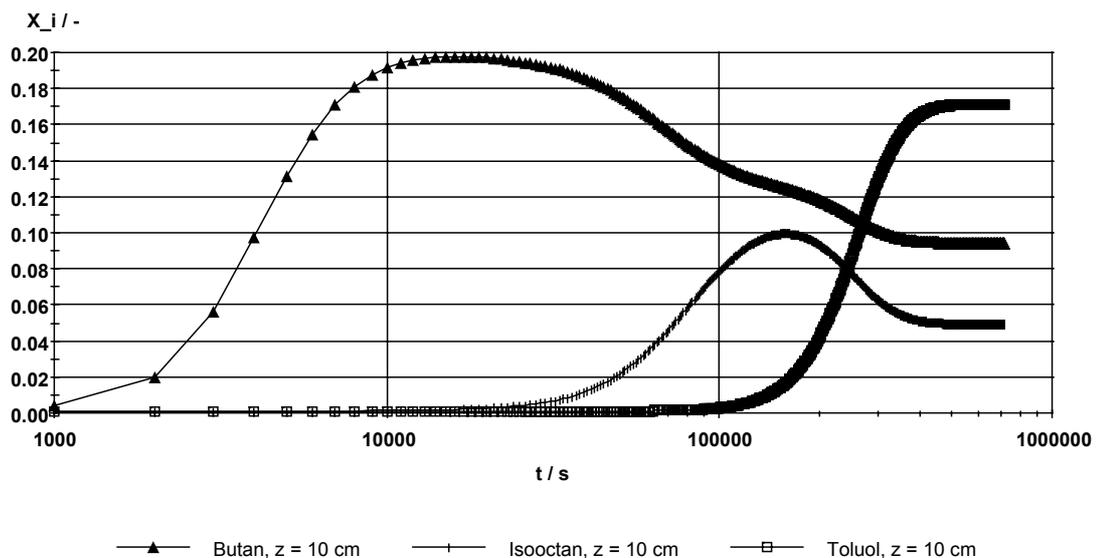


Abb. 5.24: Simulierte Beladungsverläufe bei $z = 10$ cm als Funktion der Zeit: 35 g/h Butan, 0,6 g/h Toluol und 1 g/h Isooctan in Stickstoff als Trägergas, zylindrischer Adsorber mit BAX1100 und 8,1 cm Durchmesser

Da Butan in der Praxis als Modells substanz etabliert ist, kann damit ein Großteil der relevanten Testszenarien abgedeckt werden. Darüber hinaus ist aber für das Langzeitbetriebsverhalten eines Aktivkohlebehälters insbesondere die Gemischadsorption von leichtflüchtigen und schwerer flüchtigen Kraftstoffbestandteilen von Interesse. Als Beispiel werden hier Simulationsergebnisse präsentiert, die unter Verwendung des zwei-dimensionalen Mehrkomponentenadsorptionsmodells aus Kapitel 3 entstanden. Die Gemischadsorption wird dabei mittels der IAS-Theorie auf Grundlage der Einkomponentenisothermen nach LANGMUIR abgeschätzt. Die verwendeten Adsorptive sind Butan, Toluol und Isooctan in Stickstoff als Trägergas. Die Gleichgewichte dieses ternären Gemischs sind in Abb. 4.17 dokumentiert. In Abb. 5.24 sind die Verdrängungseffekte zwischen diesen Adsorptiven anhand der zeitlichen Beladungsverläufe an der Stelle $z = 10 \text{ cm}$ im zylindrischen Adsorber gut zu erkennen. Aufgrund des hohen Butanmassenstroms erfolgt die Adsorption dieser Komponente zunächst bis zum Gleichgewicht, das dem der Einkomponentenadsorption entspricht (hier etwa $X_B = 0,2$). Im späteren Verlauf wird Butan zunächst von Isooctan verdrängt, bevor schließlich beide Komponenten von Toluol unterdrückt werden. Ab einer Laufzeit von etwa $500\,000 \text{ Sekunden}$ sind die Gleichgewichte zwischen Beladung und Partialdruck für alle Komponenten erreicht. Dementsprechend werden in Abb. 5.25 am rechten Rand des Diagramms die Partialdrücke erreicht, die auch am Eintritt des Adsorbers vorliegen.

Am Partialdruckverlauf von Isooctan in Abb. 5.25 ist ein Effekt zu sehen, der für dynamische Gemischadsorptionsprozesse typisch ist. Im Bereich der Laufzeit bis kurz vor $200\,000 \text{ Sekunden}$ liegt ein Partialdruck von Isooctan vor, der größer ist als der am Eintritt des Adsorbers. Dies wird durch die starke Verdrängung des schwächer adsorbierenden Isooctans durch Toluol verursacht. Das heißt, zusätzlich zu dem ohnehin in der Gasphase vorliegenden Isooctan kommt noch Substanz hinzu, die in diesem Verlauf gerade von der Aktivkohle verdrängt wird. Dieser Effekt liegt tatsächlich auch bei Butan vor, jedoch ist er aufgrund der logarithmischen Skalierung der Ordinate kaum erkennbar.

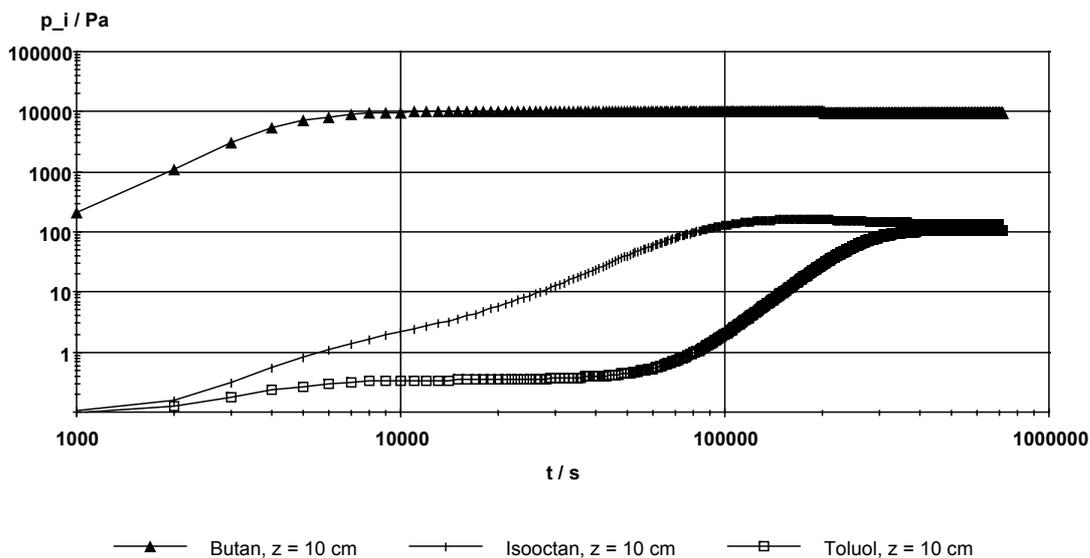


Abb. 5.25: Simulierte Partialdruckverläufe bei $z = 10 \text{ cm}$ als Funktion der Zeit: 35 g/h Butan, $0,6 \text{ g/h}$ Toluol und 1 g/h Isooctan in Stickstoff als Trägergas, zylindrischer Adsorber mit BAX1100 und $8,1 \text{ cm}$ Durchmesser

5.7 Zusammenfassung der Erkenntnisse und Diskussion der Simulationsergebnisse

Nachfolgend werden die wichtigsten Ergebnisse des Simulationsteils zusammengefasst:

- Die Funktionalität des Modells wird zunächst grundsätzlich anhand des Vergleichs zwischen Simulationsergebnissen und Messungen im U-Rohr-Adsorber bestätigt.
- Durch Analyse der zeitlichen Temperaturverläufe in der Gasphase wird erkannt, dass der Anteil der Wärmestrahlung der Partikel in die Berechnung der effektiven Wärmeleitungskoeffizienten einbezogen werden muss.
- Unter Berücksichtigung der Wärmestrahlung der Partikel im effektiven Wärmeleitungskoeffizienten werden Simulationsergebnisse erzielt, die gute Übereinstimmung mit Daten von Messungen am zylindrischen Adsorber besitzen. Dies gilt sowohl für den Adsorptionsvorgang als auch für die Desorption. Darüber hinaus werden die berechneten Druckverluste durch Gegenüberstellung mit Messungen bestätigt.
- Für die Modellvalidierung werden zusätzliche Messungen im konischen Adsorber herangezogen. Der verzögerte Durchbruch im Randbereich wird durch Rechnungen zutreffend wiedergegeben. Er wird durch das radiale Temperaturprofil und die damit einhergehende begünstigte Adsorption im Randbereich verursacht. Geschwindigkeitsüberhöhungen am Rand führen zu einer Stauchung der Zeitabstände zwischen den Durchbrüchen im Kern und am Rand des Festbetts. Dieser stauchende Effekt wird anhand von Simulationsergebnissen nachgewiesen, die unter Variation der Partikelgröße erzielt wurden. Weiterhin wird die Verbreiterung der Massentransferzone entlang der z-Achse durch das Modell sehr gut wiedergegeben.
- Es wird aufgezeigt, wie die Emission eines Aktivkohlebehälters in der Praxis berechnet werden kann. Darüber hinaus geben die Simulationsergebnisse Aufschluss über die Beladungsverläufe in der Aktivkohle. Durch geeignete Startbedingungen kann dabei auch eine Vorbeladung des Adsorbers berücksichtigt werden.
- Große Partikel bewirken eine Ausdehnung der Randeffekte im Bereich der Adsorberwand. Bei Pkw-Aktivkohlebehältern liegt das Durchmesser Verhältnis von Adsorber und Partikel bei etwa $D/d_p = 25$. Entsprechend sind Randeffekte der axialen Strömungsgeschwindigkeit im Simulationsergebnis nur sichtbar, wenn die Diskretisierung des Berechnungsgebiets für die radiale Koordinate entsprechend eng ist. Dabei darf die Diskretisierungsschrittweite im wandnahen Bereich ($0 < (R-r) < 2 \cdot d_p$) maximal so groß sein wie der Partikelradius. Da die Diskretisierungsschrittweite bei dem in dieser Arbeit verwendeten Gleichungslöser gPROMS nicht innerhalb des Berechnungsgebiets variiert werden kann, entstehen entsprechend lange Rechenzeiten, wenn die Schrittweite im ganzen Gebiet klein gewählt wird.
- Anhand einer Beispielrechnung unter Einsatz der IAS-Theorie werden die starken Verdrängungseffekte zwischen Butan, Toluol und Isooctan aufgedeckt. In speziellen Bereichen der Massentransferzone können Konzentrationen auftreten, die größer sind als die Eintrittskonzentration dieser Komponente.

Für die praktische Nutzbarkeit von mathematischen Modellen ist es von besonderer Bedeutung, welcher Aufwand zur Ermittlung von Stoffdaten und Parametern erforderlich ist, damit Simulationsrechnungen überhaupt ausgeführt werden können. Die präsentierten Simulationsrechnungen haben gezeigt, dass das in dieser Arbeit entwickelte Modell in weiten Bereichen gute Ergebnisse liefert. Hierfür ist eine Datenbasis erforderlich, die nach dem Stand der Technik mit überschaubarem Aufwand gemessen werden kann. Als Datengrundlage sind beispielsweise der mittlere Porenradius, die wahre Dichte, das Porenvolumen, der Hohlraumanteil der unendlich ausgedehnten Schüttung und die Schüttdichte der Aktivkohle zu bestimmen. Daneben werden gemessene Isothermen vorzugsweise bei mindestens zwei Temperaturen benötigt, um daraus ein Isothermenfeld und die beladungs- und

temperaturabhängige Adsorptionsenthalpie auswerten zu können. Weitere Informationen wie Stoffdaten- und Transportparameterberechnungsmethoden können aus der Literatur hinzugezogen werden.

6 Zusammenfassung und Ausblick

Zur Adsorption von Kohlenwasserstoffdämpfen aus dem Kraftstoffversorgungssystem ottomotorisch betriebener Personenkraftwagen werden Aktivkohlebehälter seit Jahren erfolgreich eingesetzt. Die Behälter enthalten bis zu vereinhalf Liter Aktivkohle, müssen individuell für jede Fahrzeugserie ausgelegt werden und durchlaufen bereits in der Entwicklungsphase umfangreiche und kostenintensive Emissionstests. Hierfür müssen entsprechende Muster in aufwendiger Einzelfertigung hergestellt werden. Die Bewertung der Leistungsfähigkeit erfolgt auf der Grundlage dieser Versuche. Trotz des hohen Einsparpotenzials werden Simulationsrechnungen der dynamischen Adsorptionsvorgänge bei der Entwicklung solcher Behälter bislang nicht durchgeführt, da geeignete Modelle und die erforderliche Datengrundlage fehlen.

Daraus leitet sich die Zielsetzung dieser Arbeit ab, ein mathematisches Modell zur Simulation der Adsorptionsvorgänge aufzustellen, das alle relevanten Parameter und Einflussgrößen berücksichtigt. Die dabei erzielten Ergebnisse sind in die Teilbereiche Modellierung, experimentelle Untersuchungen, Simulation von Adsorptionsvorgängen und Validierung gegliedert.

Ausgangspunkt der Modellbildung ist eine Analyse bisher eingesetzter Methoden zur Beschreibung dynamischer Adsorptionsvorgänge in Festbettadsorbern. Dabei wird deutlich, dass zwar eine Vielzahl von Arbeiten verfügbar ist, diese jedoch wegen ihrer Annahmen und ihres teilweise unzureichenden Detaillierungsgrades nicht in der Lage sind, Adsorptionsvorgänge mit hohen Konzentrationen in Behältern zu beschreiben, deren Querschnitt entlang der Hauptströmungsrichtung variiert. Kommerzielle CFD-Programme sind hier nicht einsetzbar, da diese zwar die zwei- oder dreidimensionalen Strömungsvorgänge sehr gut beschreiben, jedoch bei der Abbildung des Wärme- und Stoffaustauschs zwischen fester Phase und Gasphase Schwächen aufweisen.

Vor diesem Hintergrund besteht ein wesentlicher Beitrag, den die Arbeit zur Weiterentwicklung der Modellierung dynamischer Vorgänge in Adsorbern liefert, darin, dass es erstmals gelungen ist, radiale und axiale Profile aller Lösungsvariablen des PDAE-Systems für die Adsorption mit hohen Konzentrationen in einem konischen Behälter zu berechnen. Ein wichtiger Schlüssel für diesen Erfolg ist die Formulierung der Kontinuitäts- und Impulsgleichungen in der Art, wie es für kompressible Strömungen üblich ist. Im vorliegenden Fall, in dem ein Zylinderkoordinatensystem benutzt wird, müssen die Impulsgleichungen für die radiale und die axiale Koordinatenrichtung aufgestellt werden, damit zwei Gleichungen zur Lösung der axialen und radialen Geschwindigkeiten zur Verfügung stehen. Auch wenn die Strömungssituation in Adsorbern zumeist die Annahme einer inkompressiblen Strömung zulassen würde, so ist hier dennoch die Formulierung für kompressible Strömungen erforderlich, wenn sich die Gasdichte aufgrund von Adsorption stark ändert. Dies ist in der hier betrachteten Anwendung von Pkw-Aktivkohlebehältern der Fall, und deshalb ist auch die Gasdichte als zeit- und ortsveränderliche Lösungsvariable im Gleichungssystem enthalten. Sie wird mit der Kontinuitätsgleichung berechnet. Der Gesamtdruck im Berechnungsgebiet ist dann als abhängige Variable ebenfalls ortsveränderlich und ist über die Zustandsgleichung für ideale Gase festgelegt. Die treibende Kraft für die Strömung wird also nicht, wie es sonst oft üblich ist, über ein axial konstantes Druckgefälle vorgegeben. Stattdessen wird der Massenstrom am Adsorbereintritt als Randbedingung gesetzt.

Als weitere Verbesserung wurden darüber hinaus die Kontinuitätsgleichung und die Impulsbilanzen simultan mit den heterogen formulierten Stoff- und Wärmebilanzen gelöst. Dies stellt einen Fortschritt zu bisherigen Strategien dar, bei denen entweder eine zeitinvariante Strömungsverteilung vorgegeben oder die Geschwindigkeitsverteilung in einem separaten Strömungsmodell berechnet wird. Um die Lösung des Gleichungssystems für einen konischen

Adsorber nach der Method of Lines zu ermöglichen, muss eine Koordinatentransformation durchgeführt werden. Dies wurde in der vorliegenden Arbeit für den betrachteten Anwendungsfall erstmals mit Erfolg durchgeführt. Diese Fortschritte sind für Festbettreaktoren gleichermaßen wie für Adsorber nutzbar.

Das in dieser Arbeit entwickelte Adsorbermodell berücksichtigt des weiteren Funktionen, die bereits in früheren Arbeiten als unverzichtbar identifiziert, jedoch oft aus Gründen der Vereinfachung nicht implementiert wurden. Hierzu zählen beispielsweise

- die Kopplung von Stoff- und Energiebilanzen zwischen fester Phase und Gasphase durch Austauschterme,
- die Berücksichtigung eines radialen Hohlraumprofils der Partikel im Festbett,
- die Berücksichtigung der adsorptionsbedingten Volumenstromabnahme in der Massentransferzone,
- die temperatur- und beladungsabhängige Formulierung der Adsorptionseenthalpie und
- die temperatur- und beladungsabhängige Beschreibung des effektiven Stofftransportkoeffizienten zwischen kontinuierlicher Gasphase und Porensystem für nichtlineare Isothermen.

Im experimentellen Teil der Arbeit konnten insgesamt 18 Isothermen von elf Stoffsystemen bestimmt werden. Dabei wurden mit n-Butan, Toluol und Isooctan Adsorptive ausgewählt, die für die technische Anwendung von Pkw-Aktivkohlebehältern von besonderem Interesse sind. Mit Westvaco BAX 1100, BAX 1500 und NORIT CNR 115 wurden marktetaillierte Aktivkohlesorten in die Untersuchungen einbezogen. Für zukünftige Modellentwicklungen und Simulationsrechnungen wird damit eine wertvolle Datenbasis von mehreren hundert Gleichgewichtspunkten bereitgestellt. Darüber hinaus werden zahlreiche Analyseergebnisse der Aktivkohlesorten zur Verfügung gestellt, die bisher nicht veröffentlicht wurden. Dazu zählen insbesondere die Porenradienverteilungen, die unter Einsatz der Stickstoffsorption bei 77 K und der Quecksilberintrusion ermittelt wurden, und die Druckverlustkurven. Einzelne experimentelle Ergebnisse werden mit Referenzdaten aus der Literatur verglichen. Auf dieser Grundlage erfolgt eine Bewertung der Güte der eigenen Messungen.

Der experimentelle Teil liefert des weiteren zahlreiche Durchbruchuntersuchungen im Labormaßstab und im technischen Maßstab. Diese Messungen stellen die unverzichtbare Datengrundlage für die Modellvalidierung dar. Es wird die Erwartung bestätigt, dass in einem konischen Adsorber kein Constant Pattern, sondern zum Austritt des Adsorbers hin eine immer breitere Massentransferzone ausgebildet wird. Die freigesetzte Adsorptionswärme wird teilweise über die Adsorberwand abgeleitet und so sind im Randbereich niedrigere Temperaturen messbar. Diese begünstigen die Adsorption dort und dadurch kommt es in Wandnähe zu einem späteren Durchbruch als im Kern der Schüttung. Dies konnte durch Konzentrationsmessungen nachgewiesen werden. Dem entgegen wirkt die Geschwindigkeitsüberhöhung, die sich in Wandnähe aufgrund des radialen Hohlraumprofils des Festbetts ausbildet. Diese Geschwindigkeitsverteilung bewirkt, dass der Randbereich bevorzugt mit Adsorptiv versorgt wird, was in der Tendenz dort zu verkürzten Durchbruchzeiten führt. Somit entsteht je nach Wahl der Versuchsparameter eine Konkurrenzsituation zwischen temperaturbedingter Verlängerung und strömungsbedingter Verkürzung der Zeitabstände zwischen den Durchbrüchen im Kern und am Rand des Adsorbers. Dieser Effekt konnte durch Vergleich entsprechender Simulationsrechnungen theoretisch nachgewiesen und erklärt werden.

Durch Simulationsrechnungen und Vergleich der Ergebnisse mit experimentellen Daten am Beispiel des zylindrischen Adsorbers wird im letzten Abschnitt der Arbeit erkannt, dass der Anteil der Wärmestrahlung der Partikel an der effektiven Wärmeleitung berücksichtigt werden muss. Anschließend erfolgt die Modellvalidierung anhand des Vergleichs mit zusätzlichen Messdaten des konischen Adsorbers. Für diese Validierung wird die Adsorption von 500 000 ppm Butan aus einem Gemisch mit Stickstoff an Aktivkohle Westvaco BAX 1100 heran-

gezogen. Es wird gezeigt, dass die Simulationsergebnisse in weiten Bereichen gute Übereinstimmung mit den experimentell ermittelten Daten besitzen. Der praktische Nutzen des in dieser Arbeit entwickelten Adsorbermodells wird auch dadurch unterstrichen, dass die erforderliche Datengrundlage mit bekannten Methoden bestimmbar ist. Es sind beispielsweise der mittlere Porenradius, die wahre Dichte, das Porenvolumen, der Hohlraumanteil der unendlich ausgedehnten Schüttung und die Schüttdichte der Aktivkohle zu bestimmen. Neben diesen Daten müssen Isothermen bei mindestens zwei Temperaturen gemessen werden. Darüber hinaus können Stoffdaten- und Transportparameterberechnungsmethoden eingesetzt werden, die aus der Literatur verfügbar sind. Weiterhin wurden Parameterstudien durchgeführt, die für andere Anwendungsfelder der Adsorption relevant sind. Dies liefert die Grundlage dafür, dass das Modell zukünftig zur Analyse des dynamischen Verhaltens beliebiger Stoffsysteme, bei denen zweidimensionale Effekte wichtig sind, benutzt werden kann.

Der Schwerpunkt dieser Arbeit lag in der Untersuchung der Adsorption in Pkw-Aktivkohlebehältern. Diese Bauteile liefern den größten Beitrag zur Gesamtemission eines Kraftstoffversorgungssystems. Gleichwohl gibt es noch zahlreiche kleinere Emissionsquellen für Kohlenwasserstoffe. Wenn ein gesamtes Kraftstoffversorgungssystem beispielsweise in einer Mini-SHED-Kammer untersucht wird, besteht der Versuchsaufbau aus den folgenden Komponenten: Wärmeschrank mit Vorgabe von Temperatur-Zeit-Profilen, Behälter mit Prüfkraftstoff, Leitungen, Aktivkohlebehälter, Mini-SHED und Gasanalyse. Die Anordnung in einem Fahrzeug-SHED ist noch aufwendiger, insbesondere weil der Aktivkohlebehälter in die reale Umgebung eines Fahrzeugs eingebaut ist. Dadurch wird sein Betriebsverhalten von fahrzeugspezifischen Parametern wie Tankgröße, Spülluftrate, Spüldauer oder Ausbreitungsverhalten der Benzindämpfe im Leitungssystem beeinflusst. Darüber hinaus liefern all diese Komponenten durch Mikroleckagen an Schnittstellen und Permeation durch Wände Beiträge zur Gesamtemission des Pkw. Wenn die Kohlenwasserstoffemissionen eines gesamten Pkw in einer Simulation erfasst werden sollen, ist noch viel Detailarbeit erforderlich. Dabei kann das hier vorgestellte Berechnungswerkzeug als Ausgangspunkt für die Entwicklung weiterer Funktionalitäten dienen. Es ist zukünftigen Arbeiten vorbehalten, beispielsweise die Gesamtemission eines Kraftstoffversorgungssystems durch modularen Aufbau der mathematischen Modelle der Einzelkomponenten zu untersuchen.

7 Verzeichnisse

7.1 Formelzeichen

a	spezifische Oberfläche	m^2/g
A	Parameter	-
A	spezifische Oberfläche, IAS-Theorie	m^2/kg
A_{sp}	spezifische Partikeloberfläche in der Schüttung	m^2/m^3
b	Achsenabschnitt temperaturabhängige Wärmeleitung	$W/(m K)$
B	Isothermenparameter	Pa
b	Isothermenparameter	Pa/Pa
B	Parameter	K
B	Verformungsparameter	-
c	Konzentration	kg/m^3
C	Parameter	K
C	Parameter der Stickstoffisotherme nach DIN 66 131	-
c_p	spezifische Wärmekapazität	$J/(kg K)$
D	Durchmesser Aktivkohleschüttung	m
D	Dispersionskoeffizient	m^2/s
D_s	Diffusionskoeffizient der undurchströmten Schüttung	m^2/s
D_{eff}	effektiver Diffusionskoeffizient	m^2/s
D_{Kn}	Koeffizient Knudsendiffusion	m^2/s
d_p	Durchmesser der volumengleichen Kugel	m
D_p	Gesamtdiffusionskoeffizient	m^2/s
E	charakteristische Adsorptionsenergie	J/mol
f	Funktion	-
f	Widerstandsterm Strömung	Pa/m
f_1	Widerstandsfaktor Strömung	$Pa s/m^2$
f_2	Widerstandsfaktor Strömung	kg/m^4
f_ε	Korrekturfaktor	-
g	Beschleunigung im Gravitationsfeld der Erde	m/s^2
g^*	Funktion	-
h_{Ads}	spezifische Adsorptionenthalpie	J/mol
h_B	Bindungsenthalpie	J/mol
h_K	Konfigurationsenthalpie	J/mol
h_V	Verdampfungsenthalpie	J/mol
k_1	Koeffizient zur Berechnung der Temperaturabhängigkeit	-

k_2	Koeffizient zur Berechnung der Temperaturabhängigkeit	K
k_{eff}	effektiver Stofftransportkoeffizient	1/s
l	Länge	m
L	Länge Aktivkohleschüttung	m
m	Anzahl Komponenten	-
m	Masse	kg
\dot{m}	Massenstrom	kg/s
M	Molmasse	kg/mol
m	Steigung temperaturabhängige Wärmeleitung	W/(m K ²)
n_m	monomolekulare Bedeckung, Parameter der Stickstoffisotherme nach DIN 66 131	mol/g
N	Anzahl Schichten	-
n	Beladung	mol/kg
N_A	AVOGADRO-Konstante	mol ⁻¹
p	Druck	Pa
p_i^0	fiktiver reiner Dampfdruck der Komponente i	Pa
\dot{Q}	Wärmestrom	W
r	Radius, radiale Koordinate	m
R	Allgemeine Gaskonstante	J/(mol K)
R	Radius des Festbetts	m
R	Radius eines Adsorbenskorns	m
RA, RB, RC	Parameter zur Berechnung der Verdampfungsenthalpie	-
T	Temperatur	K
T_r, T_{rb}	Quotienten zur Berechnung der Verdampfungsenthalpie	-
t	Zeit	s
v_0	Leerrohrgeschwindigkeit	m/s
V_{Pore}	spezifisches Gesamtporenvolumen	m ³ /kg
V	Volumen	m ³
x	Molenbruch Adsorpt	-
X	Beladung	mol/kg
X_0	Sättigungsbeladung	mol/kg
X_{gl}	Beladung im Gleichgewicht	mol/kg
X_m	Isothermenparameter	mol/kg
y	Molenbruch in der Gasphase	-
Y	Molenbruch einer aktiven Komponente (IAS-Theorie) in der Gasphase	-
z	axiale Koordinate	m
α	Wärmeübergangskoeffizient	W/(m ² K)

β	isobarer Wärmeausdehnungskoeffizient	1/K
β	Stoffübergangskoeffizient	m/s
γ	Aktivitätskoeffizient	-
δ	Wandstärke	m
ε_L	Lückengrad der Schüttung	-
$\varepsilon_{L,\infty}$	Lückengrad der unendlich ausgedehnten Schüttung	-
ε_p	Partikelporosität	-
ε_{12}	Emissionsverhältnis	-
η	dynamische Viskosität	Pa s
η_{eff}	effektive Viskosität	Pa s
λ	Wärmeleitungskoeffizient	W/(m K)
Λ	freie Weglänge	nm
Λ	Wärmedispersionskoeffizient	W/(m K)
μ_p	Tortuositätsfaktor des Porensystems	-
u_g	kinematische Viskosität	m ² /s
U	molares Diffusionsvolumen	cm ³ /mol
π	Spreitungsdruck	N/m
ρ	Dichte	kg/m ³
ρ_c	wahre Dichte	kg/m ³
ρ_p	Partikeldichte	kg/m ³
ρ_s	Schüttdichte	kg/m ³
σ	Strahlungskonstante	W/(m ² K ⁴)
φ	Winkelcoordinate	rad
φ	relative Feuchte	%
Φ	relative Sättigung (Druck)	-

7.2 Indizes

<i>0</i>	Zustand bei Sättigung
<i>a</i>	außen
<i>Ads</i>	Adsorption
<i>Amb</i>	Umgebung
<i>aus</i>	Austrittsquerschnitt
<i>ax</i>	axiale Koordinatenrichtung (z)
<i>b</i>	Zustand bei Atmosphärendruck
<i>B</i>	Butan
<i>Bett</i>	Aktivkohlefestbett
<i>c</i>	Aktivkohle
<i>c</i>	Zustand im kritischen Punkt
<i>Dis</i>	Dispersion
<i>eff</i>	effektiv
<i>ein</i>	Eintrittsquerschnitt
<i>E</i>	Emission
<i>g</i>	Gasphase
<i>Gs</i>	Grenzschicht
<i>i</i>	Zählvariable
<i>i</i>	Adsorptiv Komponente <i>i</i>
<i>i</i>	innen
<i>I</i>	Isooctan
<i>j</i>	Zählvariable
<i>K</i>	Kraftstoff, CARB Phase II
<i>Kon</i>	Konvektion
<i>m</i>	Anzahl Komponenten
<i>m</i>	mittel
<i>m</i>	monomolekulare Bedeckung
<i>N</i>	Stickstoff
<i>p</i>	Partikel
<i>Pore</i>	Poren der Aktivkohle
<i>Q</i>	Quelle
<i>r</i>	radiale Koordinate
<i>R</i>	Rand
<i>R</i>	Wärmestrahlung
<i>rad</i>	radiale Koordinatenrichtung (r)
<i>s</i>	feste Phase, Aktivkohleschüttung

Sp	Speicher
T	Toluol
W	Wasser
$W\ddot{u}$	Wärmeübergang
z	axiale Koordinate
φ	Winkelkoordinate

7.3 Dimensionslose Kennzahlen

BIOT-Zahl für den Stofftransport

$$Bi^* = \frac{\beta \cdot R}{D_{eff}}$$

GRASHOF-Zahl

$$Gr = \frac{g \cdot l^3 \cdot \beta \cdot \Delta T}{\nu^2}$$

molekulare PÉCLET -Zahl für den Wärmetransport

$$Pe_0 = \frac{v_0 \cdot \rho_g \cdot c_{p,g} \cdot d_p}{\lambda_g}$$

molekulare PÉCLET-Zahl für den Stofftransport

$$Pe_{0,i,m} = \frac{v_0 \cdot d_p}{D_{i,m}}$$

NUSSELT-Zahl

$$Nu = \frac{\alpha \cdot d_p}{\lambda_g}$$

PRANDTL-Zahl

$$Pr = \frac{\rho_g \cdot c_{p,g} \cdot \nu_g}{\lambda_g}$$

RAYLEIGHT-Zahl

$$Ra = Gr \cdot Pr$$

REYNOLDS-Zahl

$$Re_0 = \frac{v_0 \cdot d_p}{\nu_i}$$

7.4 Abkürzungen

AKF	Aktivkohlebehälter
BAX1100	Aktivkohle, Typ BAX 1100 von Fa. Mead Westvaco
BAX1500	Aktivkohle, Typ BAX 1500 von Fa. Mead Westvaco
BET	BRUNAUER, EMMETT, TELLER
BJH	BARRETT, JOYNER, HALENDA
BWC	Butane Working Capacity, Butanarbeitskapazität
C40/4	zylindrische Formaktivkohle, Typ C40/4 von Fa. Carbo-Tech
CFC	Computational Fluid Dynamics

CNR115	Aktivkohle, Typ CNR 115 von Fa. NORIT
FID	Flammenionisationsdetektor
Fuel C	Modellkraftstoff, bestehend aus gleichen Volumenanteilen Toluol und Isooctan
IAST	Ideal Adsorbed Solution Theory
LDF	Linear Driving Force
MFC	Mass Flow Controller
MIAS	Modell der mehrphasig idealadsorbierten Lösung
MTZ	Massentransferzone
NRTL	Non-Random Two-Liquid Activity Coefficient Model
PDAE	Partial Differential Algebraic Equation
PDE	Partial Differential Equation
Pkw	Personenkraftwagen
PRAST	Predictive real Adsorbed Solution Theory
SC XII	Kornaktivkohle, Typ SC XII von Fa. Chemviron Carbon
SHED	Sealed Housing for Evaporation Determination

8 Literaturverzeichnis

- [ASTM 2854] American Society for Testing and Materials: ASTM D 2854-96 (reapproved 2000) Apparent density of activated carbon. 2000
- [ASTM 2862] American Society for Testing and Materials: ASTM D 2862 Standard test method for particle size distribution of granular activated carbon. 1992
- [ASTM 2866] American Society for Testing and Materials: ASTM D 2866-70 Total ash content of activated carbon. 1970
- [ASTM 2867] American Society for Testing and Materials: ASTM D 2867-95 Moisture in activated carbon. 1995
- [ASTM 3802] American Society for Testing and Materials: ASTM 3802-79 Ball-pan hardness of activated carbon. 1979
- [ASTM 3838] American Society for Testing and Materials: ASTM D 3838-80 (reapproved 1999) pH of activated carbon. 1999
- [ASTM 5029] American Society for Testing and Materials: ASTM D 5029-98 Bestimmung der wasserlöslichen Bestandteile von Aktivkohlen. 1998
- [ASTM 5228] American Society for Testing and Materials: ASTM D 5228-92 (reapproved 2000) Determination of the butane working capacity of activated carbon. 2000
- [ASTM 6385] American Society for Testing and Materials: ASTM D 6385-99 Bestimmung der säurelöslichen Bestandteile von Aktivkohlen durch Veraschung. 1999
- [ASTO-40] Aston, J. G.; Messerly, G. H.: The heat capacity and entropy, heats of fusion and vaporisation and the vapour pressure of n-butane. *J. Am. Chem. Soc.* 62, 1940, S. 1917-1923
- [BAI-03] Bai, X.; Isaac, K. M.; Klein, D.; Banerjee, R.; et al.: Multidimensional, time-accurate CFD simulation of adsorption/desorption in a carbon canister. *SAE Technical Paper Series*, 2003-01-1003, 2003
- [BARR-51] Barrett, E. P.; Joyner, L. G.; Halenda, P.P.: The determination of pore volume and area distributions in porous substances: I. Computations from nitrogen isotherms. *Journal of the American Chemical Society* 73, 1951, S. 373-380
- [BART-96a] Bart, H.-J.; Germerdonk, R.; Ning, P.: Numerical simulation of toluene adsorption on activated carbon in a technical column in the low concentration range. *Chemical Engineering Technology* 19, 1996, S. 347-356
- [BART-96b] Bart, H.-J.; Germerdonk, R.; Ning, P.: Two dimensional nonisothermal model for toluene adsorption in a fixed bed adsorber. *Chemical Engineering & Processing* 35, 1996, S. 57-64
- [BATH-01] Bathen, D.; Breitbach, M.: *Adsorptionstechnik*. Springer, Berlin, 2001
- [BATH-98] Bathen, D.: *Untersuchungen zur Desorption durch Mikrowellen*. 1998, Dissertation, Universität Dortmund

- [BOLT-01] Boltersdorf, U.: Zur Modellierung und Simulation gerührter Ein- und Mehrphasenreaktoren mit Zellennetzmodellen. 2001, Dissertation, Universität Dortmund
- [BOND-68] Bondi, A.: Physical properties of molecular crystals, liquids and glasses. John Wiley & Sons Inc., New York, 1968
- [BORN-96] Born, B.: Untersuchungen zur Adsorption von LCKW-Dämpfen aus Inertgasen an Adsorberpolymeren und Aktivkohlen. 1996, Dissertation, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg
- [BRAN-91] Brand, F.: Brennstoffe und Verbrennungsrechnung. FDBR-Fachbuchreihe Band 1, Vulkan-Verlag, 1991
- [BRIN-47] Brinkman, H. C.: Calculation of the viscous force exerted by a flowing fluid on a dense swarm of particles. Appl. Sci. Res. A1, 1947, S. 27-34
- [BRON-89] Bronstein, I. N.; Semendjajew: Taschenbuch der Mathematik. Harri Deutsch, 1989
- [BRUN-38] Brunauer, S.; Emmett, P. H.; Teller, E.: Adsorption of gases in multimolecular layers. Journal of the American Chemical Society 60, 1938, S. 309
- [CARB-95] California Air Resources Board CARB: Control of air pollution from new motor vehicles and new motor vehicles engines; certification and test procedures. U. S. Code of Federal Regulations, Title 40 Part 86, 1995
- [CEFI 11] European Council of Chemical Manufacturers' Federations: Testmethoden für Aktivkohlen, 1.1 Rütteldichte. 1986
- [CEFI 15] European Council of Chemical Manufacturers' Federations: Testmethoden für Aktivkohlen, 1.5 Druckverlust eines Gases beim Durchströmen einer Schicht körniger Aktivkohle. 1986
- [CEFI 23] European Council of Chemical Manufacturers' Federations: Testmethoden für Aktivkohlen, 2.3 Iodadsorption. 1986
- [CEFI 36] European Council of Chemical Manufacturers' Federations: Testmethoden für Aktivkohlen, 3.6 pH-Wert. 1986
- [CHAP-39] Chapman, S.; Cowling, T. G.: The mathematical theory of non-uniform gases. Cambridge University Press, 1939
- [DASZ-90] Daszkowski, T.; Eigenberger, G.: Zum Einfluss einer genaueren Strömungsmodellierung auf die Beschreibung von Festbettreaktoren. Chemie-Ingenieur-Technik 62, 1990, S. 852-855
- [DASZ-91] Daszkowski, T.: Strömung, Stoff- und Wärmetransport in schüttungsgefüllten Rohrreaktoren. 1991, Dissertation, Universität Stuttgart
- [DIN 51718] DIN Deutsches Institut für Normung e.V.: DIN 51718 Wassergehalt nach dem Trockenschrank-Verfahren. Beuth Verlag, Berlin
- [DIN 51719] DIN Deutsches Institut für Normung e.V.: DIN 51719 Aschegehalt. Beuth Verlag, Berlin
- [DIN 51720] DIN Deutsches Institut für Normung e.V.: DIN 51720 Gehalt an flüchtigen Bestandteilen und der Gehalt an fixem Kohlenstoff. Beuth Verlag, Berlin
- [DIN 51938] DIN Deutsches Institut für Normung e.V.: DIN 51938 Bestimmung der Korngrößenverteilung durch Sieben (Prüfung von Kohlenstoffmaterialien: Feststoffe). Beuth Verlag, Berlin

- [DIN 66131] DIN Deutsches Institut für Normung e.V.: DIN 66131 Bestimmung der spezifischen Oberfläche von Feststoffen durch Gasadsorption nach Brunauer, Emmett und Teller (BET). Beuth Verlag, Berlin
- [DIN 66133] DIN Deutsches Institut für Normung e.V.: DIN 66 133 Bestimmung der Porenvolumenverteilung und der spezifischen Oberfläche von Feststoffen durch Quecksilberintrusion. Beuth Verlag, Berlin
- [DIN 66134] DIN Deutsches Institut für Normung e.V.: DIN 66134 Bestimmung der Porengrößenverteilung und der spezifischen Oberfläche mesoporöser Feststoffe durch Stickstoffsorption; Verfahren nach Barrett, Joyner und Halenda (BJH). Beuth Verlag, Berlin, 1998
- [DIN 66135-4] DIN Deutsches Institut für Normung e.V.: DIN 66135-4 Mikroporenanalyse mittels Gasadsorption, Teil 4 Bestimmung der Porenverteilung nach Horvath-Kawazoe und Saito-Foley. Beuth Verlag, Berlin 2004
- [DIN 787-11] DIN Deutsches Institut für Normung e.V.: DIN EN ISO 787-11 Allgemeine Prüfverfahren für Pigmente und Füllstoffe – Bestimmung des Stampfvolumens und der Stampfdichte. Beuth Verlag, Berlin
- [DO-00] Do, D. D.; Do, H. D.: A model for water adsorption in activated carbon. Carbon 38, 2000, S. 767-773
- [DREI-02] Dreisbach, F.; Seif, R.; Lösch, H. W.: Messmethoden für Gasphasen-Adsorptionsgleichgewichte. Chemie-Ingenieur-Technik 74, 2002, S. 1353-1366
- [DREI-98b] Dreisbach, F.: Untersuchung von Adsorptionsgleichgewichten methanhaltiger Gasgemische an Aktivkohle als Grundlage zur Auslegung technischer Adsorptionsanlagen. Fortschritt-Berichte VDI Reihe 3 Verfahrenstechnik Nr. 547, VDI-Verlag GmbH, Düsseldorf, 1998
- [DUBI-60] Dubinin, M. M.: The potential theory of adsorption of gases and vapours for adsorbents with energetically nonuniform surfaces. Chem. Revs. 60, 1960, S. 235
- [EIDE-89] Eiden, U.: Über die Einzel- und Mehrstoffadsorption organischer Dämpfe auf Aktivkohlen. 1989, Dissertation, Universität Fridericiana Karlsruhe
- [EIGE-86] Eigenberger, G.; Ruppel, W.: Problems of mathematical modelling of industrial fixed-bed reactors. German Chemical Engineering 9, 1986, S. 74-83
- [ERGU-52] Ergun, S.: Fluid flow through packed columns. Chem. Eng. Progress 48, 1952, S. 89-94
- [EVER-71] Everett, D. H.; Bailey, A.; Cadenhead, D. A.; Davies, D. H.: Trans. Faraday Soc. 67, 1971, S. 231
- [FORB-94] Forbert, R.: Über die Sorptionsgleichgewichte von Wasser- und Lösungsmittel-Dämpfen auf Aktivkohle. VDI Fortschritt-Berichte Reihe 3 Nr. 369, VDI Verlag Düsseldorf, 1994
- [FRAT-93] Fratzscher, W., Picht, H.-P.: Stoffdaten und Kennwerte der Verfahrenstechnik. Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 1993
- [FRIE-88] Lipsmeier, A.: Tabellenbuch Metall- und Maschinentechnik. Dümmler Verlag, Bonn, 1988
- [GALL-70] Galloway, T. R.; Sage, B. H.: A model of the mechanism of transport in packed and fluidized beds. Chem. Eng. Sci. 25, 1970, S. 495

- [GANS-86] Gans, W.: Gleichgewicht und Kinetik bei der Adsorption organischer Dämpfe an Aktivkohle. Fortschrittberichte VDI Reihe 3 Verfahrenstechnik, VDI Verlag Düsseldorf, 1986
- [GIES-98a] Giese, M., Rottschäfer, K., Vortmeyer, D.: Measured and modelled superficial flow profiles in packed beds with liquid flow. *AIChE* 44, 1998, S. 484-491
- [GIES-98b] Giese, M.: Strömung in porösen Medien unter Berücksichtigung effektiver Viskositäten. 1998, Dissertation, TU München
- [GLUE-55] Glueckauf, E.: Theory of chromatography, Part 10 - formulae for diffusion into spheres and their application to chromatography. *Trans. Faraday Soc.* 51, 1955, S. 1540-1551
- [GNIE-81] Gnielinski, V.: Equations for the calculation of heat and mass transfer during flow through stationary spherical packings at moderate and high Peclet numbers. *Int. Chem. Eng.* 21, 1981, S. 378
- [GPRO-02] Process Systems Enterprise Ltd.: gPROMS introductory user guide, release 2.1.1. Handbuch, London, 2002
- [GREG-70] Gregg, S. J.; Hickman, J.: Proceedings of the third conference on industrial carbon and graphite. *Soc. Chem. Ind. Academic Press, London*, 1970, S. 146
- [GREG-91] Gregg, S. J.; Sing, K.S.W.: Adsorption, surface area and porosity. Academic Press London, 1991
- [HAND-68] Handley, D.; Heggs, P. J.: Momentum and heat transfer mechanisms in regular shaped packings. *Trans. Instn. Chem. Engrs.* 46, 1968, S. 251
- [HENN-72] Hennecke, F. W.: Über den Wandwiderstand beim Wärmetransport in Schüttungsrohren. 1972, Dissertation, TH Karlsruhe
- [HESC-96] Heschel, W.; Felgenhauer, A.; Erken, M.; Jackstädt, F.: Mathematische Modelle der Selbsterwärmung gasdurchströmter Aktivkohlefilter. *VGB Kraftwerkstechnik* 76, 1996, S. 46-51
- [HICK-58] Hickman, J.: 1958, Dissertation, Exeter University
- [HILL-48] Hill, T. L.: Statistical mechanics of multimolecular adsorption II. *J. Chem. Phys.* 14, 1948, S. 441
- [HOLL-01a] Holland, C. E.; Al-Muhtaseb, S. A.; Ritter, J. A.: Adsorption of C1-C7 normal alkanes on BAX activated carbon: 1. Potential theory correlation and adsorbent characterisation. *Ind. Eng. Chem. Res.* 40, 2001, S. 338-346
- [HOLL-01b] Holland, C. E.; Al-Muhtaseb, S. A.; Ritter, J. A.: Adsorption of C1-C7 normal alkanes on BAX activated carbon: 2. Statistically optimised approach for deriving thermodynamic properties from the adsorption isotherm. *Ind. Eng. Chem. Res.* 40, 2001, S. 319-337
- [HORV-83] Horvath, G.; Kawazoe, K.: *J. Chem. Eng. Japan* 16, 1983
- [HWAN-95] Hwang, K. S.; Jun, J. H.; Lee, W. K.: Fixed bed adsorption for bulk component system, non-equilibrium, non-isothermal and non-adiabatic model. *Chem. Eng. Sci.* 50, 1995, S. 813-825
- [IUPA-72] International Union of Pure and Applied Chemistry: Manual of Symbols and Terminology; Appendix 2, Pt. 1. *Pure Applied Chemistry* 31, 1972, S. 579-638

- [JESC-64] Jeschar, R.: Analogie zwischen Wärme- und Stoffübergang in Schüttungen aus Kugeln. Archiv für Eisenhüttenwesen 35, 1964, S. 955
- [JOHN-97] Johnson, P. J.; Khami, R. J.; Bauman, J. E.; Goebel, T. D.: Carbon canister development for enhanced evaporative emissions and on-board refueling. SAE Technical Paper Series, 970312, 1997
- [JUEN-66] Jüntgen, H.; Schwuger, M.: Aussagekraft der Quecksilber-Pososimetrie bei der Charakterisierung poröser Stoffe. Chemie-Ingenieur-Technik 38, 1966, S. 1271-1278
- [KAST-88] Kast, W.: Adsorption aus der Gasphase - Ingenieurwissenschaftliche Grundlagen und technische Verfahren. VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, 1988
- [KEEP-95] Keeping, B.: Efficient methods for the solution of large systems of differential-algebraic equations. 1995, Dissertation, Imperial College for Science, Technology and Medicine, London
- [KIEN-80] Von Kienle, H.; Bäder, E.: Aktivkohle und ihre industrielle Anwendung. Ferdinand Enke Verlag Stuttgart, 1980
- [KUEM-90] Kuemmel, R.; Worch, E.: Adsorption aus wässrigen Lösungen. VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, 1990
- [KUHN-94] Kuhn, U.: Beiträge zur Herstellung dampfaktivierter Formaktivkohlen unter Verwendung wasserlöslicher Bindemittel. 1994, Dissertation, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg
- [LANG-18] Langmuir, I.: The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. J. Amer. Chem. Soc. 40, 1918, S. 1361-1403
- [LAVO-96] Lavoie, G. A.; Johnson, P. J.; Hood J. F.: Carbon canister modelling for evaporative emissions: adsorption and thermal effects. International Spring Fuels & Lubricants Meeting, 961210, 1996, S. 1-22
- [LAVO-97] Lavoie, G. A.; Johnson, P. J.; Jamrog, J. R.: Activated carbon canister performance during diurnal cycles: An experimental and modeling evaluation. SAE Technical Paper Series, 971651, 1997, S. 253-263
- [LAVO-98] Lavoie, G. A.; Imai, Y. A.; Johnson, P. J.: A fuel vapour model (FVSMOD) for evaporative emissions system design and analysis. SAE Technical Paper Series, 982644, 1998
- [LING-96] Lingg, G.: Die Modellierung gasdurchströmter Festbettadsorber unter Beachtung der ungleichmäßigen Strömungsverteilung und äquivalenter Einphasenmodelle. 1996, Dissertation, Universität München
- [LITT-68] Littmann, H.; Barile, R. G.; Pulsifer, A. H.: Gas-particle heat transfer coefficients in packed beds at low reynolds numbers. I&EC Fundamentals 7, 1968, S. 554
- [MARK-31] Markham, E. C.; Benton, A. F.: The adsorption of gas mixtures by silica. J. Am. Chem. Soc. 2, 1931, S. 497
- [MASO-58] Mason, E. A.; Saxena, S. C.: Heat conductivity of gas mixtures. Phys. Fluids 1, 1958, S. 361
- [MCCO-63] Mc Connachie, J. T. L.; Thodos, G.: Transfer processes in the flow of gases through packed and distended beds. AIChE Journal 9, 1963, S. 60

- [MERS-88] Mersmann, A.: Adsorption, in Ullmann's encyclopaedia of industrial chemistry, B3 Chapter 9. VCH, Weinheim, 1988
- [MOHR-97] Mohr, U.: Activated carbon canisters of automobiles. *Filtration & Separation* 34, 1997, S. 1016-1018
- [MYER-65] Myers, A. L.; Prausnitz, J. M.: Thermodynamics of mixed gas adsorption. *AIChEJ.* 11, 1965, S. 121-127
- [MYER-99] Myers, A. L.; Siperstein, F. R.: Adsorption in zeolites: loading, heats and entropies of pure and mixed gases. *AIChE Annual Meeting*, Oct. 31.-Nov. 5., Dallas, 1999
- [NAKA-01] Nakai, K.: Development of automatic adsorption apparatus for binary mixture: measurement of individual adsorption isotherms of ethanol and water from their mixed vapours by active carbon fibre. *Journal of Colloid and Interface Science* 240, 2001, S. 17-23
- [NEIT-02] Neitsch, M.; Heschel, W.; Suckow, M.: Ein neues Isothermenmodell zur Beschreibung der Adsorption von Wasserdampf an porösen und nichtporösen Kohlenstoffadsorbentien. Vortrag bei der internen Arbeitssitzung des Fachausschuss Adsorption, Bingen, 2002
- [NIST-03] NIST, National Institute of Standards and Technology: NIST chemistry web book with reference to authors. 2003
- [OLAZ-95] Olazar, M.; San José, M. J.; Penas, F. J.; Aguayo, A. T.; Arandes, J. M.; Bilbao, J.: A simplified model for gas flow in conical spouted beds. *The Chemical engineering Journal* 56, 1995, S. 19-26
- [ÖZKA-03] Özkaya, Y: Auslegung und Gestaltung von Aktivkohlefiltern für den europäischen und amerikanischen Markt. Tagungsbeitrag, Emissionen aus Kraftstoffsystemen von Pkw, HdT, Essen, 2003
- [PITZ-43] Pitzer, K. S.; Scott, D. W.: The thermodynamics and molecular structure of benzene and its methyl derivatives. *J. Am. Chem. Soc.* 65, 1943, S. 803-829
- [POLA-14] Polanyi, M.: *Verh. Dtsch. Phys. Ges.* 16, 1914, S. 1012
- [REID-87] Reid, R. C.; Prausnitz, J. M.; Poling, B. E.: *The properties of gases and liquids.* McGraw Hill, 1987
- [RIPP-84] Ripperger, S.; Germerdonk, R.: Kinetik der Adsorption organischer Stoffe an umströmten Aktivkohlekörnern. *Chemie-Ingenieur-Technik* 56, 1984, S. 131-132
- [ROOT-67] Rootare, H. M.; Prenzlów, C. F.: Surface areas from mercury porosimeter measurements. *J. Phys. Chem.* 71, 1967, S. 2733-2736
- [RUDI-91] Rudisill, E. N.; Le Van, M. D.: Constant pattern behaviour for adsorption processes with nonplug flow. *Ind. Eng. Chem. Res.* 30, 1991, S. 1054-1060
- [RUDZ-92] Rudzinski, W.; Everett, D. H.: *Adsorption of gases on heterogeneous surfaces.* Academic Press, London, 1992
- [RUTH-84] Ruthven, Douglas M.: *Principles of adsorption and adsorption processes.* John Wiley & Sons, 1984

- [SCHL-88] Schlünder, E.-U.; Tsotsas, E.: Wärmeübertragung in Festbetten, durchmischten Schüttgütern und Wirbelschichten. Thieme-Verlag, Stuttgart, 1988
- [SCHU-82] Schuster, J.: Strömungs-Porositätsverteilung in durchströmten Festbetten. 1982, Dissertation, TU München
- [SCHW-66] Schwuger, M. J.: Adsorptionskinetik organischer Moleküle an Aktivkohlen definierter Porenstruktur unter den Bedingungen der Trinkwasseraufbereitung. 1966, Dissertation, Rheinisch-Westfälische TH Aachen
- [SEIF-03] Seif, R.: Entwicklung und Aufbau neuer Sorptionsmessapparaturen auf der Basis von Magnetschwebewaagen. 2003, Dissertation, Universität Bochum
- [SIEV-93] Sievers, W.: Über das Gleichgewicht der Adsorption in Anlagen zur Wasserstoffgewinnung. 1993, Dissertation, TU München
- [SIPS-48] Sips, R.: Structure of a catalyst surface. *J. Chem. Phys.* 16, 1948, S. 490
- [SOHN-02] Sohnmann, J.; Kümmel, R.: Aktivkohle zur Abscheidung von Kohlenwasserstoffen in Pkw-Tanksystemen. In Steinmetz, E. (Herausgeber): Emissionen aus Kraftstoffsystemen von Pkw. Haus der Technik Fachbuch Band 15, Expert Verlag, Renningen, 2002
- [STAU-94] Staudt, R.: Analytische und Experimentelle Untersuchungen von Adsorptionsgleichgewichten reiner Gase und Gasgemische an Aktivkohle und Zeolithen. 1994, Dissertation, Universität-Gesamthochschule-Siegen
- [STAU-96] Staudt, R.; Dreisbach, F.; Keller, J. U.: Generalised isotherms for mono- and multicomponent adsorption. *Fundamentals of Adsorption*, 1996, S. 865-872
- [STAU-97b] Staudt, R.; Dreisbach, F.; Keller, J. U.: Analyse und Auswertung von experimentellen Adsorptionsgleichgewichtsdaten. *Chemie-Ingenieur-Technik* 69, 1997, S. 1325-1326
- [STIE-94] Stieß, M.: Mechanische Verfahrenstechnik 2., 1994
- [STOE-90] Stoeckli, F.: Microporous carbons and their characterisation: The present state of the art. *Carbon* 28, 1990, S. 1-6
- [STRA-96] Strauß, K.: Formelsammlung zur Grundvorlesung. Universität Dortmund, Lehrstuhl Energieprozesstechnik und Strömungsmechanik, 1996
- [TALU-96] Talu, O.; Meunier, F.: Adsorption of associating molecules in micropores and application to water on carbon. *AIChE Journal* 42, 1996, S. 808
- [TALU-99] Talu, O.; Staudt, R.: Association theory for multicomponent adsorption. World Scientific, 1999
- [TÓTH-62] Tóth, J.: Gas-Dampf-Adsorption an festen Oberflächen inhomogener Aktivitäten. *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.* 22, 1962
- [TSOT-00] Tsotsas, E.: Entwicklungsstand und Perspektiven der Modellierung von Transportvorgängen in durchströmten Festbetten. *Chemie-Ingenieur-Technik* 72, 2000, S. 313-321
- [URBA-89] Urbanic, J. E.; Oswald, E. S.; Wagner, N. J.; Moore, H. E.: Effect of humid purge air on the performance of commercial activated carbons used for evaporative emission control. *SAE Technical Papers*, 1989

- [VDI-02] Verein Deutscher Ingenieure: VDI-Wärmeatlas. Auflage 9, Springer-Verlag, Berlin, 2002
- [VGEM-96] von Gemmingen, U.; Schweighart, P.; Sievers, W.: Adsorptionsapparate in Thermisches Trennen, Ausrüstungen und ihre Berechnung. 1996, S. 617-684
- [VORT-83] Vortmeyer, D., Schuster, J.: Evaluation of steady flow profiles in rectangular and circular packed beds by a variational method. Chem. Eng. Sci. 38, 1983, S. 1691-1699
- [VOSS-01] Voss, C.: Zur Bestimmung der Adsorptionsgleichgewichte von Gasen und Dämpfen an Herdofenkoks. Berichte aus der Verfahrenstechnik, Shaker Verlag Aachen, 2001, Dissertation, BTU Cottbus
- [WAGN-99] Wagner, C.: Dynamische Simulation exothermer Reaktionen in Aktivkohlesorbern. 1999, Dissertation, Universität Dortmund
- [WASH-21] Washburn, E. W.: Phys. Rev. Ser. 2, 17, 1921, S. 273
- [WEIS-86] Weiß, S. [Herausgeber]: Verfahrenstechnische Berechnungsmethoden, Teil 7: Stoffwerte. VCH, Weinheim, 1986
- [WEST-02] Mead Westvaco: Bleed Emissionen von Aktivkohlefiltern. Vortrag, Haus der Technik, Essen, 2002
- [WILK-50] Wilke, C. R.: J. Chem. Phys. 18, 1950, S. 517
- [WILL-45] Williamham, C. B.; Taylor, W. J. et al.: Vapour pressures and boiling points of some paraffin, alkylcyclopentane and alkylcyclohexane hydrocarbons. J. Res. Natl. Bur. Stand. (U.S.) 35, 1945, S. 219-244
- [WINT-00a] Winterberg, M.; Tsotsas, E.; Krischke, A.; Vortmeyer, D.: A simple and coherent set of coefficients for modelling of heat and mass transport with and without chemical reaction in tubes filled with spheres. Chemical Engineering Science 55, 2000, S. 967-979
- [WINT-00c] Winterberg, M.; Tsotsas, E.: Modelling of heat transport in beds packed with spherical particles for various bed geometries and/or boundary conditions. Int. Journal of Thermal Science 39, 2000, S. 556-570
- [WINT-00d] Winterberg, M.; Tsotsas, E.: Correlations for effective transport coefficients in beds with cylindrical particles. Chem. Eng. Sci. 55, 2000, S. 5937-5943
- [ZEHN-70] Zehner, P.; Schlünder, E.U.: Wärmeleitfähigkeit von Schüttungen bei mäßigen Temperaturen. Chemie-Ingenieur-Technik 42, 1970, S. 933
- [ZUMK-95] Zumkeller, H.-J.; Bart, H.-J.; Germerdonk, R.: Modellierung der Toluoladsorption an wasserdampfregenerierten Aktivkohleschüttungen unter Berücksichtigung des Beladungsprofils. Chemie-Ingenieur-Technik 67, 1995, S. 1205

9 Anhang

9.1 Berechnungsmethoden der verwendeten Stoffdaten

In den nachfolgenden Abschnitten werden Berechnungsmethoden von Stoffdaten dokumentiert, die den Stoff- und Wärmetransport betreffen. Es werden die detaillierten formalen Zusammenhänge angegeben, die als algebraische Gleichungen in das mathematische Modell Eingang finden.

Bei der Ausführung der Simulation wird kein Stoffdatenpaket benutzt. Diese Vorgehensweise wird gewählt, damit vollständige Transparenz gewährleistet ist.

• Dynamische Viskosität

Zur Berechnung der dynamischen Viskosität eines Gasgemischs mit n Bestandteilen aus der Viskosität der Einzelkomponenten η_i empfehlen WEISS et al. [WEIS-86] die CHAPMAN-ENSKOG-THEORIE [CHAP-39] mit

$$\eta_g = \frac{\sum_{i=1}^n y_i \cdot \eta_i}{\sum_{j=1}^n (\eta_j \cdot \Phi_{ij})} \quad (9.1)$$

wobei Effekte zweiter Ordnung vernachlässigt werden. Für die Bestimmung der Parameter Φ_{ij} liefert der Ansatz von WILKE [WILK-50]

$$\Phi_{ij} = \frac{\left(1 + \left(\frac{\eta_i}{\eta_j} \right)^{1/2} \cdot \left(\frac{M_j}{M_i} \right)^{1/4} \right)^2}{\left(8 \cdot \left(1 + \frac{M_i}{M_j} \right) \right)^{1/2}} \quad (9.2)$$

gute Ergebnisse.

Die Temperaturabhängigkeit der dynamischen Viskosität η_i der Einzelkomponenten i wird durch den Ansatz

$$\eta_i = \eta_{i,0} \cdot \left(\frac{T_g}{T_0} \right)^{\left(\frac{A_i + B_i}{T_g} \right)} \quad (9.3)$$

beschrieben [WEIS-86]. Hierin ist $\eta_{i,0}$ die dynamische Viskosität der Komponente i bei der Bezugstemperatur $T_0 = 293 \text{ K}$. Die Werte der Parameter aus Gl. (9.3) können Tab. 9.1 entnommen werden [WEIS-86].

Tab. 9.1: Koeffizienten zur Berechnung der dynamischen Viskosität nach Gl. (9.3)

Gas	$\eta_{i,0}$ bei 293 K $10^{-7} \text{ Pa}\cdot\text{s}$	A_i K	B_i -	Temperaturbereich K
Stickstoff	174,8	16,6	0,651	200-1000
n-Butan	73,8	-10,41	0,986	100-1000
Toluol	68,6	60,06	0,888	290-870
Isooctan	53,4	8,09	0,931	290-570

• Molekulare Diffusivität

Wenn eine Komponente i durch ein Gemisch aus m stationären Komponenten diffundiert, gilt für den molekularen Gasdiffusionskoeffizienten $D_{i,m}$

$$\frac{1 - c_i}{D_{i,m} \rho_g} = \sum_{j \neq i}^m \left(\frac{c_j}{\rho_g} \cdot \frac{1}{D_{i,j}} \right), \quad (9.4)$$

wobei in vorstehender Gleichung die molekularen binären Koeffizienten $D_{i,j}$ nach VDI-Wärmeatlas [VDI-02] mit der Beziehung von FULLER et al.

$$D_{i,j} = \frac{1.013 \cdot T^{1.75} \cdot \sqrt{\frac{M_i + M_j}{M_i \cdot M_j}} \cdot 10^{-3}}{\rho \cdot \left((\sum u_i)^{1/3} + (\sum u_j)^{1/3} \right)^2} \quad (9.5)$$

verwendet werden [KAST-88]. Hierbei müssen der Druck in *bar*, die molaren Diffusionsvolumina v_i und v_j in cm^3/mol und die Molmassen in g/mol eingesetzt werden.

• Wärmeleitfähigkeit

Für die Wärmeleitfähigkeit des Gasmischs λ_g wird laut VDI-Wärmeatlas [VDI-02] die Mischungsformel nach WASSILJEWA [REID-87]

$$\lambda_g = \frac{\sum_{i=1}^n y_i \cdot \lambda_i}{\sum_{j=1}^n (y_j \cdot \Phi_{ij})} \quad (9.6)$$

empfohlen. Mit n wird die Anzahl der Komponenten im Gemisch angegeben, hier also alle adsorbierenden Komponenten plus Trägergas. Für Φ_{ij} gilt nach MASON und SAXENA [MASO-58]

$$\Phi_{ij} = \frac{\left(1 + \left(\frac{\eta_i}{\eta_j} \right)^{1/2} \cdot \left(\frac{M_j}{M_i} \right)^{1/4} \right)^2}{\left(8 \cdot \left(1 + \frac{M_i}{M_j} \right) \right)^{1/2}} \quad (9.7)$$

Die Temperaturabhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit der Einzelkomponenten kann nach WEISS et al. [WEIS-86] durch einen Gl. (9.3) analogen Ansatz beschrieben werden. Da die erforderlichen Parameter für die hier eingesetzten Adsorptive nicht verfügbar sind, wird die temperaturabhängige Wärmeleitfähigkeit durch lineare Regression tabellierter Werte aus [VDI-02] abgeleitet:

$$\lambda_i = m_i \cdot T_g + b_i \quad (9.8)$$

Achsenabschnitt und Steigung sind in Tab. 9.2 wiedergegeben.

Tab. 9.2: Parameter zur Berechnung der temperaturabhängigen Wärmeleitfähigkeit nach Gl. (9.8)

Gas	m_i $10^{-5} \text{ W/(m K}^2)$	b_i 10^{-3} W/(m K)	Temperaturbereich K
Stickstoff	6,5160	6,4836	273,15 bis 373,15
n-Butan	9,7460	-12,4876	225 bis 320
Toluol	6,5437	-13,9211	320 bis 410
Isooctan	10,5279	-23,4687	398,8 bis 455

• Spezifische Wärmekapazität

Zur Berechnung der Wärmekapazität des Gasgemischs aus m Bestandteilen (Adsorptive und Trägergas) folgt durch Summation der massenanteiligen Reinstoffwerte [BRAN-91, VDI-02]

$$c_{p,g} = \frac{1}{\rho_g} \sum_i^m (c_i \cdot c_{p,i,g}). \quad (9.9)$$

Die Konzentration des Trägergases wird dabei nach Gleichung (3.47) und die Dichte des Gasgemischs nach Gleichung (3.35) berechnet. Die temperaturabhängige Wärmekapazität der Reinstoffe in der Gasphase wird nach VDI-Wärmeatlas [VDI-02] durch ein Polynom vierter Ordnung angegeben:

$$c_{p,i,g} = \frac{4,1868}{M_i} \cdot (A_i + B_i \cdot T_g + C_i \cdot 10^{-5} \cdot T_g^2 + D_i \cdot T_g^3). \quad (9.10)$$

Die Parameter A_i , B_i , C_i und D_i zur Berechnung nach Gl. (9.10) sind in Tabelle Tab. 9.3 aufgeführt.

Tab. 9.3: Parameter zur Berechnung der temperaturabhängigen spezifischen Wärmekapazität der gasförmigen Reinstoffe nach Gl. (9.10)

Gas	A_i	B_i	C_i	D_i
n-Butan	2,0064	0,085592	-0,00004098	2,7892E-08
Toluol	-8,0656	0,132327	-0,00008086	2,8934E-08
Isooctan	-5,9159	0,207227	-0,00012481	7,9991E-08

Die temperaturabhängige Wärmekapazität der Reinstoffe in der flüssigen Phase wird nach FRATZSCHER und PICHT [FRAT-93] mit einem Polynom dritter Ordnung angegeben:

$$c_{p,i,l} = \frac{4,1868}{M_i} \cdot (U_i + V_i \cdot T_s + W_i \cdot T_s^2). \quad (9.11)$$

Die Werte nach Gl. (9.10) und (9.11) resultieren in J/(kg K) , wenn die Temperatur in K und die Molmasse in kg/mol eingesetzt werden.

Die Parameter U_i , V_i und W_i zur Berechnung nach Gl. (9.11) sind in Tab. 9.4 aufgeführt.

Tab. 9.4: Parameter zur Berechnung der temperaturabhängigen spezifischen Wärmekapazität der flüssigen Reinstoffe nach Gl. (9.11)

Gas	U_i	V_i	W_i
n-Butan	30,153188	-0,046371	0,00019193
Toluol	33,735414	-0,0403651	0,00017767
Isooctan	56,875984	-0,067281	0,00027364

Die spezifische Wärmekapazität von Stickstoff kann im betrachteten Temperaturintervall mit $c_{p,N} = 1\,026,3\text{ J/(kg K)}$ als konstant angesehen werden [FRAT-93]. Die spezifische Wärmekapazität von Aktivkohle für die Gasreinigung wird allgemein mit $c_{p,s} = 840\text{ J/(kg K)}$ angegeben (siehe auch Tab. 4.2).

• Dampfdruck bei Sättigung

Zur Berechnung der relativen Sättigung in den Isothermengleichungen wird der Sättigungsdampfdruck bei Isothermentemperatur benötigt. Hierfür wird die ANTOINE-Gleichung

$$\log_{10}(p_{o,i}) = A - \left(\frac{B}{T_s + C} \right) \quad (9.12)$$

herangezogen. Sie liefert den Druck in *bar*, wenn die Temperatur in *K* und die Parameter A, B und C entsprechend Tab. 9.5 eingesetzt werden.

Tab. 9.5: Koeffizienten zur Berechnung des Dampfdrucks bei Sättigung nach Gl. (9.12)

Adsorptiv	Temperaturbereich	A	B	C	Referenz
Butan	195,11 bis 272,81 K	3,85002	909,65	-36,146	[ASTO-40]
Toluol	273 bis 323 K	4,14157	1.377,578	-50,507	[PITZ-43]
Isooctan	297,51 bis 373,28 K	3,93679	1257,84	-52,415	[WILL-45]

Die so berechneten Dampfdrücke zeigen gute Übereinstimmung mit den in [VDI-02] tabellierten Werten. Diese Überprüfung ist insbesondere für Butan relevant, da hier die ANTOINE-Gleichung auch deutlich außerhalb des in Tab. 9.5 angegebenen Temperaturbereichs angewendet wird.

9.2 Technische Daten und Ausrüstung der Versuchsanlagen

• Stickstoffsorption

Die Stickstoffsorptionsmessungen zur Auswertung der Mikro- und Makroporenverteilung wurden in der Apparatur SORPTOMATIC 1990 von Thermo Electron Corporation, Italien, durchgeführt. Das Messgerät ermöglicht die Mikroporenanalyse gemäß DIN 66135, Teil 1. Die SORPTOMATIC 1990 ist ein PC gesteuertes volumetrisches Gasadsorptionsgerät. Alle das Messgas kontaktierenden Teile sind aus Edelstahl gefertigt. Das Messgerät enthält einen leistungsfähigen Mikroprozessor, der alle Phasen der Probenvorbereitung und Messung kontrolliert. Die Steuerung und Messwertaufnahme erfolgt über eine Standard RS232 Schnittstelle. Die A.G.I.S. (Automatic Gas Introduction System)-Technik ermöglicht der SORPTOMATIC 1990, die Gasdosagen automatisch den aktuellen Messparametern der Probe anzupassen.

Tab. 9.6: Technische Daten Stickstoffsorptionsmessung

Technische Daten	Einheit	Wert	Ablauf
Unterdruck	Pa	10^{-1}	Probenvorbereitung
Temperatur	°C	300	
Dauer Entgasung	h	3	
Temperatur Messung	K	77	Aufnahme Isotherme

• Quecksilberporosimetrie

Die Quecksilberintrusionsmessungen wurden mit dem Gerät PASCAL 140 (Niederdruckeinheit) sowie dem PASCAL 440 (Hochdruckeinheit) von Thermo Electron Corporation, Italien, durchgeführt.

Das Niederdruck-Porosimeter PASCAL 140 arbeitet im Druckbereich von Vakuum bis 400 kPa . Damit können Makroporen im Bereich von 58 bis $1,9 \mu\text{m}$ bestimmt werden. Des Weiteren dient es zur Probenvorbereitung und zum Füllen der Dilatometer mit Quecksilber unter Vakuum in Verbindung mit der Hochdruckstation PASCAL 440. Nach dem Befüllen und der Niederdruckmessung können die Dilatometer in die Hochdruckstation umgesetzt werden und die Messung kann bei den entsprechend höheren Drücken fortgesetzt werden. Die Messwerte der Niederdruck- und der Hochdruckmessungen werden anschließend mit Hilfe der PASCAL Software kombiniert und man erhält somit eine komplette Porenweitenverteilung im Meso- und Makroporenbereich. Die Automatisierung der Messung stellt eine gute Reproduzierbarkeit der Ergebnisse sicher.

Das Gerät PASCAL 440 ist eine Hochdruckmessstation der PASCAL Serie. Das PASCAL 440 ermöglicht es, Porenvolumina bis 500 mm^3 zu erfassen. Der Enddruck ist auf 400 MPa limitiert. Die kleinsten zu bestimmenden Poren sind $1,8 \text{ nm}$ groß. Es ist besonders geeignet für Keramiken, Sintermetalle, sehr dichte Materialien und alle Festkörper wie Aktivkohle, die Poren im Bereich kleiner Mesoporen haben.

• Volumengravimetrie

Die Messung der Adsorptionsgleichgewichte verschiedener Adsorptive an Aktivkohle wurden in einer volumetrisch-gravimetrischen Apparatur durchgeführt. Der gravimetrische Teil besteht aus einer Magnetschwebewaage von Fa. Rubotherm, Bochum. Der volumetrische Teil besteht aus einer automatisierten Dosiereinrichtung mit zwei kalibrierten Dosiervolumina und einer Kaskade aus drei Drucksensoren von Fa. BEL, Japan.

Tab. 9.7: Technische Daten und Ausrüstung der volumetrisch gravimetrischen Sorptionsapparatur

Bauteil	Technische Daten	Beschreibung
Magnetschwebwaage mit Druckgehäuse (Messkammer)		
Druck	<i>UHV bis 135 bar</i>	<i>Oberteil des Druckgehäuses aus Kupfer-Chrom-Zirkon; innere Oberfläche vergoldet. Unterteil aus austenitischem Edelstahl; goldbeschichtete Kupferdichtung zwischen beiden Teilen. Sonstige innere Teile aus Edelstahl.</i>
Temperatur	<i>bis 150 °C</i>	
Messlast	<i>5 bis 20 g</i>	
Auflösung	<i>0,01 mg</i>	<i>Temperierung mit Flüssigkeits-Umwälzthermostat Julabo TD6</i>
Reproduzierbarkeit	<i>± 0,02 mg</i>	
relativer Fehler	<i>< 0,002 % v. M.</i>	
Senkkörper		
Masse	<i>20 g</i>	<i>Ti-Senkkörper zur simultanen Dichte- und Sorptionsmessung</i>
volumetrischer Teil		
Anschlüsse für gasförmige Adsorptive	<i>2</i>	<i>Automatische Dosierung von Gasen oder Dämpfen. Zwei kalibrierte Dosiervolumina, Ventile und Umwälzpumpe für Adsorptive. Achtportventil zum Anschluss an Gasanalyse.</i>
Anschlüsse für flüssige Adsorptive	<i>2 Stahlbehälter</i>	
Temperatur	<i>bis 80 °C</i>	<i>Temperierung des gesamten volumetrischen Dosierteils mittels Luftbad</i>
Druckbereich	<i>UHV bis 135 bar</i>	
Druckmessung		
I: Endwert, Genauigkeit	<i>0,013 bar, ± 0,25 % v. M.</i>	<i>Druckmesskaskade aus vier hochgenauen Drucksensoren (Fa. MKS).</i>
II: Endwert, Genauigkeit	<i>1,3 bar, ± 0,25 % v. M.</i>	
III: Endwert, Genauigkeit	<i>35 bar, ± 0,1 % v. E.</i>	
IV: Endwert, Genauigkeit	<i>135 bar, ± 0,1 % v. E.</i>	
Vakuumerzeugung		
erreichbares Endvakuum	<i>< 1 · 10⁻⁸ mbar</i>	<i>Turbomolekularpumpstand bestehend aus einer Membranvorpumpe und einer Hochvakuumturbomolekularpumpe</i>
Saugvermögen	<i>33 l/s</i>	

• Durchbruchanalyse im technischen Maßstab

Die Durchbruchuntersuchungen im technischen Maßstab erfolgten mittels einer teilautomatisierten Anlage der Firma Mahrenholtz + Partner, Hannover, die die erforderlichen Gasströme zur Verfügung stellt. Die Anlage wurde um die Messtechnik zur Aufnahme der Temperatur- und Konzentrationsverläufe erweitert. Zur Gasanalyse wurde ein Massenspektrometer eingesetzt, dessen technische Daten in Tab. 9.9 aufgeführt sind.

Tab. 9.8: Technische Daten und Ausrüstung der Apparatur zur Aufnahme von Durchbruchkurven im Adsorber mit technischem Maßstab

Bauteil	Technische Daten	Beschreibung
Gasanschlüsse		
Druckluft	6 bar -10 °C Taupunkt ölfrei	Butan und Stickstoff aus Druckgasflaschen, Druckluft aus dem Hausnetz. Aufbau der Gasdosierung, der Anlagensteuerung und der Datenverarbeitung in einem 19" Schrank, der zum Exschutz an die Laborabsaugung angeschlossen ist.
Stickstoff	6 bar	Standort des Adsorbers im Abzug.
Butan	1,3 bar	
Gasdosierung		
Butan MFC I: MFC II: Fehler:	0 bis 50 g/h 0 bis 3 kg/h 0,5 % v. M. + 0,5 % v. E.	Die Einstellung der Butan- und Stickstoffströme erfolgt mittels Massenflussreglern (Fa. Brooks). Als treibende Kraft für die Strömung dient der Überdruck aus der Gasversorgung.
Stickstoff MFC: Fehler:	0 bis 50 g/h 0,5 % v. M. + 0,5 % v. E.	Die Desorption erfolgt im Saugbetrieb mit Umgebungsluft oder mit konditionierter Luft, die aus dem Druckluftnetz entspannt vorgelegt wird. Die treibende Kraft wird von einer Saugstrahlpumpe aufgebracht, die einen Luftstrom durch den Aktivkohlebehälter saugt. Zur Regelung der Saugstrahlpumpe wird der Istwert ausgewertet, der per Massenflussmessung am Lufteintritt des Adsorbers gemessen wird.
Luft Saugstrahlpumpe: Fehler:	0 bis 50 l/min 0,5 % v. M. + 0,5 % v. E.	

• Gasanalyse

Zur Gasanalyse wurde ein Massenspektrometer der Fa. Pfeiffer Vacuum eingesetzt. Das Gerät vom Typ OmniStar besteht aus der beheizten Kapillarleitung, der beheizten Blende, dem Quadrupol-Massenfilter (Typ QMA 200), dem Faraday-Auffänger (Typ C-SEM), sowie dem Zähler.

Tab. 9.9: Technische Daten des Massenspektrometers

Bauteil	Technische Daten	Beschreibung
Kapillarleitung, Gaseinlass		
Probengasdruck	1 bis 1000 mbar	Quantitative Gasanalyse, auch für unpolare Moleküle, Edelgase und kondensierbare Gase, im Konzentrationsbereich von 100 % bis 10 ppm.
Betriebstemperatur	bis 200 °C	
Gasflussrate	1 bis 2 sccm	
Quadrupol-Massenfilter, QMA 200		
Stabdurchmesser	6 mm	Stabsystem aus Edelstahl.
Stablänge	100 mm	
Detektor, C-SEM/Faraday		
Massenbereich	1 bis 200 amu	

9.3 Chemische, physikalische und mechanische Analysen und Ergebnisse

In den folgenden Abschnitten werden einzelne Analyseverfahren näher beschrieben. Es werden auch Ergebnisse präsentiert, wenn sie nicht schon in Tab. 4.3 zusammengefasst sind.

- **Aschegehalt**

Die Bestimmung des Aschegehalts erfolgt beispielsweise nach DIN 51 719, Aschegehalt [DIN 51719]. Eine gewogene Probemenge wird auf einem Porzellantiegel im elektrisch beheizten Muffelofen auf 815 °C erhitzt und bei dieser Temperatur in mindestens einer Stunde vollständig verascht. Aus der Menge des Verbrennungsrückstands wird der Aschegehalt berechnet. Als Ergebnis der Prüfung wird der Aschegehalt der wasserfreien Aktivkohle in % der Ursprungsmasse angegeben.

Sollten 815 °C zu hoch sein und es zum unerwünschten Vergasen einzelner Aschebestandteile kommen, kann die Bestimmung des Aschegehalts nach ASTM D 2866-70, Total Ash Content of Activated Carbon, durchgeführt werden [ASTM 2866]. Hier wird bei 650 ± 25 °C verascht.

Es fällt der hohe Aschegehalt der BAX 1100 auf (vergleiche Tab. 4.3). Dieser ist auf ein mineralisches Bindemittel zurück zu führen. Die BAX 1500 weist trotz ihrer sehr hohen Aktivierung einen erstaunlich niedrigen Aschegehalt auf. Vor allem bei dampfaktivierten Kohlesorten gehen hohe Aktivierungsgrade oft einher mit einem erhöhten Aschegehalt, da die mineralischen Bestandteile im Gegensatz zum Kohlenstoff während der Aktivierung im Material verbleiben. Die hier untersuchten Kohlesorten sind chemisch aktiviert. Bei chemisch aktivierten Sorten können gegebenenfalls vorhandene Salzbestandteile zumindest teilweise bei der Aktivierung beziehungsweise einem nachgeschalteten gründlichen Spülvorgang entfernt werden.

- **Flüchtige Bestandteile und fixer Kohlenstoff**

Der Gehalt an flüchtigen Bestandteilen und der Gehalt an fixem Kohlenstoff werden nach DIN 51720 bestimmt. Eine analysenfeuchte Probe wird unter Luftabschluss bei einer Temperatur von 900 °C verkocht. Tiegelkoks ist der hierbei verbleibende Rückstand. Die um den Aschegehalt verminderte Ausbeute an Tiegelkoks wird fixer Kohlenstoff genannt. Der Gehalt an flüchtigen Bestandteilen wird für die wasserfreie Probe aus der Gewichts-differenz vor und nach dem Verkoken berechnet und in % der Ursprungsmasse angegeben [DIN 51720].

- **Wassergehalt**

Die Adsorption von Wasser ist im Vergleich zu der von Kohlenwasserstoffen ein sehr langsamer Prozess. Bei der Desorption tritt eine ausgeprägte Hysterese auf. Sehr feuchte Aktivkohlen benötigen oft eine längere Trockenzeit, sie kann bis zu 24 h betragen [KIEN-80].

Der Wassergehalt kann nach DIN 51718, Wassergehalt mit dem Trockenschrank-Verfahren, bestimmt werden [DIN 51718]. Eine gewogene Probe der Formaktivkohle wird im Trockenschrank bei 106 °C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Die Gewichts-differenz, angegeben in % der Ursprungsmasse, entspricht dem Wassergehalt. VON KIENLE [KIEN-80] gibt an, 106 °C kann für mikroporöse Aktivkohle zu niedrig sein und verweist auf die DIN 19603, Aktivkohlen zur Wasseraufbereitung; Technische Lieferbedingungen [DIN 196], bei der 120 °C eingestellt werden.

Darüber hinaus kann für mikroporöse Aktivkohlen zweckmäßig die Methode ASTM D 2867-95, Moisture in Activated Carbon, angewendet werden [ASTM 2867]. Hierbei wird die Probe in einem Umluftofen bei 150 °C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Die drei Kohlesorten halten den in der Autoindustrie üblichen Grenzwert von 5 Ma.-% ein. Vereinzelt werden auch < 3 Ma.-% verlangt (vergleiche Tab. 4.3).

- **pH-Wert**

Der pH-Wert wird nach ASTM 3838-80 (reapproved 1999), pH of Activated Carbon, oder CEFIC, Testmethoden für Aktivkohlen, 3.6 pH-Wert, bestimmt [ASTM 3838, CEFI 36]. Die beiden Methoden unterscheiden sich nur geringfügig. Aktivkohle wird jeweils mit destilliertem Wasser gekocht. Nach Trennung der festen von der flüssigen Phase und Abkühlung wird der pH-Wert elektrochemisch bestimmt. Unterschiede liegen in der Probenmenge, der Kochdauer und der Wassermenge.

- **Iodzahl**

In praktischen Anwendungen wird zur Abschätzung der spezifischen Oberfläche von Aktivkohlen gelegentlich die Iodzahl herangezogen. Die Erfahrung zeigt, dass der Zahlenwert der Iodzahl einer mikroporösen Aktivkohle in der Dimension Masse Iod pro Masse Kohle (hier *mg/g*) etwa dem Zahlenwert der spezifischen Oberfläche dieser Kohle in Fläche pro Masse Kohle (hier *m²/g*) entspricht. Dieser Zusammenhang geht aus Abb. 9.1 hervor. Die in die Abbildung eingetragene Gerade entspricht genau der Funktion spezifische Oberfläche = Iodzahl.

Die Iodzahl wird nach ASTM D 4607, Determination of Iodine Number of Activated Carbon, oder CEFIC, Testmethoden für Aktivkohle, 2.3 Iodadsorption, beschrieben [ASTM 460, CEFI 23]. Bei der letztgenannten Methode wird etwa ein Gramm trockene Aktivkohle eingewogen, mit 10 ml fünfprozentiger Salzsäure versetzt und kurz zum Kochen gebracht. Nach dem Abkühlen werden 100 ml 0,10 N Iodlösung zugegeben, geschüttelt und abfiltriert. 50 ml des Filtrats werden mit 0,10 N Natriumthiosulfatlösung titriert.

Die Iodzahl I_n wird aus diesem Versuch unter Anwendung der Auswertungsgleichung

$$I_n = \frac{12,693 \cdot N_1 - 279,246 \cdot N_2 \cdot V}{M} \cdot K \quad (9.13)$$

ausgewertet. Darin sind

- N_1 die Normalität der Iodlösung,
- N_2 die Normalität der Natriumthiosulfatlösung,
- V das Volumen der Natriumthiosulfatlösung [ml],
- M die Kohleeinwaage [g] und
- K ein Korrekturfaktor.

Der Korrekturfaktor K liegt im Wertebereich von 0,925 bis 1,1625 und ist von der Restkonzentration des Filtrats abhängig. Eine tabellarische Auflistung des Korrekturfaktors in Abhängigkeit von der Restkonzentration N_r ist vom Europäischen Rat der Verbände der Chemikalienhersteller, Sektion Aktivkohle, veröffentlicht worden [CEFI 23].

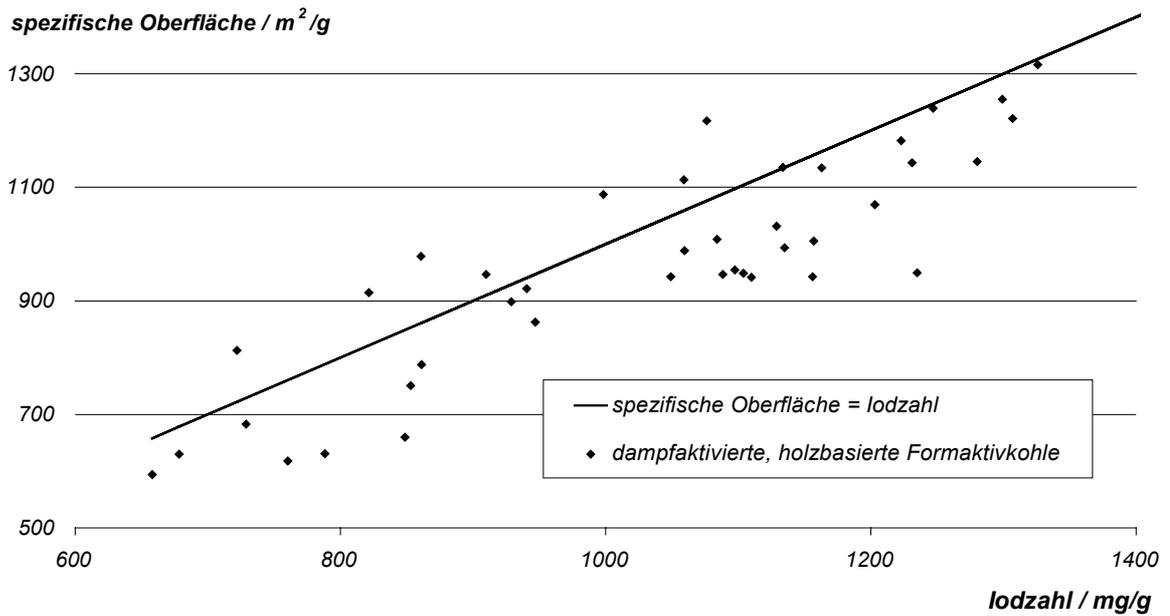


Abb. 9.1: Korrelation der Iodzahl mit der spezifischen Oberfläche nach BET für mikroporöse Aktivkohle

• Wasserdampfisothermen

Wasserdampfisothermen können in einfacher Weise unter Verwendung eines Klimaschranks aufgenommen werden. Die Proben mit einer Masse von etwa 3 g werden in eine flache Glasschale gegeben und zur Vorbereitung 24 h lang bei 105 °C getrocknet. Anschließend wird die Ausgangsmasse bestimmt. Die Wasserdampfisothermen werden aufgenommen, indem die Proben im Klimaschrank über Zeitspannen von jeweils 24 h verschiedenen relativen Feuchten ausgesetzt werden.

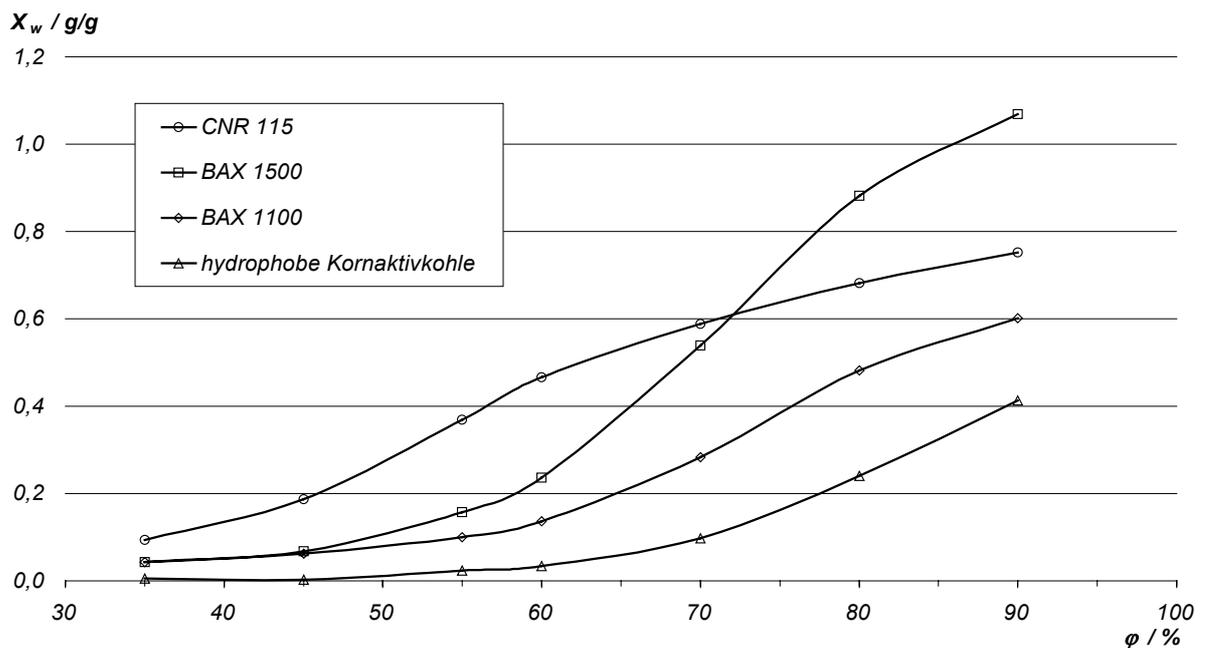


Abb. 9.2: Wasserdampfbeladung als Funktion der relativen Feuchte bei 23 °C für verschiedene Aktivkohlesorten

Die Abb. 9.2 zeigt Wasserdampfisothermen bei 23 °C. Zusätzlich zu den drei bekannten Kohlesorten ist noch eine hydrophobe Kornaktivkohle in den Vergleich einbezogen. Es ist gut zu erkennen, dass die drei für Pkw-Aktivkohlebehälter eingesetzten Sorten die für Wasserdampf charakteristische Isothermenform entsprechend Typ V zeigen (Isothermenformen nach IUPAC vergleiche Abb. 2.2). Demgegenüber ist der steile Anstieg der Wasserdampfbeladung bei der hydrophoben Kornaktivkohle deutlich zu den größeren relativen Feuchten verschoben. Der für Isothermen vom Typ V charakteristische Kurvenverlauf ist nicht erkennbar.

- **Dichte**

Bei größeren Probemengen kann die Schüttdichte nach DIN 8948 bestimmt werden. Sonst ist ASTM 2854, Apparent Density of Activated Carbon [ASTM 2854], anwendbar. Dabei wird die Probe von einem Vibrationsförderer durch einen Trichter in einen Standzylinder fallen gelassen. Die Angabe der Schüttdichte erfolgt in der Dimension Masse pro Volumen. Sie kann von der Probe, wie sie vorliegt, angegeben werden oder von der trockenen Probe, wenn der Feuchtegehalt nach ASTM 2867 bekannt ist [ASTM 2867].

Die Messung der Rütteldichte erfolgt in einem Stampfvolumeter gemäß DIN EN ISO 787, Teil 11, Allgemeine Prüfverfahren für Pigmente und Füllstoffe, Bestimmung des Stampfvolumens und der Stampfdichte [DIN 787-11]. Eine gewogene Probe der Formaktivkohle wird in Stufen von $1\ 250\ \text{min}^{-1}$ Umdrehungen einer Nockenwelle solange gestampft, bis der Volumenunterschied zwischen zwei aufeinanderfolgenden Stufen geringer als $2\ \text{ml}$ ist. Die Rütteldichte (auch Stampfdichte genannt) wird in Masse pro Volumen angegeben. Üblicherweise wird der Feuchtigkeitsgehalt der Probe rechnerisch berücksichtigt und die Rütteldichte unter Bezugnahme auf die Trockensubstanz angegeben. Hierdurch ist die Reproduzierbarkeit unabhängig vom sich ändernden Wassergehalt gesichert [KIEN-80]. Auch in den Testmethoden für Aktivkohlen nach CEFIC, 1.1 Rütteldichte, wird die Messung angegeben [CEFI 11].

Für Pkw-Aktivkohlebehälter werden hochaktivierte Kohlesorten benötigt. Diese weisen durch ihr großes Porenvolumen tendenziell auch eine niedrige Dichte auf. Die Werte der Schüttdichte der hier untersuchten Sorten liegen unter $360\ \text{kg/m}^3$ (vergleiche Tab. 4.3). Weniger stark aktivierte Formaktivkohlen, wie sie zum Beispiel in der Gasreinigung zur Adsorption niedrig konzentrierter Luftschadstoffe eingesetzt werden, besitzen Schüttdichten von $450\ \text{kg/m}^3$. Kornkohlen auf Basis von Kokosnussschalen erreichen auch $580\ \text{kg/m}^3$.

- **Korngröße**

Zylindrische Partikel werden durch ihren Durchmesser d und die Länge l charakterisiert. Der Durchmesser äquivalenter Partikel d_p wird nach [KAST-88] mit

$$d_p = d \cdot \sqrt{1,5 \cdot \frac{l}{d}} \quad (9.14)$$

angenähert.

Eine Korngrößenverteilung kann mittels Siebmaschine und Siebanalyse gemäß DIN 51938, Bestimmung der Korngrößenverteilung durch Sieben (Prüfung von Kohlenstoffmaterialien: Feststoffe), oder nach ASTM D 2862, Particle Size Distribution of Granular Activated Carbon [ASTM 2862], ermittelt werden. Als Ergebnis einer Siebanalyse werden die Anteile einer Korngrößenklasse in % der Gesamtmasse angegeben [DIN 51938]. Die beiden vorgenannten Methoden gelten in erster Linie für Kornkohlen, sind jedoch grundsätzlich auch für Formaktivkohle geeignet. Dabei ist jedoch zu beachten, dass Zylinder mit Längen, die den Durchmesser übersteigen, während des Siebvorgangs aufgerichtet werden und das Siebgewebe passieren können. Damit wird die Siebanalyse von der jeweils vorgegebenen Verteilung beeinflusst und ist in ihrer Aussagekraft bezüglich der Kornlängenverteilung

unbrauchbar [KIEN-80].

- **Härte**

Die mechanische Festigkeit oder Härte ist in den meisten technischen Anwendungen geformter Aktivkohlen von großer Bedeutung. In Abhängigkeit der jeweiligen Anforderungen gibt es eine Vielzahl verschiedener Testmethoden, in welchen durch Vibration, Stoß, Rotation oder im Fließbett mechanische Kräfte auf die Probe übertragen werden. In diesen Tests wird ermittelt, wie sich die Korngrößenverteilung oder der Anteil an Feinkorn durch die mechanische Beanspruchung verändert oder welcher mechanischen Belastung ein einzelnes Partikel ausgesetzt werden darf. Nachfolgend werden Methoden genannt, die auch für den Einsatz in Pkw Aktivkohlebehältern relevant sind:

- ASTM 3802-79, Ball-Pan Hardness of Activated Carbon [ASTM 3802],
- Rollabriebhärte [KIEN-80] und
- Stoßhärte [KIEN-80].

Der am häufigsten untersuchte Parameter zur Beschreibung der mechanischen Festigkeit von Aktivkohle in diesem Bereich ist die Ball-Pan-Härte nach ASTM 3802-79. Eine gewogene Probe Formaktivkohle mit definierter Korngröße wird mit einer definierten Zahl und Größe von Stahlkugeln in einem speziellen Probegefäß gleichzeitig einer Stoß- und Rotationsbeanspruchung unterworfen. Die Abnahme der Partikelgröße wird gravimetrisch bestimmt, indem die beanspruchte Probe auf die Hälfte der Nominalkorngröße abgesiebt und gegengewogen wird. Die Angabe der Ball-Pan-Härte erfolgt in *Ma.-%*. Die Rollabriebhärte wird bestimmt, indem eine Probe für eine vorgeschriebene Zeit in einem horizontal rotierenden Siebzylinder durch einen in seinen Abmessungen genormten Eisenstab abgerieben wird. Bei der Stoßhärte wird die Probe durch Fallenlassen eines Gewichts auf die Kohleschüttung unter vorgeschriebenen Bedingungen gebrochen.

• Untersuchungen zum Bleedingverhalten

Als Bleeding werden Emissionen bezeichnet, die während Stillstandszeiten aus einem teilbeladenen Aktivkohlebehälter entweichen. Solche Emissionen treten insbesondere in Zusammenhang mit Temperaturerhöhungen auf, wie sie während des Diurnal-Tests üblich sind. Der Temperaturverlauf, dem das abgestellte Fahrzeug dabei in der temperaturgeregelten SHED-Kammer ausgesetzt wird, ist in Abb. 2.7 zu sehen. Dieser Diurnal-Test ist der letzte von mehreren definierten Testzyklen, die das Fahrzeug nacheinander durchläuft. Der Behälter wird dabei mehrfach beladen und gespült und besitzt schließlich eine undefinierte Teilbeladung, die während des Diurnals, noch verstärkt durch die auftretende Kraftstoffverdunstung, zu Emissionen führt. Die Randbedingungen dieses Szenarios wurden in vereinfachter Form auf einen Laborversuch übertragen, dessen Durchführung und Ergebnisse in diesem Abschnitt beschrieben werden.

Der Laborversuch zielt nur auf das Emissionsverhalten der Aktivkohle ab. Randbedingungen, die beispielsweise die Geometrie des Aktivkohlebehälters betreffen, werden nicht berücksichtigt. Der Bleeding Test wird im Anschluss an eine Messung der Butanarbeitskapazität (ASTM 5228, Abschnitt 4.2.2.1) durchgeführt. Bei der Messung der Butanarbeitskapazität wird zunächst ein bestimmtes Volumen einer Aktivkohleprobe in ein Adsorptionsgefäß eingefüllt und die Menge gravimetrisch bestimmt. Anschließend wird die Probe definiert mit Butan bis zum Gleichgewicht beladen. Es folgt eine Desorption mit Luft über vierzig Minuten, nach der eine Restbeladung in der Kohle zurückbleibt. Für die Bleeding Untersuchung wird die Probe nun in ein Becherglas umgefüllt, die Einwaage bestimmt und für 24 h in einem Trockenschrank bei 40 °C gehalten. Nach dieser Temperaturlagerung wird die Probe rückgewogen. Die so festgestellte Massendifferenz, bezogen auf die unbeladene Probe, ist der Bleedingverlust.

In Tab. 9.10 sind die Werte der Butanarbeitskapazität, der Restbeladung und des Bleedingverlusts angegeben. Die Bezugsmenge im Nenner ($/(100\text{ g})$ oder $/(100\text{ ml})$) betrifft jeweils die unbeladene Kohle vor Messung der Butanarbeitskapazität. Darüber hinaus ist in der letzten Zeile der Tabelle noch der Quotient aus Bleedingverlust und Restbeladung angegeben. Beispielsweise gibt die mikroporöse CNR 115 nur 30,4 % ihrer zuvor bestehenden Restbeladung während der Temperaturlagerung frei, wohingegen die stark mesoporöse BAX 1100 einen Anteil von 49,6 % frei gibt.

Tab. 9.10: Bleedingverlust von BAX 1100, BAX 1500 und CNR 115

Eigenschaft	Einheit	BAX 1100	BAX 1500	CNR 115
Rütteldichte	g/l	363	281	341
Charakteristische Adsorptionsenergie nach Dubinin (aus Stickstoffsorption)	kJ/mol	15,02	14,75	16,24
Butanarbeitskapazität *	g/(100 g)	30,4	54,5	34,3
Butanarbeitskapazität *	g/(100 cm ³)	11,1	15,3	11,7
Restbeladung *	g/(100 g)	4,8	9,8	11,2
Restbeladung *	g/(100 cm ³)	1,7	2,7	3,8
Bleedingverlust	g/(100 g)	2,4	4,2	3,4
Bleedingverlust	g/(100 cm ³)	0,87	1,18	1,16
Bleedingverlust/Restbeladung	%	49,6	42,8	30,4

* von Tab. 4.4, übernommen

Die Abb. 9.3 zeigt eine Gegenüberstellung von Butanarbeitskapazität und Bleedingverhalten. Die BAX 1500 besitzt eine Sonderstellung, da sie sehr hoch aktiviert ist, was an den großen Mikro- und Mesoporenvolumina und der geringen Schüttdichte erkennbar ist.

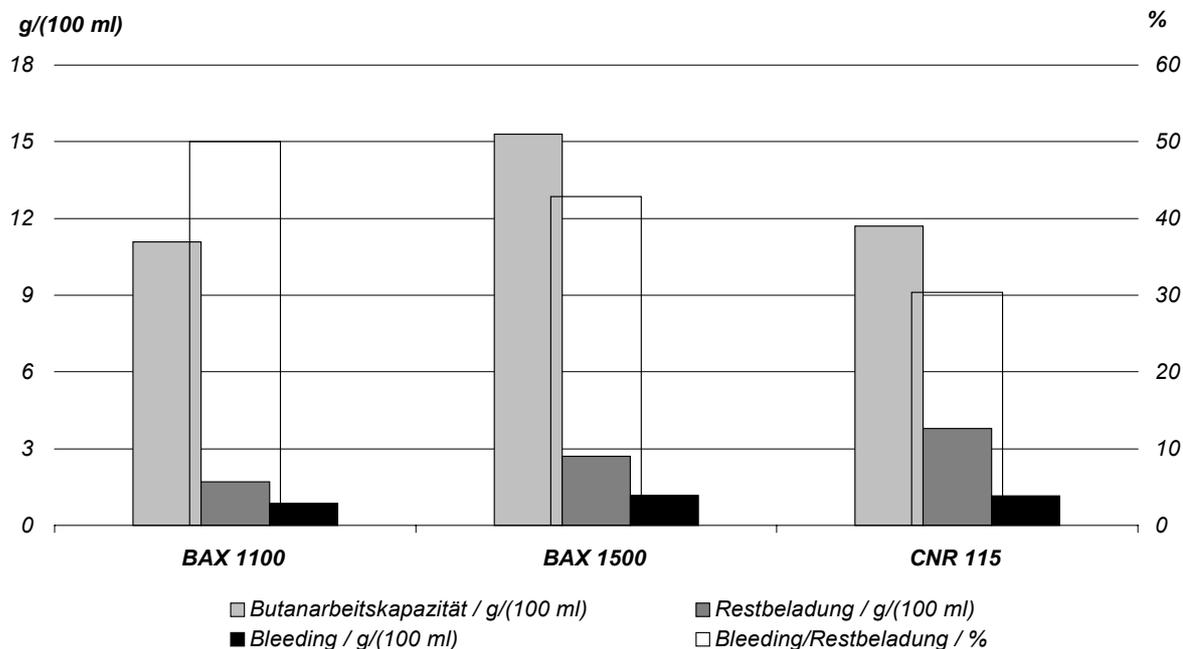


Abb. 9.3: Zusammenhang zwischen BWC und Bleeding von BAX 1100, BAX 1500 und CNR 115

Eine mögliche Erklärung für die großen Unterschiede der Butanarbeitskapazitäten und des Bleedingverhaltens sind die unterschiedlichen Porenvolumina. In Abb. 9.4 werden die Porenvolumina in die Darstellung einbezogen. Ein großes Mikroporenvolumen zusammen mit einer hohen charakteristischen Adsorptionsenergie führt tendenziell zu einer hohen Restbeladung, die auch zu einem Großteil während der Temperaturlagerung festgehalten werden kann (CNR 115). Eine Kohle, die aufgrund ihrer Porenstruktur auf ein sehr gutes Desorptionsverhalten optimiert ist und dementsprechend eine niedrige Restbeladung aufweist, wird diese bei der Temperaturlagerung zu einem Großteil freisetzen (BAX 1100). Offenbar steht das Bleedingverhalten hauptsächlich im Zusammenhang mit dem Mikroporenvolumen, wohingegen die Butanarbeitskapazität proportional zur Summe aus Mikro- und Mesoporenvolumen wächst.

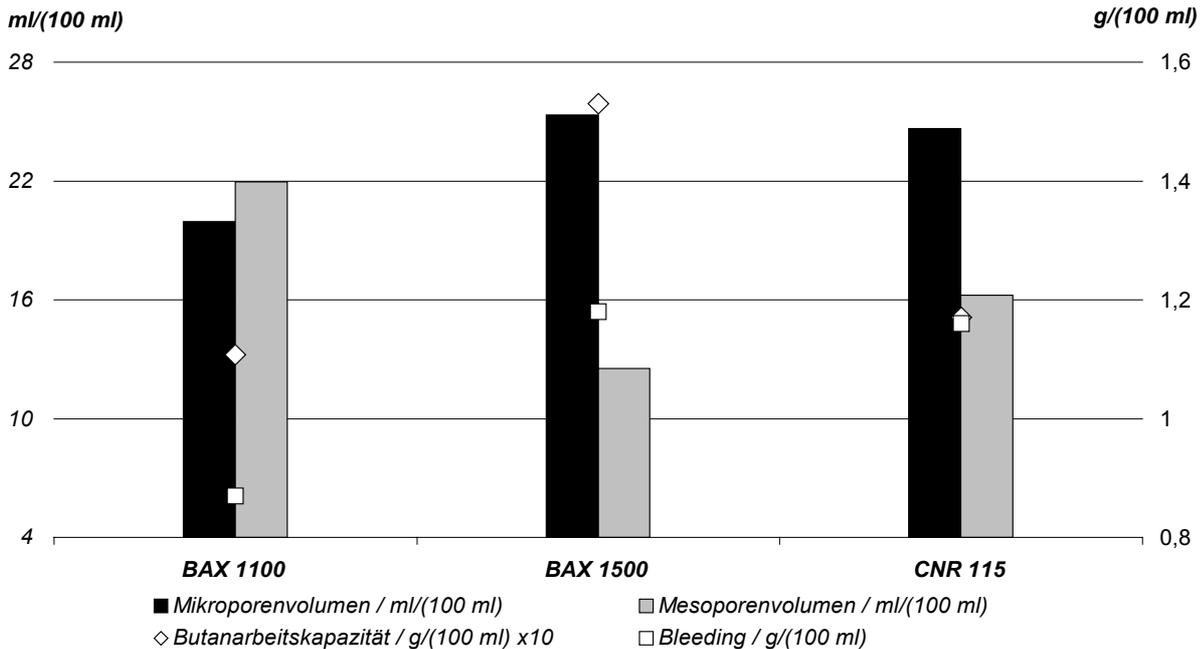


Abb. 9.4: Gegenüberstellung von Porenvolumen, BWC und Bleeding von BAX 1100, BAX 1500 und CNR 115

Diese Betrachtungen sind auf das Adsorptiv Butan beschränkt, um einen grundsätzlichen Einblick in die Zusammenhänge zu erhalten. In der realen Anwendung, bei der Kohlenwasserstoffmoleküle bis C_8 in den Aktivkohlebehälter gelangen können, sind entsprechende Gemischadsorptions- und Chromatographieeffekte zu beobachten. Naturgemäß wird in dem Teil der Aktivkohleschüttung, der dem Tank zugewendet ist, eine Restbeladung mit länger-kettigen und schwerer siedenden Molekülen aufgebaut. In dem dem Tank abgewendeten Teil sind kurz-kettigere Moleküle zu finden. Da konstruktionsbedingt oft mehrere Kammern in einem Aktivkohlebehälter vorgesehen werden müssen, bietet es sich an, unterschiedlich optimierte Aktivkohlesorten in den einzelnen Bereichen zu verwenden.

• Ergebnisse der Porenanalyse

In nachfolgenden Diagrammen sind die Porenanalysen nach HORVATH und KAWAZOE für den Mikroporenbereich, nach BARRETT, JOYNER und HALENDA für die Mesoporen und nach WASHBURN für Makroporen dargestellt. Die Übergänge von Mikro- zu Mesoporen liegen bei einem Radius von einem Nanometer und die von Meso- zu Makroporen bei 25 nm.

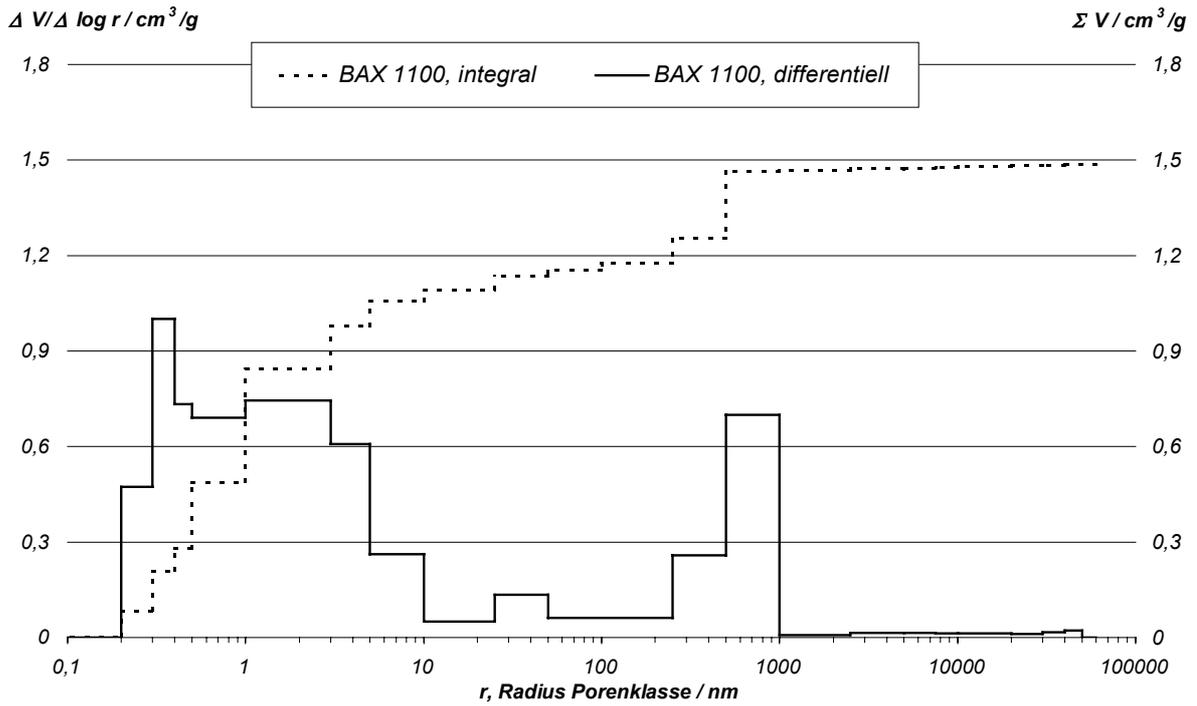


Abb. 9.5: Porenradienverteilung von Westvaco BAX 1100

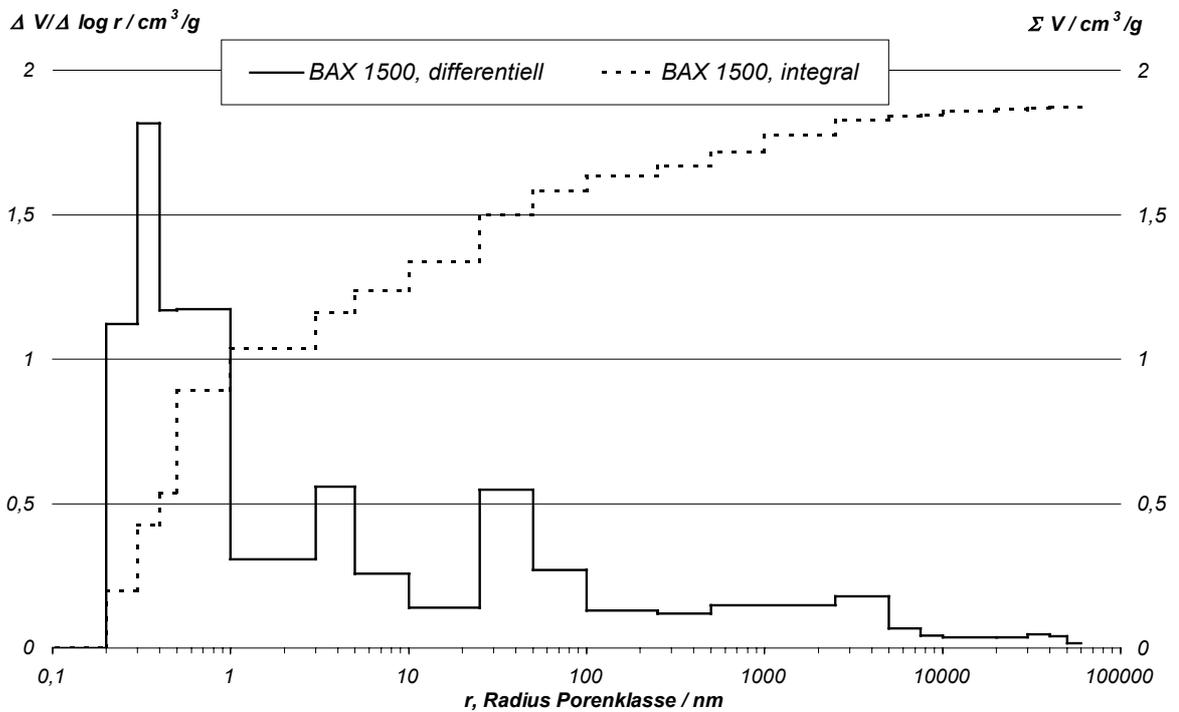


Abb. 9.6: Porenradienverteilung von Westvaco BAX 1500

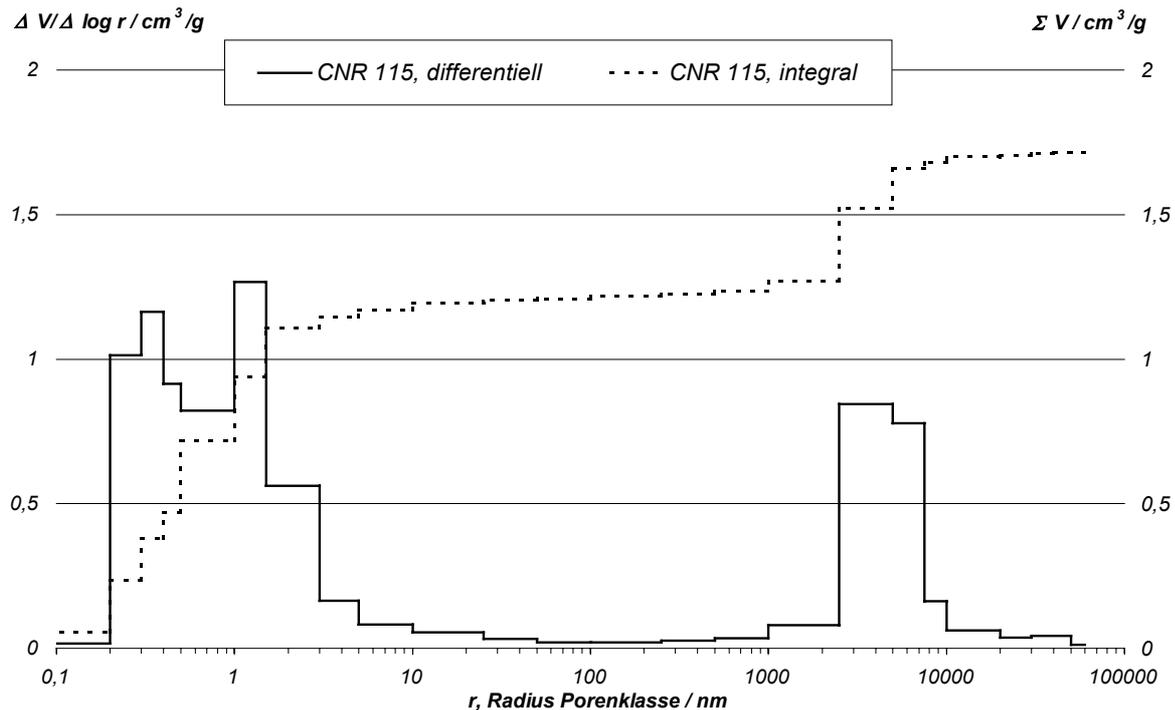


Abb. 9.7: Porenradienverteilung von NORIT CNR 115

9.4 Ergebnisse der Gleichgewichtsmessungen und Auswertung der AdsorptionSENTHALPIE

Neben den Messungen und Auswertungen der Stoffsysteme unter Beteiligung der Aktivkohlesorte Westvaco BAX 1100, die in Abschnitt 4.3 dargestellt werden, befinden sich in diesem Teil des Anhangs Ergebnisse weiterer Stoffsysteme. Die Parameter, bei denen diese Messungen durchgeführt wurden, sind in Tab. 4.8 angegeben.

- **CARB Phase II an BAX 1100 und 1500**

Mit CARB Phase II wurde ein zertifizierter Testkraftstoff in die Untersuchungen einbezogen. Die Besonderheit dieser Messungen ist, dass dieser Testkraftstoff wie handelsübliche Produkte aus mehreren Dutzend verschiedenen Kohlenwasserstoffen besteht. Dementsprechend handelt es sich hier um eine Gemischisotherme, wobei die Zusammensetzung der adsorbierten Phase im Rahmen der vorliegenden Arbeit nicht geklärt werden konnte. In Abb. 9.8 werden gemessene Adsorptiongleichgewichte des Zertifizierungskraftstoffs CARB Phase II an Aktivkohle Mead Westvaco BAX 1100 und BAX 1500 gezeigt. Die Auswertung der Messdaten erfolgt mittels der Gleichungen von BET und LANGMUIR. In Tab. 9.11 sind die Isothermenparameter verzeichnet.

Tab. 9.11: Isothermenparameter für Abb. 9.8, CARB Phase II an Mead Westvaco BAX 1100 und BAX 1500

Kohlesorte	Parameter	Einheit	BAX 1100		BAX 1500	
			BET, Gl. (2.7)	LANGMUIR, Gl. (2.1)	BET, Gl. (2.7)	LANGMUIR, Gl. (2.1)
	$X_{m,K}$	g/g	0,4742	0,7177	0,6161	0,5442
	b_K	-	22,87	12,96	43,16	72,33
	N_K	-	2,2		3	
	T	K	25,3	25,3	25,4	25,4
	$p_{0,K}(T)$	kPa	29,94	29,94	30,01	30,01

Der Sättigungsdampfdruck des Kraftstoffs, der in dieser Darstellung für die Berechnung der relativen Sättigung auf der Abszisse benötigt wird, wurde mittels der Gruppenbeitragsmethode UNIQUAC berechnet. Hierfür wurde angenommen, dass die C_4 bis C_8 n-Alkane zu gleichen Teilen in der flüssigen Phase enthalten sind.

Auch wenn sich n-Butan aufgrund seiner einfachen Handhabung als Modellsubstanz durchgesetzt hat, so wird die mangelnde Realitätsnähe in der Praxis gelegentlich bemängelt. Die Unterschiede in den Adsorptionsgleichgewichten werden in Abb. 9.8 dokumentiert, indem zum Vergleich eine gemessene Isotherme von Butan an BAX 1100 eingetragen ist.

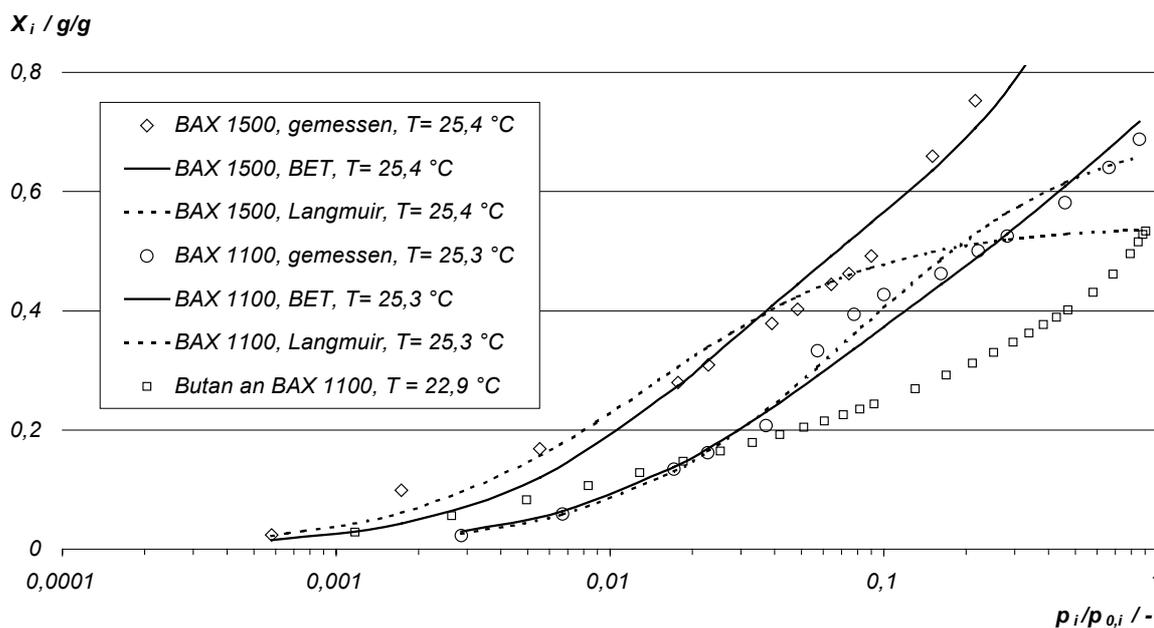


Abb. 9.8: Isothermen von CARB Phase II an BAX 1100 und 1500: gemessene Gleichgewichte und Auswertung nach den Gleichungen von BET und LANGMUIR; zum Vergleich eine gemessene Isotherme von Butan an BAX 1100

• Butan, Toluol und Isooctan an CNR 115

In diesem Abschnitt werden die Ergebnisse von Einkomponentengleichgewichtsmessungen verschiedener Adsorptive an Aktivkohle NORIT CNR 115 wiedergegeben.

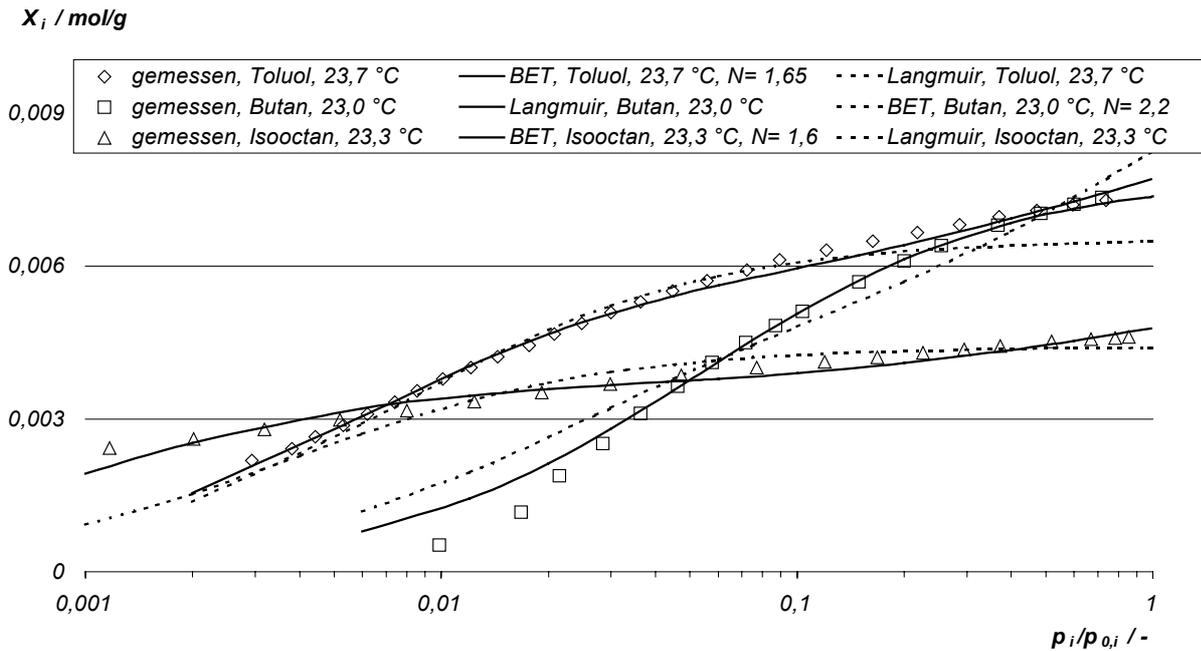


Abb. 9.9: Isothermen verschiedener Adsorptive an NORIT CNR 115: gemessene Gleichgewichte und Auswertung mit den Gleichungen nach LANGMUIR und BET

Die Abb. 9.9 zeigt die Isothermen von n-Butan, Toluol und Isooctan bei ca. 23 °C. Während die gemessenen Gleichgewichte von Butan an CNR 115 gut mit der LANGMUIR-Gleichung angenähert werden können, erfolgt die formale Beschreibung der Gleichgewichte von Toluol und Isooctan besser mit der BET-Gleichung.

In Tab. 9.12 werden die Parameter der Isothermengleichungen, die Abb. 9.9 zugrunde liegen, aufgelistet. Zusätzlich sind die Sättigungsdampfdrücke der Adsorptive bei Isothermentemperatur verzeichnet.

Tab. 9.12: Parameter der Isothermengleichungen für Abb. 9.9: Butan, Toluol und Isooctan an CNR 115

Parameter	Einheit	n-Butan	Toluol	Isooctan
Langmuir, Gl. (2.1)				
$X_{m,i}$	mmol/g	7,762	6,530	4,414
b_i	-	18,87	133,29	262,95
BET, Gl. (2.7)				
$X_{m,i}$	mmol/g	5,210	5,841	3,679
b_i	-	48,41	178,74	1090,64
N_i	-	2,2	1,65	1,6
$p_{0,i}(T)$	kPa	224,3 (22,9 °C)	3,4 (23,7 °C)	6,1 (23,3 °C)

• Butan, Toluol und Isooctan an BAX 1500

In diesem Abschnitt werden die Ergebnisse von Einkomponentengleichgewichtsmessungen verschiedener Adsorptive an Aktivkohle Mead Westvaco BAX 1500 wiedergegeben.

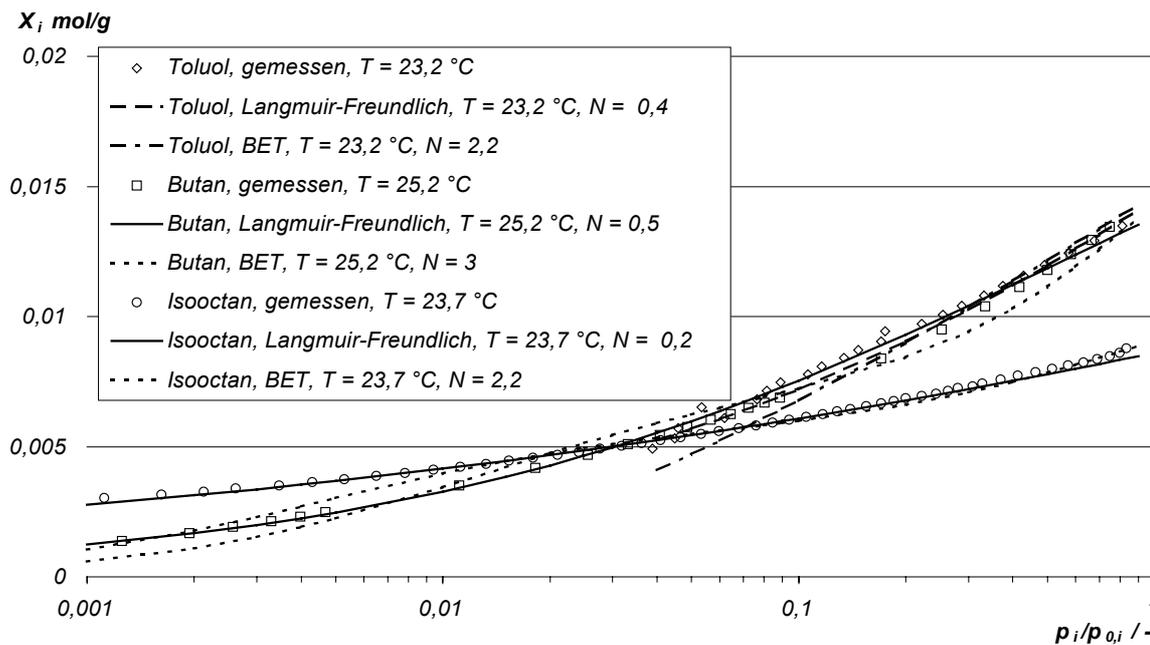


Abb. 9.10: Isothermen von Butan, Toluol und Isooctan an BAX 1500: gemessene Gleichgewichte und Auswertung mit den Gleichungen nach BET und LANGMUIR-FREUNDLICH

Die Tab. 9.13 listet die Parameter der Isothermengleichungen, die Abb. 9.10 zugrunde liegen, auf. Zusätzlich sind die Sättigungsdampfdrücke der Adsorptive bei Isothermentemperatur verzeichnet.

Tab. 9.13: Parameter der Isothermengleichungen für Abb. 9.10: Butan, Toluol und Isooctan an BAX 1500

Parameter	Einheit	n-Butan	Toluol	Isooctan
LANGMUIR-FREUNDLICH				
$X_{m,i}$	mmol/g	24,82	44,54	29,65
b_i	-	1,259	0,484	0,408
N_i	-	0,46	0,4	0,2
BET				
$X_{m,i}$	mmol/g	7,183	9,408	5,66
b_i	-	89,7	17,36	224,46
N_i	-	3	2,2	2,2
T	$^\circ\text{C}$	25,2	23,2	23,7
$p_{0,i}(T)$	kPa	240,1	3,4	6,1

9.5 Programmcode des zweidimensionalen Modells für konische Adsorber

Nachfolgend ist der Programmcode angegeben, wie er für die Simulationsrechnungen aus Abschnitt 5.4 in gPROMS verwendet wurde.

PARAMETER

Parameter des Differentialgleichungssystems

Asp, alphabed, rhop, cpbed, Dax, Drad, Lambdaax, Lambdarad, cpcarry, kw, dp,
 Lbed, Rout, Rin, Rg, M_B, Mcarry, Massflowin_B, Massflowcarryin,
 Massflowfluidin, Ratioin_B, Rbed, Pi, Tamb, pamb, epsiloninfinite,
 rhoschuett, Ratiocarryin, zyld, zyll, NBETB, k1Xm, k2Xm, k1b, k2b, antoinebutA,
 antoinebutB, antoinebutC, phi_B, phicarry, dpore, myp, epsilonop, RaB, RbB,
 TrbB, RcB, TkrB, k1_etaheat, k2_etaheat, eta0nit, Aetanit, Betanit, eta0but, Aetabut,
 Betabut, lambdabutm, lambdabutb, lambdanitm, lambdanitb, Ubutanel, Vbutanel,
 Wbutanel, Abutaneg, Bbutaneg, Cbutaneg, Dbutaneg
 AS REAL

DISTRIBUTION_DOMAIN

axial AS (0:Lbed)
 radial AS (0:Rbed)

VARIABLE

Variablen des Differentialgleichungssystems

rhofluid AS DISTRIBUTION(axial,radial) of density
 epsilon AS DISTRIBUTION(axial,radial) of porosity
 v_0z AS DISTRIBUTION(axial,radial) of velocity
 v_0r AS DISTRIBUTION(axial,radial) of velocity
 X AS DISTRIBUTION(axial,radial) of load
 Xeq AS DISTRIBUTION(axial,radial) of load
 Xmax AS DISTRIBUTION(axial,radial) of load
 Tgas AS DISTRIBUTION(axial,radial) of temperature
 Tbed AS DISTRIBUTION(axial,radial) of temperature
 ccarry AS DISTRIBUTION(axial,radial) of concentration
 c_B AS DISTRIBUTION(axial,radial) of concentration
 p AS DISTRIBUTION(axial,radial) of pressure
 p_B AS DISTRIBUTION(axial,radial) of pressure
 pcarry AS DISTRIBUTION(axial,radial) of pressure
 Vreal AS DISTRIBUTION(axial,radial) of specificvolume
 L AS DISTRIBUTION(axial) of transformation
 L_ AS DISTRIBUTION(axial) of transformation
 Rbed_z AS DISTRIBUTION(axial) of length
 bbet AS DISTRIBUTION(axial,radial) of dimensionless
 p0T_B AS DISTRIBUTION(axial,radial) of pressure
 prel_B AS DISTRIBUTION(axial,radial) of dimensionless
 v_0zdr AS DISTRIBUTION(axial,radial) of velocgrad
 v_0rdr AS DISTRIBUTION(axial,radial) of velocgrad
 cdr_B AS DISTRIBUTION(axial,radial) of concgrad
 Tgasdr AS DISTRIBUTION(axial,radial) of tempgrad
 delta2comp AS DISTRIBUTION(axial,radial) of diffcoeff
 keff AS DISTRIBUTION(axial,radial) of masstransfercoefficient
 Diffkn AS DISTRIBUTION(axial,radial) of diffcoeff
 Diffp AS DISTRIBUTION(axial,radial) of diffcoeff
 isogradient AS DISTRIBUTION(axial,radial) of inversepressure
 csat_B AS DISTRIBUTION(axial,radial) of concentration
 TrB AS DISTRIBUTION(axial,radial) of dimensionless
 hvapB AS DISTRIBUTION(axial,radial) of molarheat
 hbondB AS DISTRIBUTION(axial,radial) of molarheat
 hconfigB AS DISTRIBUTION(axial,radial) of molarheat
 hadsB AS DISTRIBUTION(axial,radial) of molarheat
 etaheat AS DISTRIBUTION(axial,radial) of inversetemp

Xeqsat AS DISTRIBUTION(axial,radial) of load
 etanit AS DISTRIBUTION(axial,radial) of dynvisc
 etabut AS DISTRIBUTION(axial,radial) of dynvisc
 etafluid AS DISTRIBUTION(axial,radial) of dynvisc
 etaeff AS DISTRIBUTION(axial,radial) of dynvisc
 y_B AS DISTRIBUTION(axial,radial) of dimensionless
 ycarry AS DISTRIBUTION(axial,radial) of dimensionless
 cpbutanel AS DISTRIBUTION(axial,radial) of specificheatcapacity
 cpbutaneg AS DISTRIBUTION(axial,radial) of specificheatcapacity
 cpfluid AS DISTRIBUTION(axial,radial) of specificheatcapacity
 T_s AS DISTRIBUTION(axial,radial) of temperature
 T_g AS DISTRIBUTION(axial,radial) of temperature
 mflow_B AS DISTRIBUTION(axial) of massflow
 mbreak_B AS DISTRIBUTION(axial) of mass
 X_quer AS load
 X_querz AS DISTRIBUTION (axial) of load
 masse_B_z AS DISTRIBUTION (axial) of mass
 y_B_raio AS DISTRIBUTION(axial,radial) of dimensionless

BOUNDARY

```
# Randbedingungen
1000*v_0z(0,0:Rbed) = 1000*( Massflowfluidin / rhofluid(0,0:Rbed) / (Rbed^2*Pi));
v_0z(0|+:Lbed,Rbed) = 0;
PARTIAL(v_0z(0|+:Lbed,0),radial) = 0;
v_0r(0,0:Rbed|-) = 0;
v_0r(0:Lbed,Rbed) = 0;
v_0r(0|+:Lbed,0) = 0;
rhofluid(Lbed,0:Rbed|-) = (p_B(Lbed,0:Rbed|-)*M_B + pcarry(Lbed,0:Rbed|-)*Mcarry)/Rg/Tgas(Lbed,0:Rbed|-);
rhofluid(0,0:Rbed|-) = (p_B(0,0:Rbed|-)*M_B + pcarry(0,0:Rbed|-)*Mcarry)/Rg/Tgas(0,0:Rbed|-);
PARTIAL(rhofluid(0|+:Lbed|-,0),radial) = 0;
PARTIAL(rhofluid(0:Lbed,Rbed),radial)*(Lbed/L(0:Lbed)+L_(0:Lbed)/L(0:Lbed)*Rin*(Rout-Rin))
-PARTIAL(rhofluid(0:Lbed,Rbed),axial)*(Rout-Rin) = 0;
p(Lbed,0:Rbed|-) = pamb;
PARTIAL(p(0|+:Lbed|-,0),radial) = 0;
PARTIAL(p(0:Lbed,Rbed),radial)*(Lbed/L(0:Lbed)+L_(0:Lbed)/L(0:Lbed)*Rin*(Rout-Rin))
-PARTIAL(p(0:Lbed,Rbed),axial)*(Rout-Rin) = 0;
For r:= 0 to Rbed|- Do
PARTIAL(p(0,r),radial)*(-r*L_(0)/L(0))+PARTIAL(p(0,r),axial) = 0;
end
PARTIAL(p_B(0:Lbed,0),radial) = 0;
PARTIAL(pcarry(0:Lbed,0),radial) = 0;
c_B(0,0:Rbed|-) = Ratioin_B*M_B/Vreal(0,0:Rbed|-);
ccarry(0,0:Rbed|-) = (1-Ratioin_B)*Mcarry/Vreal(0,0:Rbed|-);
For r:= 0 to Rbed|- Do
PARTIAL(c_B(Lbed,r),radial)*(-r*L_(Lbed)/L(Lbed))+PARTIAL(c_B(Lbed,r),axial) = 0;
PARTIAL(ccarry(Lbed,r),radial)*(-r*L_(Lbed)/L(Lbed))+PARTIAL(ccarry(Lbed,r),axial) = 0;
PARTIAL(X(0,r),radial)*(-r*L_(0)/L(0))+PARTIAL(X(0,r),axial) = 0;
PARTIAL(X(Lbed,r),radial)*(-r*L_(Lbed)/L(Lbed))+PARTIAL(X(Lbed,r),axial) = 0;
end
PARTIAL(c_B(0:Lbed,Rbed),radial)*(Lbed/L(0:Lbed)+L_(0:Lbed)/L(0:Lbed)*Rin*(Rout-Rin))
-PARTIAL(c_B(0:Lbed,Rbed),axial)*(Rout-Rin) = 0;
PARTIAL(ccarry(0:Lbed,Rbed),radial)*(Lbed/L(0:Lbed)+L_(0:Lbed)/L(0:Lbed)*Rin*(Rout-Rin))
-PARTIAL(ccarry(0:Lbed,Rbed),axial)*(Rout-Rin) = 0;
PARTIAL(c_B(0|+:Lbed|-,0),radial) = 0;
PARTIAL(ccarry(0|+:Lbed|-,0),radial) = 0;
PARTIAL(X(0|+:Lbed|-,0),radial) = 0;
PARTIAL(X(0:Lbed,Rbed),radial)*(Lbed/L(0:Lbed)+L_(0:Lbed)/L(0:Lbed)*Rin*(Rout-Rin))
-PARTIAL(X(0:Lbed,Rbed),axial)*(Rout-Rin) = 0;
PARTIAL(Xmax(0:Lbed,0),radial) = 0;
PARTIAL(Xeq(0:Lbed,0),radial) = 0;
PARTIAL(Vreal(0:Lbed,0),radial) = 0;
```

```

PARTIAL(epsilon(0:Lbed,0),radial) = 0;
PARTIAL(Tbed(0:Lbed,Rbed),radial)*(Lbed/L(0:Lbed)+L_(0:Lbed)/L(0:Lbed)*Rin*(Rout-Rin))
-PARTIAL(Tbed(0:Lbed,Rbed),axial)*(Rout-Rin) = 0;
PARTIAL(Tbed(0+:Lbed|-,0),radial) = 0;
Tbed(0,0:Rbed|-) = Tamb;
Tgas(0,0:Rbed|-) = Tamb;
PARTIAL(Tgas(0+:Lbed|-,0),radial) = 0;
For r:= 0 to Rbed|- Do
PARTIAL(Tbed(Lbed,r),radial)*(-r*L_(Lbed)/L(Lbed))+PARTIAL(Tbed(Lbed,r),axial) = 0;
PARTIAL(Tgas(Lbed,r),radial)*(-r*L_(Lbed)/L(Lbed))+PARTIAL(Tgas(Lbed,r),axial) = 0;
end
-lambdarad*(PARTIAL(Tgas(0:Lbed,Rbed),radial)*(Lbed/L(0:Lbed)+L_(0:Lbed)/L(0:Lbed)*Rin*(Rout-Rin))
-PARTIAL(Tgas(0:Lbed,Rbed),axial)*(Rout-Rin))
= kw * (Tgas(0:Lbed,Rbed) - Tamb) * SQRT(Lbed^2+(Rout-Rin)^2);
PARTIAL(bbet(0:Lbed,0),radial) = 0;
PARTIAL(p0T_B(0:Lbed,0),radial) = 0;
PARTIAL(prel_B(0:Lbed,0),radial) = 0;
PARTIAL(etanit(0:Lbed,Rbed),radial)*(Lbed/L(0:Lbed)+L_(0:Lbed)/L(0:Lbed)*Rin*(Rout-Rin))
-PARTIAL(etanit(0:Lbed,Rbed),axial)*(Rout-Rin) = 0;
PARTIAL(etabut(0:Lbed,Rbed),radial)*(Lbed/L(0:Lbed)+L_(0:Lbed)/L(0:Lbed)*Rin*(Rout-Rin))
-PARTIAL(etabut(0:Lbed,Rbed),axial)*(Rout-Rin) = 0;
PARTIAL(etafluid(0:Lbed,Rbed),radial)*(Lbed/L(0:Lbed)+L_(0:Lbed)/L(0:Lbed)*Rin*(Rout-Rin))
-PARTIAL(etafluid(0:Lbed,Rbed),axial)*(Rout-Rin) = 0;
PARTIAL(etaeff(0:Lbed,Rbed),radial)*(Lbed/L(0:Lbed)+L_(0:Lbed)/L(0:Lbed)*Rin*(Rout-Rin))
-PARTIAL(etaeff(0:Lbed,Rbed),axial)*(Rout-Rin) = 0;
PARTIAL(cpbutanel(0:Lbed,0),radial) = 0;
PARTIAL(cpbutanel(0:Lbed,Rbed),radial)*(Lbed/L(0:Lbed)+L_(0:Lbed)/L(0:Lbed)*Rin*(Rout-Rin))
-PARTIAL(cpbutanel(0:Lbed,Rbed),axial)*(Rout-Rin) = 0;
PARTIAL(cpbutaneg(0:Lbed,0),radial) = 0;
PARTIAL(cpbutaneg(0:Lbed,Rbed),radial)*(Lbed/L(0:Lbed)+L_(0:Lbed)/L(0:Lbed)*Rin*(Rout-Rin))
-PARTIAL(cpbutaneg(0:Lbed,Rbed),axial)*(Rout-Rin) = 0;
PARTIAL(cpfluid(0:Lbed,Rbed),radial)*(Lbed/L(0:Lbed)+L_(0:Lbed)/L(0:Lbed)*Rin*(Rout-Rin))
-PARTIAL(cpfluid(0:Lbed,Rbed),axial)*(Rout-Rin) = 0;
PARTIAL(cpfluid(0:Lbed,0),radial) = 0;

EQUATION
# Differentialgleichungssystem des zweidimensionalen Adsorbermodells für die Einkomponentenadsorption
FOR z := 0 to Lbed Do
# Koordinatentransformation
10000*L(z) = 10000*( (1-z/Lbed) + Rout/Rin * z/Lbed); # 1;
L_(z) = 1/Rin * (Rout-Rin)/Lbed; #0;
10000*Rbed_z(z) = 10000*( Rin - z * (Rin-Rout)/Lbed);
END
FOR z := 0 to Lbed Do
For r:= 0 to Rbed Do
# Variablen für gemischte Ableitungen
v_0zdr(z,r) = PARTIAL(v_0z(z,r),radial);
v_0rdr(z,r) = PARTIAL(v_0r(z,r),radial);
cdr_B(z,r) = PARTIAL(c_B(z,r),radial);
Tgasdr(z,r) = PARTIAL(Tgas(z,r),radial);
end
end
FOR z := 0 to Lbed Do
For r:= 0 to Rbed Do
# Stoffmengenanteile in der Gasphase
y_B(z,r) = p_B(z,r)/p(z,r);
ycarry(z,r) = pcarry(z,r)/p(z,r);
# Verdampfungsenthalpie
TrB(z,r) = Tbed(z,r)/TkrB;
0.0001*hvapB(z,r) = 0.0001* 4.1868*EXP((RaB)+RbB*LOG((1-TrB(z,r))/(1-TrbB))+RcB*(LOG((1-TrB(z,r))/(1-TrbB)))^2);
# Bindungsenergie

```

```

0.0001*hbondB(z,r) = -0.0001*log(ABS(0.0001+prel_B(z,r)))*Rg*Tbed(z,r);
# Konfigurationsenthalpie
etaheat(z,r) = EXP(k1_etaheat+k2_etaheat/Tbed(z,r));
0.001*hconfigB(z,r)=0.001* etaheat(z,r)*Rg*Tbed(z,r)^2/(1-X(z,r)/Xeqsat(z,r));
# Adsorptionsenthalpie
0.00001*hadsB(z,r) = 0.00001*(hvapB(z,r) + hbondB(z,r) + hconfigB(z,r))/M_B;
# Molekularer Diffusionskoeffizient
1000000*delta2comp(z,r) =1000000*( 1.013*10^(-3)*(ABS(Tgas(z,r)))^(1.75)*((M_B+Mcarry)/(1000*M_B*Mcarry))^(0.5)
/(p(z,r)*10^(-5)*(phi_B^(1/3) + phicarry^(1/3))^2)/10000);
# Koeffizient für Knudendiffusion
10000000*Diffkn(z,r) =10000000* 4/3 * Dpore * SQRT(Rg * Tbed(z,r)/ (2 * pi * M_B));
# Koeffizient für Makroporendiffusion
10000000*Diffp(z,r) =10000000* (1/Diffkn(z,r) + 1/delta2comp(z,r))^(-1);
end
end
FOR z := 0|+ to Lbed|- Do
For r:= 0|+ to Rbed|- Do
# Massenbilanz von Butan in der Gasphase
10000*$c_B(z,r) =
10000*(-1/epsilon(z,r)*(PARTIAL(c_B(z,r)*v_Oz(z,r),radial)*(-r*L_(z)/L(z))+PARTIAL(c_B(z,r)*v_Oz(z,r),axial))
-1/(epsilon(z,r)*r*L(z))*PARTIAL(c_B(z,r)*v_Or(z,r)*r,radial)
+((PARTIAL(Dax,radial)*(-r*L_(z)/L(z))+PARTIAL(Dax,axial))
*(PARTIAL(c_B(z,r),radial)*(-r*L_(z)/L(z))+PARTIAL(c_B(z,r),axial)))
+ Dax*(r^2*L_(z)^2/L(z)^2*PARTIAL(PARTIAL(c_B(z,r),radial),radial)
-2*r*L_(z)/L(z)*PARTIAL(cdr_B(z,r),axial)
+PARTIAL(PARTIAL(c_B(z,r),axial),axial)
+2*r*L_(z)^2/L(z)^2*PARTIAL(c_B(z,r),radial))
+1/(epsilon(z,r)*r*L(z)^2)*PARTIAL(Drad*r*epsilon(z,r)*PARTIAL(c_B(z,r),radial),radial)
-(1/epsilon(z,r)-1)*Asp*keff(z,r)*(Xeq(z,r)-X(z,r)));
ccarry(z,r) = rhofluid(z,r)-c_B(z,r);
# Massenbilanz von Butan in der festen Phase
$X(z,r) = keff(z,r)*Asp/rhop*(Xeq(z,r)-X(z,r));
# Energiebilanz der Gasphase
$((rhofluid(z,r)-c_B(z,r))*cpcarry*(Tgas(z,r)-Tamb))+cpbutaneg(z,r) * $(c_B(z,r)*(Tgas(z,r)-Tamb))
= -1/epsilon(z,r)*(PARTIAL(cpfluid(z,r)*rhofluid(z,r)*(Tgas(z,r)-Tamb)*v_Oz(z,r),radial)
*(-r*L_(z)/L(z))+PARTIAL(cpfluid(z,r)*rhofluid(z,r)*(Tgas(z,r)-Tamb)*v_Oz(z,r),axial))
-1/(epsilon(z,r)*r*L(z))*PARTIAL(cpfluid(z,r)*rhofluid(z,r)*r*(Tgas(z,r)-Tamb)*v_Or(z,r),radial)
+lambdaax*(r^2*L_(z)^2/L(z)^2*PARTIAL(PARTIAL(Tgas(z,r),radial),radial)
-2*r*L_(z)/L(z)*PARTIAL(Tgasdr(z,r),axial)
+PARTIAL(PARTIAL(Tgas(z,r),axial),axial)
+2*r*L_(z)^2/L(z)^2*PARTIAL(Tgas(z,r),radial))
+1/(epsilon(z,r)*r*L(z)^2)*PARTIAL(lambdarad*r*epsilon(z,r)*PARTIAL(Tgas(z,r),radial),radial)
+alhabed*(1/epsilon(z,r)-1)*Asp*(Tbed(z,r)-Tgas(z,r))
-rhop*(1/epsilon(z,r)-1)*(Tgas(z,r)-Tamb)*cpbutaneg(z,r)*$X(z,r);
# Energiebilanz der festen Phase
$Tbed(z,r)*(Cpbed + X(z,r)*cpbutanel(z,r))=( hadsB(z,r) + cpbutaneg(z,r) * (Tgas(z,r)-Tamb)) * $X(z,r)
- cpbutanel(z,r)*(Tbed(z,r)-Tamb) * $X(z,r)
- alhabed*Asp/rhop*(Tbed(z,r)-Tgas(z,r));
# Kontinuitätsgleichung
10000*$rhofluid(z,r) =10000*( -
1/epsilon(z,r)*(v_Or(z,r)/L(z)*PARTIAL(rhofluid(z,r),radial)+v_Oz(z,r)*(PARTIAL(rhofluid(z,r),radial)
*(-r*L_(z)/L(z)) +PARTIAL(rhofluid(z,r),axial))
+rhofluid(z,r)*(v_Or(z,r)/(r*L(z))+1/L(z)*PARTIAL(v_Or(z,r),radial)
+PARTIAL(v_Oz(z,r),radial)*(-r*L_(z)/L(z))+PARTIAL(v_Oz(z,r),axial)))
-(1/epsilon(z,r)-1)*Asp*keff(z,r)*(Xeq(z,r)-X(z,r)));
# Zustandsgleichung für ideale Gase
0.00001*p(z,r) =0.00001* (ccarry(z,r)/Mcarry+c_B(z,r)/M_B)*Rg*Tgas(z,r);
end
end
FOR z := 0|+ to Lbed Do
For r:= 0|+ to Rbed|- Do

```

```

# Impulsbilanz, axial
100000*rhofluid(z,r)*$v_0z(z,r)=100000*( -(PARTIAL(p(z,r),radial)*(-r*L_(z)/L(z))+PARTIAL(p(z,r),axial))
+ etaeff(z,r)*(r^2*L_(z)^2/L(z)^2*PARTIAL(PARTIAL(v_0z(z,r),radial),radial)
-2*r*L_(z)/L(z)*PARTIAL(v_0zdr(z,r),axial)
+PARTIAL(PARTIAL(v_0z(z,r),axial),axial)
+PARTIAL(v_0z(z,r),radial)*2*r*L_(z)^2/L(z)^2+1/L(z)^2*PARTIAL(PARTIAL(v_0z(z,r),radial),radial)
+1/(r*L(z))*PARTIAL(v_0z(z,r),radial)*1/L(z))
-rhofluid(z,r)*(v_0r(z,r)*PARTIAL(v_0z(z,r),radial)*1/L(z)
+v_0z(z,r)*(PARTIAL(v_0z(z,r),radial)*(-r*L_(z)/L(z))+PARTIAL(v_0z(z,r),axial)))
-150*(1-epsilon(z,r))^2*etafluid(z,r)/(epsilon(z,r)^3*Dp^2)*v_0z(z,r)
-1.75*(1-epsilon(z,r))*rhofluid(z,r)/(epsilon(z,r)^3*Dp)*ABS(v_0z(z,r))*v_0z(z,r);
# Impulsbilanz, radial
100000*rhofluid(z,r)*$v_0r(z,r)=100000*
(-PARTIAL(p(z,r),radial)*1/L(z)+etaeff(z,r)*(r^2*L_(z)^2/L(z)^2*PARTIAL(PARTIAL(v_0r(z,r),radial),radial)
-2*r*L_(z)/L(z)*PARTIAL(v_0rdr(z,r),axial)+PARTIAL(PARTIAL(v_0r(z,r),axial),axial)
+2*r*L_(z)^2/L(z)^2*PARTIAL(v_0r(z,r),radial)+1/L(z)^2*PARTIAL(PARTIAL(v_0r(z,r),radial),radial)
+PARTIAL(v_0r(z,r),radial)*1/(r*L(z)^2)-v_0r(z,r)*1/(r^2*L(z)^2))
-rhofluid(z,r)*(v_0r(z,r)/L(z)*PARTIAL(v_0r(z,r),radial)+v_0z(z,r)*(-r*L_(z)/L(z)*
PARTIAL(v_0r(z,r),radial)+PARTIAL(v_0r(z,r),axial)))
-150*(1-epsilon(z,r))^2*etafluid(z,r)/(epsilon(z,r)^3*Dp^2)*v_0r(z,r)
-1.75*(1-epsilon(z,r))*rhofluid(z,r)/(epsilon(z,r)^3*Dp)*v_0r(z,r)^2;
end
end
FOR z := 0 to Lbed Do
For r:= 0|+ to Rbed Do
# Hohlraumverteilung des Festbetts nach Giese [GIES-98]
epsilon(z,r) = epsiloninfinite*(1+(0.65/epsiloninfinite - 1)*exp(-6*(Rbed_z(z)-r*L(z))/dp));
# Dampfdruck von Butan
0.00001*p0T_B(z,r) =0.00001*100000 * 10^(antoinebutA-(antoinebutB/(Tbed(z,r)+antoinebutC)));
1000*prel_B(z,r) =1000* p_B(z,r)/p0T_B(z,r);
# BET-Gleichung
Xmax(z,r) = 1000 * M_B * EXP(k1Xm+k2Xm/Tbed(z,r));
bbet(z,r) = EXP(k1b+k2b/Tbed(z,r));
Xeq(z,r) = Xmax(z,r) * bbet(z,r)*prel_B(z,r)/(1-prel_B(z,r))*(1-(NBETB+1)*(ABS(prel_B(z,r)))^NBETB
+NBETB*(ABS(prel_B(z,r)))^(NBETB+1)))/(1+(bbet(z,r)-1)*prel_B(z,r)-bbet(z,r)*(ABS(prel_B(z,r)))^(NBETB+1));
# Molvolumen des idealen Gases
Vreal(z,r) = Rg * Tgas(z,r) / p(z,r);
0.00001*p_B(z,r) =0.00001* c_B(z,r)/M_B*Rg*Tgas(z,r);
0.00001*pcarry(z,r) =0.00001* ccarry(z,r)/Mcarry*Rg*Tgas(z,r);
end
end
For z := 0 to Lbed Do
# Massenfluss und Emission von Butan
100000*mflow_B(z) =100000*(2*pi*L(z)^2 * INTEGRAL(r :=0 :Rbed ; r*v_0z(z,r)*c_B(z,r)));
1000*$mbreak_B(z) = 1000* mflow_B(z);
end
X_quer = 1/Lbed * INTEGRAL(z :=0 :Lbed ; X_querz(z));
masse_B_z = rhoschuetz*Rbed^2*pi*INTEGRAL(z :=0 :Lbed ; X_querz(z));
For z := 0 to Lbed Do
X_querz(z) = 1/Rbed*L(z) * INTEGRAL(r :=0 :Rbed ; X(z,r));
end
FOR z := 0 to Lbed Do
For r:= 0 to Rbed Do
# Steigung der BET-Isotherme zum Einsatz in die Gleichung für keff(z,r)
isogradient(z,r) = Xmax(z,r)*bbet(z,r)*((1-(NBETB+1))^2*(ABS(prel_B(z,r)))^(NBETB)+NBETB*(NBETB+2)
*(ABS(prel_B(z,r)))^(NBETB+1))*(1+(bbet(z,r)-1)*prel_B(z,r)-bbet(z,r)
*(ABS(prel_B(z,r)))^(NBETB+1))-prel_B(z,r)-(bbet(z,r)-1)*prel_B(z,r)^2+bbet(z,r)*(ABS(prel_B(z,r)))^(NBETB+2))^(-1)
+((prel_B(z,r)-(NBETB+1)*(ABS(prel_B(z,r))))^(NBETB+1)
+NBETB*(ABS(prel_B(z,r)))^(NBETB+2))^(-1)*(1+(bbet(z,r)-1)*prel_B(z,r)
-bbet(z,r)*(ABS(prel_B(z,r)))^(NBETB+1))-prel_B(z,r)-(bbet(z,r)-1)*prel_B(z,r)^2
+bbet(z,r)*(ABS(prel_B(z,r)))^(NBETB+2))^(-2)*((bbet(z,r)-1)-bbet(z,r)*(NBETB+1)*(ABS(prel_B(z,r)))^(NBETB)

```

```

-1-2*(bbet(z,r)-1)*prel_B(z,r)+bbet(z,r)*(NBETB+2)*(ABS(prel_B(z,r))^(NBETB+1)));

# Sättigungsbeladung zur Berechnung der Konfigurationenthalpie
Xeqsat(z,r) = Xmax(z,r) * bbet(z,r)*0.9/(1-0.9)*(1-(NBETB+1)*(ABS(0.9))^(NBETB
+NBETB*(ABS(0.9))^(NBETB+1)))/(1+(bbet(z,r)-1)*0.9-bbet(z,r)*(ABS(0.9))^(NBETB+1));
# Konzentration bei Sättigungsdampfdruck
csat_B(z,r)= p0T_B(z,r)*M_B/Rg/Tgas(z,r);
# Effektiver Stofftransportkoeffizient für den LDF-Ansatz
100000*keff(z,r) = 100000* rhop *60/(Asp*dp^2)*Diffp(z,r)/(myp*(1+ rhop/csat_B(z,r)/epsilonp*isogradient(z,r)));
T_s(z,r) = Tbed(z,r) - 273.15;
T_g(z,r) = -273.15 + Tgas(z,r);
y_B_raio(z,r) = y_B(z,r)/Ratioin_B;
end
end
FOR z := 0 to Lbed Do
For r:= 0|+ to Rbed|- Do
# spezifische Wärmekapazität Butan, flüssig & gasförmig
0.0001*cpbutanel(z,r)=0.0001*( 4.1868/M_B*(Ubutanel + Vbutanel*Tbed(z,r) + Wbutanel*Tbed(z,r)^2));
0.0001*cpbutaneg(z,r)=0.0001*(4.1868/M_B*ABS((Abutaneg)+Bbutaneg*Tgas(z,r)
+Cbutaneg*Tgas(z,r)^2+Dbutaneg*Tgas(z,r)^3));
# spezifische Wärmekapazität des Gasmischs aus Butan und Stickstoff
0.0001*cpfluid(z,r) =0.0001*( 1/rhofluid(z,r) * (ccarry(z,r)*cpcarry + c_B(z,r)*cpbutaneg(z,r)));
end
For r:= 0 to Rbed|- Do
# dynamische Viskosität und effektive Viskosität des Gasmischs aus Butan und Stickstoff
etanit(z,r) = eta0nit*(Tgas(z,r)/293)^(Aetanit/Tgas(z,r)+Betanit);
1000000*etabut(z,r) =1000000* eta0but*(Tgas(z,r)/293)^(Aetabut/Tgas(z,r)+Betabut);
100000*etafluid(z,r) =100000* (y_B(z,r)*etabut(z,r) + ycarry(z,r)*etanit(z,r));
100000*etaeff(z,r) =100000* 1.6 * etafluid(z,r);
end
end

UNIT
adsorption AS Doku_Diss

SET
# Zahlenwerte der Parameter des Differentialgleichungssystems
WITHIN adsorption do
zyld := 0.0023; # m, Durchmesser eines Aktivkohlepellets
zyll := 0.004; # m, Länge eines Aktivkohlepellets
dp := zyld*sqrt(3/2*zyll/zyld); # m, äquivalenter Durchmesser
Asp := 6/dp; # 1/m, Pelletoberfläche/Pelletvolumen
rhop := rhoschuett/(1-epsiloninfinite); # kg/m^3, Partikeldichte
cpbed := 840; # J/(kg K), spezifische Wärmekapazität der Schüttung
cpcarry := 1026.3; # J/(kg K), spezifische Wärmekapazität des Trägergases
Rbed := Rin; # m, Adsorberradius nach Transformation
Rin := 38/1000; # m, Adsorberradius der Eintrittseite
Rout := 63.13/1000; # m, Adsorberradius der Austrittseite
Lbed := 0.19; # m, Adsorberlänge
Rg := 8.314; # J/(mol K), Gaskonstante
M_B := 0.05812; # kg/mol, Molmasse von Butan
Mcarry := 0.028; # kg/mol, Molmasse des Trägergases Stickstoff
Massflowin_B := 40/1000/60/60; # kg/s, Massenstrom Butan am Eintritt
Massflowcarryin := Massflowin_B*Mcarry/M_B*Ratiocarryin/Ratioin_B; # kg/s, Massenstrom Trägergas am Eintritt
Massflowfluidin := Massflowcarryin + Massflowin_B; # kg/s, Gasmassenstrom am Eintritt
Ratioin_B := 0.5; # m^3/m^3, Volumenanteil Butan im Gemisch am Eintritt
Ratiocarryin := 1 - Ratioin_B; # m^3/m^3, Volumenanteil Trägergas im Gemisch am Eintritt
Pi := 3.141592654 ; # -, Umfang des Einheitskreises
Tamb := 298; # K, Umgebungstemperatur
pamb := 101300; # Pa, Umgebungsdruck

```

```

rhoschuett := 355;                # kg/m^3, Schüttdichte der Kohleschüttung
NBETB := 3.2;                    # BET-Isothermenparameter

# Koeffizienten zur Berechnung der temperaturabhängigen BET-Isothermenparameter
k1Xm := -6.854369233;           # -
k2Xm := 415.671757;            # K
k1b := 1.211101715;            # -
k2b := 912.8656488;            # K

# Antoine Parameter zur Berechnung des Dampfdrucks von Butan
antoinebutA := 3.85002;
antoinebutB := 909.65;
antoinebutC := -36.146;

phi_B := ((16.5*4) + 19.8);     # cm^3/mol, Diffusionsvolumen von Butan
phicarry := 17.9;              # cm^3/mol, Diffusionsvolumen von Stickstoff

Dpore := 2*13.385* 10^(-9) ;    # m, mittlerer Makroporendurchmesser aus HG-Porosimetrie
epsilonp := 0.74;              # -, Partikelporosität aus Gesamtporenvolumen

# Parameter zur Berechnung der Verdampfungsenthalpie von Butan
RaB := 8.57874;
RbB := 0.368156;
TrbB := 0.641659997;
RcB := -0.00586885;
TkrB := 424.82;

# Parameter zur Berechnung des Wärmeausdehnungskoeffizient von Butan
k1_etaheat := -2.536972375;
k2_etaheat := -1058.584989;

eta0nit := 0.00001748;          # Pa*s, dyn. Visk. @ 293 K, Stickstoff
eta0but := 0.00000738;         # Pa*s, dyn. Visk. @ 293 K, Butan
Aetanit := 16.6;               # Parameter dyn. Visk., Stickstoff
Aetabut := -10.41;             # Parameter dyn. Visk., Butan
Betanit := 0.651;              # Parameter dyn. Visk., Stickstoff
Betabut := 0.986;              # Parameter dyn. Visk., Butan

# Parameter zur Berechnung der Wärmeleitfähigkeit von Butan und Stickstoff
lambdabutm := 0.000097460;
lambdabutb := -0.0124876;
lambdaniitm := 0.000065160;
lambdaniitb := 0.006483546;

# Parameter zur Berechnung der spezifischen Wärmekapazität von Butan, flüssig
Ubutanel := 30.153188;
Vbutanel := -4.6371/100;
Wbutanel := 1.9193/10000;

# Parameter zur Berechnung der spezifischen Wärmekapazität von Butan, gas
Abutaneg := 2*0.6087+2*0.3945;
Bbutaneg := 2*0.021433+2*0.021363;
Cbutaneg := 2*(-0.00000852)+2*(-0.00001197);
Dbutaneg := 2*1.135E-08+2*2.596E-09;

Dax := 0.000012;               # m^2/s, axialer Stoffdispersionskoeffizient
Drad := 0.000009;             # m^2/s, radialer Stoffdispersionskoeffizient
Lambdaax := 0.26;              # W/(m K), axialer effektiver Wärmeleitkoeffizient
Lambdarad := 0.25;            # W/(m K), radialer effektiver Wärmeleitkoeffizient
kw := 35;                      # W/(m^2 K), Wärmedurchgangskoeffizient durch Adsorberwand
epsiloninfinite := 0.37;      # -, Hohlraumanteil der unendlich ausgedehnten Schüttung

```

```

myp := 7;
alphabed := 30;
axial := [cfdm,2,24];
radial := [cfdm,2,6];
end

INITIAL
# Startbedingungen
Within adsorption do
FOR z := 0 to Lbed Do
mbreak_B(z) = 0;
end
FOR z := 0|+ to Lbed Do
For r:= 0|+ to Rbed|- Do
v_0z(z,r) = 0.00136285-0.00298881*z;      # m/s
v_0r(z,r) = 0.00002;                      # m/s
end
end
For z := 0|+ to Lbed|- Do
For r:= 0|+ to Rbed|- Do
rhofluid(z,r) = 1.146434889-0.000382603*z;  # kg/m^3
end
end
FOR z := 0|+ to Lbed|- Do
For r:= 0|+ to Rbed|- Do
c_B(z,r) = 0.00995129-0.000505833*z;      # kg/m^3
X(z,r) = 0;
Tgas(z,r) = 298;                          # K
Tbed(z,r) = 298;                          # K
end
end
end

SOLUTIONPARAMETERS
# Solvareinstellungen
DASolver :=
"SRADAU" ["OutputLevel" := 1;
"AbsoluteTolerance" := 1E-1;
"RelativeTolerance" := 1E-1;];

SCHEDULE
continue for 14000

```

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name	Jens Sohnemann
Geburtsdatum	18.05.1972
Geburtsort	Bühl (Baden)

Universitäre Ausbildung

Okt. 91 bis Mai 97	Universität Dortmund	Studiengang Chemietechnik Abschluss: Diplom
Sep. 94 bis Okt. 94	Henkel KGaA, Düsseldorf	Fachpraktikum in der Konstruktionsabteilung
Okt. 95 bis März 96	University of Leeds, England	Studienarbeit: Plant Equipment Capital Cost Estimation Using Artificial Neural Networks.
Apr. 96 bis Jun. 96	L. & C. Steinmüller GmbH, Tyseley, England	Fachpraktikum bei der Inbetriebnahme einer Müllverbrennungsanlage
Nov. 96 bis Mai 97	L. & C. Steinmüller GmbH, Gummersbach	Diplomarbeit: Untersuchung der Wirksamkeit und Optimierungsmöglichkeiten eines Sprühabsorptionsverfahrens.

Wissenschaftlicher und beruflicher Werdegang

Mai 97 bis Jun. 98	L. & C. Steinmüller GmbH, Köln	Mitarbeit bei der Inbetriebnahme einer Müllverbrennungsanlage
Jul. 98 bis Jul. 99	Fraunhofer UMSICHT, Oberhausen	Wissenschaftliche Mitarbeit als Zivildienstleistender im Bereich Umwelttechnik
Aug. 99 bis März 01	Fraunhofer UMSICHT, Oberhausen	Wissenschaftlicher Mitarbeiter in der Arbeitsgruppe Adsorption und Gasreinigung
Apr. 01 bis Sep. 03	Fraunhofer UMSICHT, Oberhausen	Leitung der Arbeitsgruppe Adsorption und Gasreinigung
Jan. 00 bis Apr. 05	Fraunhofer UMSICHT, Oberhausen	Vorbereitung einer Dissertation über Untersuchungen zur Adsorption in Aktivkohlebehältern ottomotorisch betriebener Personenkraftwagen
seit Okt. 03	MANN+HUMMEL GmbH, Marklkofen	Adsorbententwicklung für Anwendungen in Fahrzeugen