

Modellierung der Reaktivabsorption in regellosen Schüttungen und modellbasierte Optimierung von Füllkörpern mit dem Ansatz der hydrodynamischen Analogien

Zur Erlangung des akademische Grades
DOKTOR DER INGENIEURWISSENSCHAFTEN (Dr.-Ing.)
der Fakultät für Maschinenbau
der Universität Paderborn

genehmigte
DISSERTATION

von
M.Sc. Alexander Heinrich Johannes Salten
aus Dortmund

Tag des Kolloquiums:	07. Juni 2023
Referent:	Prof. Dr.-ing. Eugeny Kenig
Korreferent:	Prof. Dr.-ing. Marcus Grünewald

Danksagung

Es gibt zahlreiche Menschen, denen mein Dank gebührt, insbesondere allen Mitarbeitern des Lehrstuhls für Fluidverfahrenstechnik. Ausdrücklich möchte ich den folgenden Personen danken, die mich während der Entstehungsphase dieser Arbeit begleitet haben. Zunächst geht mein Dank an Prof. Kenig, der mir diese Arbeit und die Zeit am Lehrstuhl ermöglicht hat, mein Interesse für die HA-Methode geweckt und sie mir nahegebracht hat, immer kritisch war und mich stets ermutigt hat, wenn ich haderte. Weiterhin danke ich Astrid Bongard und Nicole Lutters, die jede Frage zum Betriebsablauf beantworten konnten oder aber wussten, wer es kann.

Ich danke dem ganzen HA-Team in Form von Tim Wolf, der mich eingearbeitet hat, Lukas Bolenz, den ich eingearbeitet habe und der mich dann irgendwo auf dem Weg überholt hat, Marc Wende, der HA zwar nur auf dem Mikrolevel praktiziert hat, aber dennoch irgendwie dazugehört, und Thomas Ehlert, der einst mein Student war und nun das HA-Zepter in der Hand hält. Gemeinsam haben wir so manchen Knoten gelöst und Fehler aufgedeckt sowie zahlreiche außerbetriebliche Aktivitäten bestritten.

Hendrik Stöcker verbreitete stets gute Laune und hat mir in meinem Zweitjob als IT-Beauftragter eine Menge Arbeit vom Hals gehalten, womit ich mich intensiver der Arbeit am Projekt widmen konnte. Christian Wecker, mein langjähriger Büromitbewohner, und der ewige Vorstand Matti Grabo haben zwar nicht viel zum Inhalt dieser Arbeit beigetragen, aber am Kickertisch, am Tresen und auf Pandora für den nötigen Ausgleich gesorgt. Besonderer Dank gilt Steve Flehsig, der mir ein guter Freund geworden ist, der mit mir schier endlose Gespräche bei unzähligen Gelegenheiten geführt hat, denen in den seltensten Fällen einmal etwas Sinnvolles entsprungen ist, die aber meinen (und ich hoffe auch seinen) Blick über den eigenen Tellerrand hinaus erweitert haben.

Schlussendlich danke ich meinen Eltern, auf die ich mich immer verlassen konnte, die mir den Weg hierher bereitet und den Rücken freigehalten haben, vor allem aber Kim Wollny, die trotz der Distanz, die zwischen uns lag, meine Launen und dem häufigem langen Arbeiten immer an meiner Seite stand. Danke, dass Du Verständnis für mich hast und mir Halt gibst.

All denjenigen die bisher keine Erwähnung fanden, diese aber verdienen, sei an dieser Stelle Raum gegeben: _____ ich danke Dir für Deine Unterstützung.

Vielen Dank Euch allen, es war eine großartige Zeit.

Zusammenfassung

Füllkörper spielen in industriellen Trennprozessen eine wichtige Rolle bspw. bei der Reinigung industrieller Abgase durch Absorption. Die Trennleistung von Füllkörperkolonnen wird üblicherweise mittels vereinfachter Stufenmodelle ermittelt, deren Modellparameter experimentell bestimmt werden müssen. Dies stellt eine große Schwäche von Stufenmodellen dar, da diese Parameter im Allgemeinen nicht auf verschiedene Stoffsysteme und Füllkörpertypen übertragbar sind.

In dieser Arbeit wird ein Modell, basierend auf dem hydrodynamischen Analogieansatz, zur Beschreibung von Absorptionsvorgängen in Füllkörperkolonnen vorgestellt. Dabei ist die Geometrie der festen Phase direkt abhängig von der Füllkörpergeometrie und der Stochastik der Schüttung. Die tatsächlichen Strömungsverhältnisse in Füllkörperkolonnen werden erfasst und durch eine Kombination vereinfachter charakteristischer Strömungsformen reproduziert. Dies erlaubt die Verwendung rigoroser Transportgleichung. Dadurch enthält das Modell weniger experimentell zu ermittelnde Parameter und ist damit unabhängiger von Experimenten als vereinfachte Stufenmodelle. Das Modell wurde gegen experimentelle Daten zur CO₂-Absorption in wässrige Natronlauge validiert.

Mit dem entwickelten Modell wurde anschließend eine Parameterstudie durchgeführt, die der Unterstützung der Entwicklung neuer Füllkörpergeometrien dient. Dazu wurde eine Simulationsstudie durchgeführt, die den Einfluss der Füllkörpergeometrie auf die Trennleistung untersucht.

Abstract

Random packings play an important role in industrial separation processes, e.g., for the removal of pollutants from industrial off-gases by absorption. The separation characteristics are commonly predicted by simplified stage models. Such models employ several parameters which have to be determined by experiments. This represents a major weakness of stage models, as, generally, these parameters are not directly transferable to different chemical systems or packing types.

In this work, a model based on the hydrodynamic analogy approach is presented to describe absorption processes in packed columns. The geometry of the solid phase is directly dependent on the packing element geometry and the stochasticity of the packing. The actual fluid dynamics in packed columns are captured and reproduced by a combination of simplified characteristic flow patterns. This allows the application of rigorous transport equations. Hence, the model contains fewer parameters to be determined experimentally and is therefore more independent of experiments than simplified stage models. The model was validated against experimental data on CO₂ absorption into aqueous sodium hydroxide solution.

The developed model was used to support the development of new packing types by "virtual experiments". Therefore, a simulation study highlighting the influence of packing geometry on separation efficiency was performed.

Veröffentlichungen

Die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit wurden in folgenden Veröffentlichungen vorab publiziert.

Konferenzbeiträge:

Salten, A. H. J., Maćkowiak, J. F., Maćkowiak, J. und Kenig, E. Y. (2017). Ein neuer Ansatz zur Beschreibung von Transportvorgängen in Füllkörperschüttungen. In: *Jahrestreffen der ProcessNet-Fachgruppen Fluidverfahrenstechnik und Membrantechnik*. Köln

Salten, A. H. J., Maćkowiak, J. F., Maćkowiak, J. und Kenig, E. Y. (2018a). Ein neuer Ansatz zur Modellierung von Transportvorgängen in Füllkörperschüttungen. In: *Jahrestreffen der ProcessNet-Fachgruppen Fluidverfahrenstechnik, Membrantechnik und Mischvorgänge*. München

Salten, A. H. J., Maćkowiak, J. F., Maćkowiak, J. und Kenig, E. Y. (2018b). A novel approach for the determination of transport phenomena in random packings. In: *ACHEMA 2018 32nd World Exhibition Congress on Chemical Engineering*. Frankfurt am Main

Salten, A. H. J., Maćkowiak, J. F., Maćkowiak, J. und Kenig, E. Y. (2018c). A novel approach to the modelling of transport phenomena in random packings. In: *11th International Conference on Distillation and Absorption*. AIDIC. Florenz

Salten, A. H. J., Maćkowiak, J. F., Maćkowiak, J. und Kenig, E. Y. (2019). Modellierung des Stofftransports in Füllkörperkolonnen mit dem Ansatz der hydrodynamischen Analogien. In: *Jahrestreffen der ProcessNet-Fachgruppen Fluidverfahrenstechnik und Membrantechnik*. Potsdam

Salten, A. H. J., Ehlert, T., Maćkowiak, J. F., Maćkowiak, J. und Kenig, E. Y. (2020). Einfluss der Füllkörpergeometrie und Strömungsformen auf die Trennleistung von Absorptionskolonnen. In: *Jahrestreffen der ProcessNet-Fachgruppen Fluidverfahrenstechnik, Adsorption und Extraktion*. Berchtesgaden

Maćkowiak, J. F., Maćkowiak, J., Salten, A. H. J. und Kenig, E. Y. (2020). Entwicklung eines Gitterfüllkörpers ENVIPAC 4 unterstützt durch prädiktive Modellierung. In: *10. ProcessNet-Jahrestagung und 34. DECHEMA-Jahrestagung der Biotechnologen*. Web-Konferenz

Zeitschriftenartikel:

Salten, A. H. J., Maćkowiak, J. F., Maćkowiak, J. und Kenig, E. Y. (2018d). A novel approach to the modelling of transport phenomena in random packings. In: *Chem. Eng. Trans.* 69, 349–354. DOI: 10.3303/CET1869059

Salten, A. H. J., Maćkowiak, J. F., Maćkowiak, J. K. und Kenig, E. Y. (2021). A new hydrodynamic analogy model for the determination of transport phenomena in random packings. In: *Chem. Eng. Sci.* 233, 116246. DOI: 10.1016/j.ces.2020.116246

Salten, A. H. J. und Kenig, E. Y. (2021). Model based random packing optimisation for absorption processes using the hydrodynamic analogy concept. In: *Chem. Eng. Sci.* 242, 116670. DOI: 10.1016/j.ces.2021.116670

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Stand des Wissens	7
2.1	Gleichgewichtsstufenmodelle	7
2.2	Rate-based-Modelle	8
2.3	Computational Fluid Dynamics (CFD) Modelle	17
2.4	Hydrodynamische Analogien (HA)	19
3	Ziele der Arbeit	23
4	Modellierungsmethode	25
4.1	Physikalisches Modell	25
4.2	Vermischungsfreie Weglängen	27
4.3	Fluiddynamik	32
4.4	Wärme- und Stofftransport	37
4.5	Modellierung der Turbulenz	38
4.6	Mischungspunkte	41
4.7	Anzahl der Film-, Strahl- und Tropfenkanäle	42
4.8	Zusammenfassung	44
5	Implementierung und Lösungsalgorithmus	47
5.1	Fluiddynamikgleichungen	48
5.2	Wärme- und Stofftransport	49
5.3	Lösungsalgorithmus	54
5.3.1	Direktes Verfahren	55
5.3.2	Iteratives Verfahren	56
5.4	Programmablauf	57
5.5	Zusammenfassung	60
6	Experimente und Simulation	61
6.1	Experimente	61

6.2	Simulationen	64
6.3	Zusammenfassung	73
7	Modellvalidierung	75
8	Parameterstudie	79
8.1	Erste Stufe	80
8.2	Zweite Stufe	83
8.3	Schlussfolgerungen	86
9	Zusammenfassung und Ausblick	89
A	Anhang	93
A.1	Stoffdaten und Reaktionskinetik	93
A.1.1	Dichte	93
A.1.2	Diffusionskoeffizient	94
A.1.3	Oberflächenspannung	95
A.1.4	Reaktionskinetik und -enthalpie	95
A.1.5	Verdampfungsenthalpie	96
A.1.6	Verteilungskoeffizient	97
A.1.7	Viskosität	97
A.1.8	Wärmekapazität	98
A.1.9	Wärmeleitfähigkeit	99
A.2	Lösungsalgorithmen	100
A.2.1	Direktes Verfahren	100
A.2.2	Iteratives Verfahren	101
	Literatur	102

Abbildungsverzeichnis

1.1	Schematische Darstellung einer Packungskolonne (Aufbau einer Füllkörperkolonne analog), entnommen aus Goedecke (2006) . . .	2
1.2	Beispielfüllkörper unterteilt in die vier Generationen	4
2.1	Darstellung des Gleichgewichtsstufenmodells	8
2.2	Darstellung einer Rate-based-Stufe am Beispiel des Filmmodells .	9
2.3	Darstellung der Kanalmodelle von Shi und Mersmann (1985) (links) und Bornhütter und Mersmann (1993) (rechts)	12
2.4	Darstellung des Modells von Maćkowiak (2011)	15
2.5	Darstellung des HA-Modells von Shilkin und Kenig (2005)	20
2.6	Schematische Darstellung der radialen Geschwindigkeits- (links) und Konzentrationsprofile (rechts), entnommen aus Brinkmann et al. (2014)	21
4.1	Graphische Darstellung des physikalischen Modells: Film- (links), Strahl- (mitte) und Tropfenkanäle (rechts) mit den zugehörigen vermischungsfreien Weglängen und Mischungspunkten (Rührersymbole)	26
4.2	Darstellung der Gasströmung und Mischungsstellen für ENVIPAC 2 (links) und Pall-Ring (rechts)	28
4.3	Darstellung der vermischungsfreien Weglänge der Filmströmung durch blaue Pfeile für ENVIPAC 2 (links) und Pall-Ring (rechts) .	30
4.4	2D-Projektion der vermischungsfreien Weglänge der Filmströmung auf Pall-Ringen, links: Detailansicht des Pall-Rings in radialer Projektion, rechts: Pall-Ring in axialer Projektion	31
4.5	Beispielhafte Darstellung der Geschwindigkeitsprofile für die drei Kanaltypen: Filmkanal (links), Strahlkanal (mitte), Tropfenkanal (rechts)	36
4.6	Darstellung der Anströmrichtungen für beide Füllkörper in den CFD-Simulationen	39

4.7	Druckverluste, bestimmt mit CFD-Simulationen (Symbole) und mit der Korrelation nach Maćkowiak (2009) (Linien)	40
4.8	Tropfenanteil am Gesamt-Hold-up für verschieden Füllkörpertypen (Bornhütter, 1991).	42
5.1	Einteilung des Rechengebiets in Intervalle (links) und Darstellung des Rechengitters eines Intervalls (rechts), Phasengrenze (PG) in rot dargestellt	48
5.2	Programmablaufplan	59
6.1	Radiale CO ₂ -Konzentrationsprofile der flüssigen Phase: Film- (oben), Tropfen- (mitte) und Strahlkanäle (unten)	66
6.2	Radiale CO ₂ -Konzentrationsprofile der Gasphase: Film- (oben), Tropfen- (mitte) und Strahlkanäle (unten)	67
6.3	Axiale CO ₂ -Konzentrationsprofile der flüssigen Phase: Film-, Strahl- und Tropfenkanäle (oben) und das kombinierte Profil (unten)	68
6.4	Axiale CO ₂ -Konzentrationsprofile der Gasphase: Film-, Strahl- und Tropfenkanäle (oben) und das kombinierte Profil (unten)	71
7.1	Simulierte und gemessene Absorptionsraten	76
8.1	Relative Abweichungen der Absorptionsraten mit variierten Geometrieparametern und Hold-up-Anteilen zum Referenzwert für die drei untersuchten Fälle	81
8.2	Relative Abweichungen der Absorptionsraten mit variierten Geometrieparametern und Hold-up-Anteilen zum Referenzwert für die drei untersuchten Fälle mit halbiertem hydraulischen Durchmesser	84
8.3	Relative Abweichungen der Absorptionsraten mit variierten Geometrieparametern und Hold-up-Anteilen zum Referenzwert für die drei untersuchten Fälle mit halbiertem vermischungsfreier Weglänge der Filmströmung	85

Tabellenverzeichnis

4.1	Turbulenzparameter B^{turb} für beide Füllkörpertypen	41
6.1	Betriebsbedingungen und experimentelle Ergebnisse für das Testsystem CO_2 - Luft/ NaOH_{aq} mit einem Kolonnendurchmesser von $d_{Col} = 0,6 \text{ m}$	63
6.2	Geometrie- und Modellparameter der untersuchten Füllkörper . . .	64
8.1	Betriebsbedingungen und Geometrieparameter der Referenzsimulationen	80
8.2	Neue Referenzabsorptionsraten für die zweite Stufe der Parameterstudie	83

Symbolverzeichnis

Lateinische Buchstaben

A	Fläche [m ²]
A_{Circ}	Umfangsanteil der vermischungsfreien Weglänge (Film) [m]
A_r	Radialanteil der vermischungsfreien Weglänge (Film) [m]
a	Spezifische Oberfläche [m ² /m ³]
B	Korrekturfaktor
B_z	Axialanteil der vermischungsfreien Weglänge (Film) [m]
\vec{b}	Lösungsvektor
\tilde{b}	Transformierter Lösungsvektor
C	Konzentration [kmol/m ³]
c	Dimensionslose Konzentration [-]
\mathbf{C}	Cholesky-Zerlegungsmatrix
C_1	Tropfenfallgeschwindigkeitskonstante [-]
D	Diffusionskoeffizient [m ² /s]
d	Durchmesser [m]
d_{32}	Sauterdurchmesser [m]
E_{hit}	Wahrscheinlichkeit einen Füllkörper zu treffen [-]
E_{pass}	Wahrscheinlichkeit einen Füllkörper zu passieren [-]
F_g	Gasbelastungsfaktor [Pa ^{1/2}]
F_{pack}	Packungsfaktor [-]
f	Hold-up-Anteil [-]
g	Gravitationsbeschleunigung [m/s ²]

H	Höhe [m]
H_R	Reaktionsenthalpie [J/kmol]
h_l	Hold-up [m ³]
h_R	Dimensionslose Reaktionsenthalpie [-]
ΔH_{LV}	Verdampfungsenthalpie [J/kmol]
K	Gleichgewichtskonstante [-]
k	Koeffizient [-]
k_R	Reaktionsgeschwindigkeitskonstante [m ³ /(kmol s)]
l	Länge [m]
M	Molare Masse [kg/kmol]
\mathbf{M}	Koeffizientenmatrix
$\hat{\mathbf{M}}$	Transformierte Koeffizientenmatrix
mm	Radiale Diskretanzahl [-]
N	Anzahl [-]
N_{zl}	Segmentanzahl des Rechengebietes [-]
\dot{n}	Stoffstrom [kmol/s]
nn	Axiale Diskretanzahl pro Segment [-]
P	Druck [Pa]
Pr	Prandtlzahl [-]
\dot{q}	Volumenstrom pro Kanal [m ³ /s]
R	Radius [m]
R_{id}	Idealgaskonstante [J/(mol K)]
Re	Reynoldszahl [-]
r	Radiale Koordinate [m]
S	Reaktionsrate [kmol/(m ³ s)]
s	Dimensionslose Reaktionsrate [-]
Sc	Schmidtzahl [-]
T	Temperatur [K]
t	Dimensionslose Temperatur [K]
u	Geschwindigkeit [m/s]

u_{ls}	Flüssigkeitsbelastung [$\text{m}^3/(\text{m}^2\text{h})$]
u_τ	Schubspannungsgeschwindigkeit [m/s]
V	Volumen [m^3]
\dot{V}	Volumenstrom [m^3/s]
v	Molares Volumen [m^3/mol]
w	Massenanteil [-] / Dimensionslose Geschwindigkeit [-]
x	Molanteil flüssige Phase [-] / Koordinate [m]
\vec{x}	Konzentrationsvektor
y	Molanteil Gasphase [-] / Koordinate [m]
z	Axiale Koordinate [m]
$z_{F/S/T/G}$	Vermischungsfreie Weglänge Film / Strahl / Tropfen / Gas [m]

Griechische Buchstaben

α	Winkel zwischen der Horizontalen und der Längsachse [$^\circ$]
β	Stoffübergangskoeffizient [m/s]
γ	Umfangsströmungswinkel [rad]
δ	Dicke der flüssigen Phasen [m]
ε	Lückengrad der Schüttung [-]
ζ	Dimensionslose axiale Koordinate [-]
η	Absorptionsrate [-] / Dimensionslose radiale Koordinate [-]
θ	Kontaktwinkel [$^\circ$]
κ	Temperaturleitfähigkeit [m^2/s] / Karman-Konstante [-]
λ	Wärmeleitfähigkeit [$\text{W}/(\text{m K})$]
μ	Dynamische Viskosität [Pa s]
ν	Stöchiometrischer Koeffizient [-]
ρ	Dichte [kg/m^3]
ρ_{pack}	Schüttdichte [$1/\text{m}^3$]
σ	Oberflächenspannung [N/m]
τ	Kontaktzeit [s]

ϕ	Assoziationsfaktor [-]
φ	Formfaktor [-]
χ	Volumenparameter [-]
ω	Azentrischer Faktor [-]

Indizes

Tiefgestellt

<i>amb</i>	Umgebung
<i>aq</i>	Wässrig
<i>C</i>	Kanäle
<i>Col</i>	Kolonne
<i>eff</i>	Effektiv
<i>F</i>	Filme
<i>g</i>	Gasphase
<i>h</i>	Hydraulisch
<i>i</i>	Laufindex
<i>in</i>	Eintretend
<i>ion</i>	Ionisch
<i>j</i>	Laufindex
<i>K</i>	Kern
<i>Krit</i>	Am kritischen Punkt
<i>k</i>	Komponentenindex
<i>konst</i>	Konstant
<i>l</i>	Flüssige Phase
<i>LB</i>	Gitterzweige
<i>out</i>	Austretend
<i>pack</i>	Packung
<i>PE</i>	Packungselement / Füllkörper
<i>PG</i>	Phasengrenzfläche

<i>proj</i>	Projiziert
<i>R</i>	Rinnsale
<i>RG</i>	Rechengebiet
<i>S</i>	Strahlen
<i>T</i>	Tropfen

Hochgestellt

<i>exp</i>	Experiment
<i>lam</i>	Laminar
<i>old</i>	Vorhergehende Iteration
<i>pol</i>	Polar
<i>sol</i>	Lösung
<i>T</i>	Transponiert
<i>turb</i>	Turbulent
∞	In unendlicher Verdünnung

1. Einleitung

Füllkörper sind neben Böden und strukturierten Packungen ein Standardtyp trennwirksamer Einbauten für Kolonnenapparate. Während bei Böden die Stofftrennung in einer Zweiphasenschicht auf dem Boden stattfindet, werden strukturierte Packungen und Füllkörper zu Packungsbetten angeordnet, in denen die Phasen in Kontakt gebracht werden. Im Gegensatz zu strukturierten Packungen, die in der Kolonne von Hand montiert werden müssen, werden Füllkörper meist in die Kolonne geschüttet und bilden so ein regelloses Füllkörperbett. In diesem Füllkörperbett werden die flüssige und die Gasphase in intensiven Kontakt gebracht. Die Flüssigkeit rieselt die Schüttung herab und bildet dabei Filme, Rinnsale, Tropfen und Strahlen, die eine möglichst große Phasengrenzfläche für den Stoffaustausch bereitstellen sollen. Das Gas wird in der Regel im Gegenstrom von unten nach oben durch die Schüttung geführt. Die Größe der Phasengrenzfläche wird unter anderem durch die Füllkörpergeometrie bestimmt.

Füllkörperschüttungen lagern innerhalb der Kolonne auf Tragrosten und werden zusätzlich von Niederhalterosten gegen Austragen durch hohe Gasbelastungen gesichert. Eine schematische Darstellung einer gepackten Kolonne ist in Abbildung 1.1 gegeben. Da die Schüttung am Kolonnenrand die geringste Schüttdichte besitzt, treten dort Randgängigkeiten der Flüssigkeit auf. Um diese und andere Formen der Maldistribution auszugleichen, kann das Füllkörperbett in mehrere Abschnitte unterteilt werden. Zwischen den Abschnitten wird die herabrieselnde Flüssigkeit in Flüssigkeitssammlern aufgefangen und anschließend durch Flüssigkeitsverteiler gleichmäßig auf das darunterliegende Füllkörperbett verteilt. Da mit zunehmender Schüttdichte des Füllkörperbettes (abnehmende Füllkörpergröße) die radiale Verteilung der Flüssigkeit begünstigt wird, treten Randgängigkeiten in dichter gepackten Füllkörperbetten schneller auf als in solchen mit gerin-

gerer Schüttdichte. Somit variiert die maximal mögliche Betthöhe mit der Größe der Füllkörper. In Goedecke (2006) wird als Richtwert eine Betthöhe von vier Metern bei ein Zoll großen Füllkörpern und acht Metern bei zwei Zoll großen Füllkörpern angegeben.

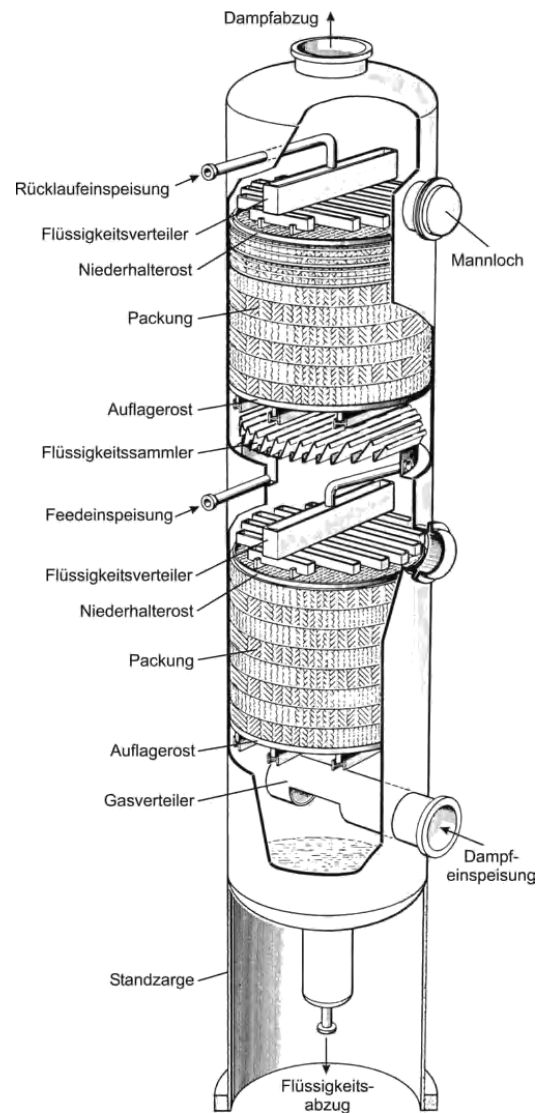


Abbildung 1.1: Schematische Darstellung einer Packungskolonne (Aufbau einer Füllkörperkolonne analog), entnommen aus Goedecke (2006)

Zudem sollte das Verhältnis von Kolonnen- zu Füllkörperdurchmesser etwa zehn betragen, damit Randgängigkeiten minimiert werden können. Dieses Ver-

hältnis sollte auch aus energetischer Sicht nicht zu groß gewählt werden, da eine dichtere Schüttung aus kleineren Füllkörpern zu einem höheren Druckverlust in der Gasströmung führt, der durch gesteigerte Verdichterleistung erkaufte werden muss. Daher sind Füllkörper in der Regel in verschiedenen Größen im Bereich von einem bis vier Zoll (ca. 25 - 100 mm) erhältlich (Olujić, 2014). Die Wahl der Füllkörpergröße ist also meist ein Kompromiss aus der Forderung nach großer Oberfläche, den Maßen und den Betriebsbedingungen der Kolonne.

Die Entwicklungshistorie von Füllkörpern umfasst einen Bereich von mehr als einem Jahrhundert. Bereits im 19. Jahrhundert wurden Steine oder Koks in Destillations- und Absorptionsapparate gefüllt, die als Vorläufer heutiger Füllkörperkolonnen betrachtet werden können (Kockmann, 2014). Im Jahr 1914 wurde der erste Füllkörper mit einer einheitlichen Form, der Raschig-Ring, entwickelt (Maćkowiak und Maćkowiak, 2014). Der Raschig-Ring ist ein Hohlzylinder, dessen Länge und Durchmesser gleich groß sind. Später kamen Sattelfüllkörper und Keramikugeln dazu, welche zusammen mit dem Raschig-Ring die erste Füllkörpergeneration bilden (Kirschbaum, 1969). Diese Einbautentypen litten jedoch unter Flüssigkeitsfehlverteilung, weshalb in den 1950er Jahren die zweite Generation von Füllkörpern entwickelt wurde. Diese zeichneten sich durch durchbrochene Wände aus, die die Flüssigkeitsverteilung im Füllkörperbett verbesserten. Ein Beispielfüllkörper dieser Generation ist der Pall-Ring, der basierend auf dem Raschig-Ring entwickelt wurde (Billet, 1973). Die Entwicklung der dritten Füllkörpergeneration war vor allem getrieben von der Forderung nach Energieeinsparungen. Die Füllkörper dieser Generation sind deshalb durch eine maximal offenwandige Struktur gekennzeichnet, die möglichst wenig Druckverlust verursacht und damit den Energiebedarf der Verdichter verringert. Sie werden auch als Gitterfüllkörper bezeichnet. Die Grundformen der Füllkörper der dritten Generation orientieren sich immer noch an den ursprünglichen Geometrien von Ringen, Sätteln und Kugeln. Vertreter dieser Generation sind bspw. VSP-Ringe (Ringe), Nutter-Ringe (Sättel) und ENVIPAC (Kugeln) (Maćkowiak, 2010). Bei der vierten und bislang letzten Generation blieb die Gitterstruktur erhalten, allerdings orientieren sich die Formen nicht länger an Ringen, Sätteln und Kugeln. Ein Vertreter dieser vierten Generation ist der Raschig-Super-Ring (Schultes, 2003). In Abbildung 1.2 sind einige Beispielfüllkörper für die unterschiedlichen Generationen

gezeigt.

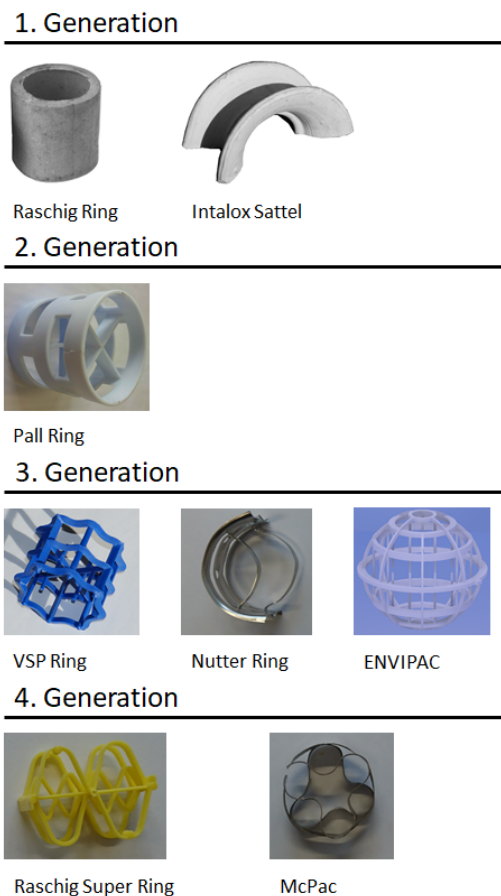


Abbildung 1.2: Beispielfüllkörper unterteilt in die vier Generationen

Zusätzlich zur enormen Bandbreite an erhältlichen Formen werden Füllkörper auch aus verschiedenen Materialien gefertigt. Kunststofffüllkörper kommen z.B. in Absorptions- und Rektifikationskolonnen zum Einsatz wenn die Betriebstemperaturen 100°C nicht überschreiten. Bei höheren Temperaturen werden Metallfüllkörper verwendet. Keramikfüllkörper werden in Prozessen verwendet, in denen Säuren anwesend sind (Baerns et al., 2013). Besonders in Absorptionskolonnen sind Füllkörper ein häufig genutzter Einbautentyp. Aufgrund der niedrigen Kosten und des einfachen Befüllens und Leerens der Kolonnen werden Füllkörper oft für Prozesse gewählt, in denen Fouling auftritt, z.B. Rauchgasreinigung (Maćkowiak, 2010).

Die korrekte Dimensionierung von Trennkolonnen ist wichtig. Im schlimmsten Fall ist die Kolonne unterdimensioniert und kann die geforderte Reinheit bei der geforderten Kapazität nicht einhalten. Andersherum verursacht eine überdimensionierte Kolonne unnötige Investitions- und Betriebskosten. Während der Kolonnenquerschnitt mindestens so groß gewählt werden muss, dass die zulässige Strömungsgeschwindigkeit der Gasphase nicht überschritten wird, ist für die Bestimmung der Kolonnenhöhe die Trennleistung der Einbauten ausschlaggebend. Die Bestimmung der Trennleistung erfolgt normalerweise über Stofftransportmodelle, deren Schlüsselparameter mithilfe von Korrelationen ermittelt werden. Diese Korrelationen wiederum sind an experimentelle Ergebnisse angepasst, was einerseits eine breite Basis an experimentellen Daten und damit Zeit und Kosten erfordert und andererseits die Übertragbarkeit auf nicht untersuchte Konfigurationen riskant macht. Auch die Entwicklung neuer Füllkörperformen erfolgt auf Basis von Experimenten und ist eine typische zeit- und kostenintensive „Trial and Error“-Methode. Neue Geometrien basieren oft auf etablierten Formen mit kleinen Änderungen der ursprünglichen Geometrie. Prototypen werden im Spritzgussverfahren hergestellt und dann in Kolonnen getestet.

Die vorliegende Arbeit entstand im Rahmen eines Kooperationsprojektes der Förderinitiative KMU-innovativ des Bundesministeriums für Bildung und Forschung (BMBF), zwischen dem Lehrstuhl für Fluidverfahrenstechnik der Universität Paderborn und der ENVIMAC Engineering GmbH in Oberhausen. Die ENVIMAC Engineering GmbH führte Experimente an einer Füllkörperkolonne durch, auf die in Abschnitt 6.1 kurz eingegangen wird. In dieser Arbeit wird der Fokus auf den theoretischen Aspekt des Projektes gelegt, dabei soll eine Modellierungsmethode entwickelt werden, die die Ermittlung der Trennleistung von Füllkörperkolonnen wie auch die Entwicklung neuer Füllkörper deutlich unabhängiger von Experimenten macht. Dazu wird der Ansatz der hydrodynamischen Analogien (HA) verfolgt, in dem die Fluidodynamik, die Füllkörpergeometrie und die physiko-chemischen Eigenschaften des Stoffsystems direkt erfasst werden. Im folgenden Kapitel wird auf diesen Ansatz sowie auf andere etablierte Modellierungsmöglichkeiten explizit eingegangen.

2. Stand des Wissens

Zur Ermittlung der Trennleistung einer Kolonne stehen verschiedene Modellierungsansätze zur Verfügung. Dazu zählen hauptsächlich Stufenmodelle, die sich in Gleichgewichts- und Rate-based-Stufenmodelle aufteilen, aber auch spezielle Computational Fluid Dynamics (CFD)-Modelle sowie der Ansatz der hydrodynamischen Analogien.

2.1 Gleichgewichtsstufenmodelle

Die Modellvorstellung, welche den Gleichgewichtsstufenmodellen zu Grunde liegt, wurde erstmals von Sorel (1893) formuliert. Die Schüttung wird dabei als Sequenz idealer Trennstufen betrachtet. Das bedeutet, dass sich die austretende Ströme einer Stufe im thermodynamischen Gleichgewicht befinden. Die Modellvorstellung ist in Abbildung 2.1 dargestellt.

Mittels der Komponentenbilanz für jede Stufe:

$$\dot{V}_l C_{l,n+1} + \dot{V}_g C_{g,n-1} = \dot{V}_l C_{l,n} + \dot{V}_g C_{g,n} \quad (2.1)$$

und der Gleichgewichtsbeziehung:

$$C_{l,n} = K(T, p, \dots) C_{g,n} \quad (2.2)$$

kann die benötigte Anzahl an theoretischen Stufen N_t bestimmt werden. In vereinfachten Fällen lässt sich bei Kenntnis der Betriebslinie der Kolonne und der Gleichgewichtslinie die Anzahl der theoretischen Stufen grafisch ermitteln. Für die Rektifikation eignet sich bspw. die Methode von McCabe und Thiele (1925).

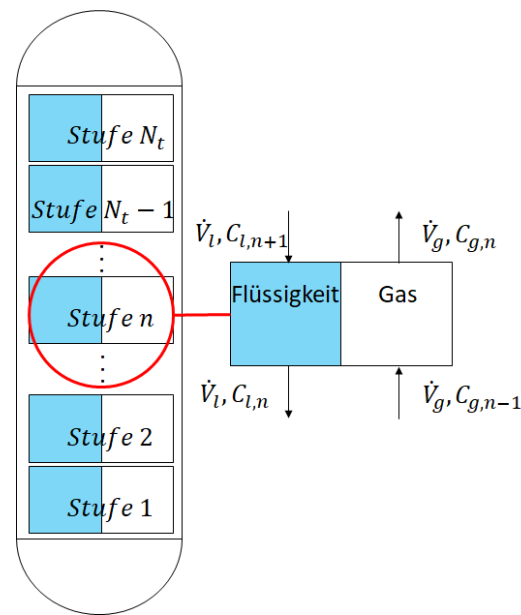


Abbildung 2.1: Darstellung des Gleichgewichtsstufenmodells

Um die Schüttungshöhe zu bestimmen, muss das sog. „Höhenäquivalent einer theoretischen Stufe“ (engl.: „height equivalent to a theoretical plate“ kurz HETP) bekannt sein. Dieser Wert gibt an, wie hoch eine theoretische Stufe im betrachteten Prozess ist. Das Produkt aus der Anzahl der theoretischen Stufen und dem HETP-Wert liefert die benötigte Höhe an trennaktiven Einbauten. Der HETP-Wert wird experimentell ermittelt und ist stark von der Packungsgeometrie, den Betriebsbedingungen und den physikalisch-chemischen Eigenschaften des zu trennenden Systems beeinflusst. Eine Übertragung eines ermittelten HETP-Wertes auf eine andere Konfiguration ist somit nur bedingt möglich.

2.2 Rate-based-Modelle

Wie im Gleichgewichtsstufenmodell wird auch in Rate-based-Stufenmodellen die Kolonne als Sequenz einzelner Stufen betrachtet. Im Unterschied zur Gleichgewichtsstufe stehen die austretenden Ströme nicht miteinander im Gleichgewicht und die Betrachtung von Rate-based-Stufen erfolgt häufig differentiell. Die Konzentrationen der austretenden Stoffströme werden mithilfe der von einer in die andere Phase übergehenden Stoffströme bestimmt. In dieser Modellvorstellung

wird davon ausgegangen, dass die Phasen aus einem vollständig durchmischten Kern und einem Bereich nahe der Phasengrenzfläche, in dem der Stofftransport stattfindet, bestehen. In Abbildung 2.2 ist eine Rate-based-Stufe vereinfacht dargestellt.

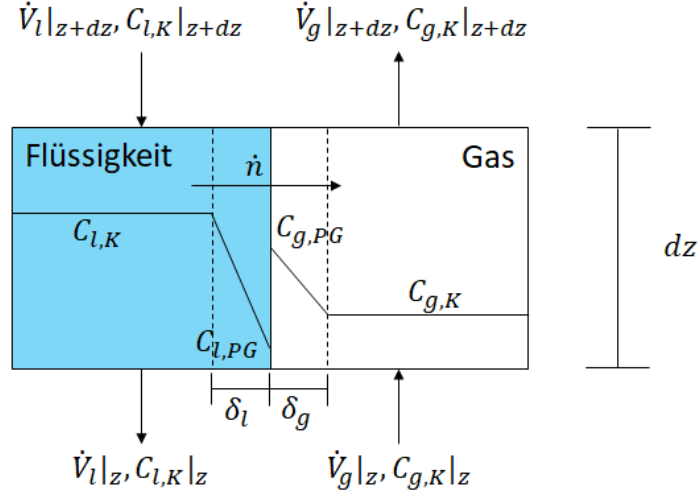


Abbildung 2.2: Darstellung einer Rate-based-Stufe am Beispiel des Filmmodells

In der abgebildeten Stufe können über beide Phasen differentielle Komponentenbilanzen geschlossen werden:

$$\frac{d(\dot{V}_l C_{l,K})}{dz} - \dot{n} = 0 \quad (2.3)$$

und

$$-\frac{d(\dot{V}_g C_{g,K})}{dz} + \dot{n} = 0 \quad (2.4)$$

Beide Phasen sind über die Kontinuität des übergehenden Stoffstroms miteinander gekoppelt. Der übergehende Stoffstrom lässt sich mithilfe des Stoffübergangs in beiden Phasen beschreiben:

$$\dot{n} = A_{PG} \beta_l (C_{l,K} - C_{l,PG}) = A_{PG} \beta_g (C_{g,PG} - C_{g,K}) \quad (2.5)$$

Der Stoffstrom ist demnach proportional zur Phasengrenzfläche A_{PG} und zur Differenz der Konzentration an der Phasengrenzfläche C_{PG} und der Kernkonzentra-

tion C_K in hinreichendem Abstand zur Phasengrenzfläche. Die Stoffübergangskoeffizienten β_l und β_g stellen die Proportionalitätsfaktoren für die jeweilige Phase dar. An der Phasengrenzfläche gilt das thermodynamische Gleichgewicht.

Zur Beschreibung des Stoffübergangs und damit auch der Bestimmung der Stoffübergangskoeffizienten existieren verschiedene theoretische Konzepte. Das am weitesten verbreitete Modell ist das Zweifilmmodell von Lewis und Whitman (1924). Die zentrale Annahme in dieser Modellvorstellung ist die Existenz eines stagnierenden Films in unmittelbarer Nähe zur Phasengrenzfläche in beiden Phasen, in dem der Stofftransport rein diffusiv erfolgt. Der Stoffübergangskoeffizient ergibt sich damit zu:

$$\beta_i = \frac{D_i}{\delta_i} \quad i = l, g \quad (2.6)$$

Der zu bestimmende Schlüsselparameter dieses Modells ist die Filmdicke δ .

Ein weiteres theoretisches Konzept ist das Penetrationsmodell von Higbie (1935). In diesem Modell wird angenommen, dass ein Fluidelement aus dem vollständig durchmischten Kern an die Phasengrenzfläche wandert und dort für einen Zeitraum τ verweilt, in dem der Stofftransport instationär erfolgt. Der zeitlich gemittelte Stoffübergangskoeffizient ergibt sich in dieser Modellvorstellung zu:

$$\beta_i = 2\sqrt{\frac{D_i}{\pi\tau}} \quad i = l, g \quad (2.7)$$

Schlüsselparameter dieses Modells ist die Kontaktzeit τ .

Aufbauend auf der Penetrationstheorie entwickelte Danckwerts (1951) das Oberflächenenerneuerungsmodell, in dem die Kontaktzeit nicht länger konstant ist, sondern einer Verweilzeitverteilung folgt. Hier ist die Verweilzeitverteilung der Schlüsselparameter. Ein weiteres Modell ist das Film-Penetrationsmodell von Toor und Marchello (1958), welches das Zweifilmmodell und das Penetrationsmodell kombiniert. Es wird angenommen, dass der Stofftransport in einem laminaren Film in der Nähe der Phasengrenzfläche auftritt. Abhängig von der Kontaktzeit der Fluidelemente mit der Phasengrenzfläche erfolgt der Stofftransport entweder instationär gemäß Penetrationstheorie (kurze Kontaktzeiten) oder stationär gemäß Filmtheorie (lange Kontaktzeiten). Der Nachteil dieses Modells ist, dass hier zwei Schlüsselparameter zu bestimmen sind nämlich die Kontaktzeit und die Filmdicke.

cke.

Zur Bestimmung dieser Schlüsselparameter werden in der Regel Korrelationen der Stoffübergangskoeffizienten β_l und β_g oder der Sherwood-Zahlen Sh_l und Sh_g verwendet, die unterschiedliche Betriebszustände umfassen und damit den Rate-based-Modellen einen breiten Anwendungsbereich bieten. Diese Korrelationen sind meist Funktionen weiterer dimensionsloser Kennzahlen wie z.B. der Reynolds-, Schmidt-, Weber-, Froude- und Galilei-Zahl. Sie werden in der Regel auf Basis globaler Stofftransportmessungen an Kolonnenapparaten erstellt, bei denen die Differenz der Zusammensetzung der in die Kolonne ein- und aus tretenden Stoffströme ermittelt wird. Da sich die Effekte der Stofftransportwiderstände beider fluider Phasen kombiniert mit der Größe der Phasengrenzfläche in den Stofftransportmessungen niederschlagen, müssen geeignete Methoden angewandt werden, um diese drei Größen separat zu bestimmen. Dies kann erreicht werden, indem Testsysteme verwendet werden, in denen bspw. ein Stofftransportwiderstand vernachlässigt werden kann. Geeignete Testsysteme und Methoden sind z.B. in den Arbeiten von Hoffmann et al. (2007), Kunze et al. (2012) und Hegely et al. (2017) aufgeführt.

Zur Bestimmung der Stoffübergangskoeffizienten und der Phasengrenzfläche existiert eine Vielzahl an Korrelationen (siehe bspw. Onda et al., 1968; Puranik und Vogelpohl, 1974; Kolev, 1976; Zech und Mersmann, 1978; Shi und Mersmann, 1985; Schultes, 1990; Bornhütter und Mersmann, 1993; Billet und Schultes, 1999; Maćkowiak, 2011; Maćkowiak, 2015). Eine wichtige Rolle spielen semiempirische Beziehungen, die auf theoretischen Betrachtungen der Packungsgeometrie und den in der Schüttung auftretenden Strömungsformen basieren. Die Annahmen, die in diesen Modellen getroffen werden, sind meist eng mit einer bestimmten Füllkörpergeneration verknüpft.

Bei den ersten Füllkörpergenerationen wurde davon ausgegangen, dass der Stofftransport hauptsächlich in Rinnsal- und Filmströmungen stattfindet. Die Füllkörperschüttung wurde durch zylindrische Kanäle wiedergeben. Shi und Mersmann (1985) entwickelten ein Modell zur Bestimmung des flüssigseitigen Stoffübergangskoeffizienten und der effektiven Phasengrenzfläche unter der Annahme, dass die Flüssigkeit in Filmen bzw. Rinnsalen an der Zylindergeometrie herabströmt. Der Stofftransport wird über die Penetrationstheorie beschrieben, wo-

bei sich die Kontaktzeit aus der Strömungsgeschwindigkeit und dem Füllkörperdurchmesser ergibt. Eine Darstellung des Modells ist in Abbildung 2.3 links gegeben.

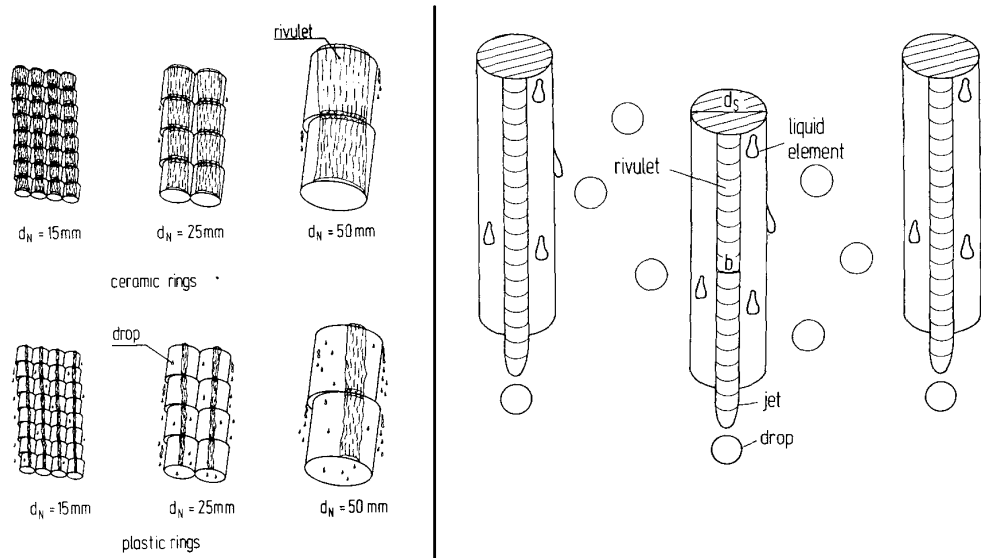


Abbildung 2.3: Darstellung der Kanalmodelle von Shi und Mersmann (1985) (links) und Bornhütter und Mersmann (1993) (rechts)

Die Breite der Rinnsale l_R wird über folgende Formel bestimmt:

$$l_R = 3,49 \cdot \dot{q}_l^{0,4} \left(\frac{\mu_l}{\rho_l} \right)^{0,2} \left(\frac{\rho_l}{\sigma_l g} \right)^{0,15} (1 - 0,93 \cos \theta)^{-1} \quad (2.8)$$

Abseits der Stoffwerte der Flüssigkeit ist diese Breite insbesondere abhängig vom Kontaktwinkel zwischen Flüssigkeit und Füllkörper θ und damit vom Füllkörpermateri al. Auf Basis der Rinnsalbreite wird der Ausdruck für das Verhältnis aus spezifischer effektiver Phasengrenzfläche und spezifischer Füllkörperoberfläche gegeben als:

$$\frac{a_{eff}}{a_{pack}} = B \cdot 0,76 \frac{u_{ls}^{0,4} \left(\frac{\mu_l}{\rho_l} \right)^{0,2} a_{pack}^{0,2}}{\varepsilon^{0,6}} \left(\frac{\rho_l}{\sigma_l g} \right)^{0,15} (1 - 0,93 \cos \theta)^{-1} \quad (2.9)$$

mit dem füllkörperspezifischen Korrekturfaktor B . Der Ausdruck für den flüssig-

seitigen Stoffübergangskoeffizienten lautet:

$$\beta_l = 0,91 \sqrt{\frac{6D_l}{\pi d_{PE}}} \frac{u_{ls}^{0,19} g^{0,22} \varepsilon^{0,2}}{\left(\frac{\mu_l}{\rho_l}\right)^{0,23} a_{pack}^{0,4}} \left(\frac{\sigma_l}{\rho_l}\right)^{0,05} (1 - 0,93 \cos \theta)^{1/3} \quad (2.10)$$

Aufgrund des großen Anteils durchbrochener Wände von Gitterfüllkörpern und der Tatsache, dass ältere Korrelationen die Trennleistung dieser Füllkörper teils massiv unterschätzten, entwickelten Bornhütter und Mersmann (1993) ein Kanalmodell, das neben der Rinnsalströmung auch Tropfen betrachtet. Diese beiden Strömungsformen wurden unter den genannten Film-, Rinnsal-, Strahl- und Tropfenstrukturen als am relevantesten eingestuft, wobei sich die Rinnsale bis zu einem geschlossenen Film verbreitern können. Die Modellvorstellung ist in Abbildung 2.3 rechts dargestellt. Das Modell baut auf dem zuvor genannten von Shi und Mersmann (1985) auf, ergänzt es um einige Annahmen zur Rinnsalströmung und um den Beitrag der Tropfenströmung zum Stofftransport und der Phasengrenzfläche. Folglich wird das Produkt aus Stoffübergangskoeffizient und spezifischer Phasengrenzfläche als Summe der Anteile von Rinnsal und Tropfenströmung angegeben:

$$\beta_l a_{eff} = \beta_{l,R} a_R + \beta_{l,T} a_T \quad (2.11)$$

Im Falle der Rinnsalströmung wurde der Ansatz von Shi und Mersmann (1985) größtenteils übernommen. Zusätzlich wurde angenommen, dass ein Zylinder von zwei Rinnsalen überströmt wird, die auf entgegengesetzten Seiten der theoretischen Kanäle liegen. Weiterhin wurde eine variable Kontaktlänge als Anpassungsparameter verwendet. Die Phasengrenzfläche und der Stoffübergangskoeffizient werden wie folgt berechnet:

$$a_R = 3,49 \cdot 2 \cdot \left(\frac{f_R u_{ls}}{2}\right)^{0,4} \left(\frac{\mu_l}{\rho_l}\right)^{0,2} \left(\frac{\rho_l}{\sigma_l g}\right)^{0,15} (1 - 0,93 \cos \theta)^{-1} \left(\frac{a_{pack}^2}{4\pi(1 - \varepsilon)}\right)^{0,6} \quad (2.12)$$

$$\beta_{l,R} = B \sqrt{\frac{6D_l}{\pi d_{PE}}} \left(11,3 \left(\frac{f_R u_{ls}}{2} \right)^{1,2} \frac{\rho_l^{1,1} \sigma_l^{0,3} (1 - \varepsilon)^{1,2} (1 - 0,93 \cos \theta)^2}{\mu_l^{1,4} a_{pack}^{2,4}} \right)^{1/6} \quad (2.13)$$

Wobei f_R den Hold-up-Anteil der Rinnsale bezeichnet, die Division durch 2 geht auf die Aufteilung der Rinnsale in zwei pro Kanal zurück und der füllkörper-spezifische Faktor B spiegelt die variable Kontaktlänge wieder. Für diesen wurde weiterhin eine Abhängigkeit von der Reynoldszahl ermittelt. Filmströmung wird angenommen, sobald die Rinnsalbreite den halben Umfang der Zylinder überschreitet. Da in diesem Fall die Schüttung als vollständig benetzt betrachtet wird, gilt für die spezifische effektive Phasengrenzfläche:

$$a_{eff} = a_{pack} \quad (2.14)$$

und für den flüssigseitigen Stoffübergangskoeffizienten:

$$\beta_{l,R} = \sqrt{\frac{1,5 u_{l,R} D_l}{\pi d_{PE}}} \quad (2.15)$$

Für die Tropfenströmung wird angenommen, dass der Stofftransport während des Falls auftritt und Tropfenbildung und -aufprall keinen Beitrag leisten. In diesem Fall ist die Kontaktzeit abhängig von der Tropfenfallgeschwindigkeit $u_{l,T}$ und der Tropfenfalllänge l_T . Die Phasengrenzfläche wird über den Tropfen-Hold-up $h_{l,T}$ und den Sauterdurchmesser d_{32} der Tropfen berechnet:

$$a_T = \frac{6h_{l,T}}{d_{32}} \quad (2.16)$$

Für den Stoffübergangskoeffizienten gilt:

$$\beta_{l,T} = \sqrt{\frac{25 u_{l,T} D_l}{\pi l_T}} \quad (2.17)$$

Weiterhin führten Bornhütter und Mersmann (1993) Experimente zur Ermittlung des Tropfen-Hold-ups durch, auf die in Abschnitt 4.7 näher eingegangen wird.

Maćkowiak (2011) entwickelte ein Modell für Gitterfüllkörper unter der An-

nahme, dass lediglich die Tropfen in der Schüttung zum Stofftransport beitragen und der Beitrag anderer Strömungsformen zu vernachlässigen sei. Die Modellvorstellung ist in Abbildung 2.4 dargestellt.

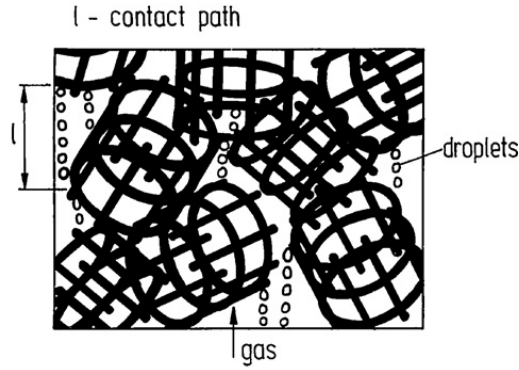


Abbildung 2.4: Darstellung des Modells von Maćkowiak (2011)

Auch in diesem Modell wird lediglich der flüssigseitige Stoffübergang auf Basis der Penetrationstheorie behandelt. Die Kontaktzeit wird wie bei Bornhütter und Mersmann (1993) über die Tropfenfallgeschwindigkeit und die Tropfenfalllänge bestimmt. Die Tropfenfalllänge ist hier allerdings gekoppelt mit der Füllkörpergeometrie. Maćkowiak (2011) korreliert die Tropfenfalllänge mit dem Formfaktor φ und dem hydraulischen Durchmesser d_h über folgende, an Stofftransportmessungen angepasste Formel:

$$l_T = 0,115(1 - \varphi)^{2/3} d_h^{1/2} \quad (2.18)$$

Der Ausdruck für das Produkt aus Stoffübergangskoeffizient und spezifischer effektiver Phasengrenzfläche lautet für den turbulenten Fall:

$$\beta_l a_{eff} = \frac{15,1}{(1 - \varphi)^{1/3} d_h^{1/4}} \left(\frac{D_l(\rho_l - \rho_g)g}{\sigma_l} \right)^{1/2} \left(\frac{a_{pack}}{g} \right)^{1/6} u_{ls}^{5/6} \quad (2.19)$$

und ist gültig für den Bereich unterhalb des Staupunktes. Des Weiteren werden noch Ausdrücke für den laminaren Fall und den Belastungsbereich zwischen Stau- und Flutpunkt hergeleitet. Die spezifische effektive Phasengrenzfläche berechnet

sich aus dem Hold-up und dem Tropfendurchmesser:

$$a_{eff} = \frac{6h_l}{d_T} \quad (2.20)$$

Obwohl die theoretischen Ansätze wichtige Einflussfaktoren auf den Stofftransport berücksichtigen, sind Anpassungen an experimentelle Daten notwendig, die sich in den o.g. Modellen in den Korrekturfaktoren wiederfinden lassen. Außerdem sind die jeweiligen Anwendungsbereiche durch die Modellannahmen stark eingeschränkt. So ist das Modell von Maćkowiak (2011) nur gültig für Gitterfüllkörper mit dominierender Tropfenströmung. Das Modell von Shi und Mersmann (1985) lässt sich wiederum nur auf Füllkörper der ersten und zweiten Generation verlässlich anwenden. Das Modell von Bornhütter und Mersmann (1993) erfasst zwar die meisten Strömungsformen, berücksichtigt die Füllkörpergeometrie aber lediglich über den Korrekturfaktor.

Im Allgemeinen sind Stoffübergangskoeffizienten stark abhängig von den Betriebsbedingungen, der Füllkörpergeometrie und den physikalisch-chemischen Eigenschaften des zu trennenden Systems. Daher ist die Anwendung einer Korrelation auf nicht berücksichtigte Füllkörpertypen, Betriebszustände oder Systeme riskant. Damit eine Korrelation einen breiten Anwendungsbereich besitzt, müssen diese Einflussfaktoren durch Experimente quantifiziert werden, was einen enormen experimentellen Aufwand bedeutet. Des Weiteren muss bei der Verwendung von Korrelationen der Gültigkeitsbereich eingehalten werden (Kenig et al., 2002), da eine Extrapolation nicht ohne Weiteres möglich ist. Problematisch ist dabei, dass viele Korrelationen auf Experimenten im Labormaßstab basieren, der vom Maßstab industrieller Anlagen weit entfernt sein kann. Zusätzlich betrachten viele Modelle lediglich den flüssigseitigen Stoffübergang. Um Systeme mit nicht vernachlässigbarem gasseitigem Stofftransportwiderstand zu modellieren, ist also die Verwendung von Korrelationen anderer Autoren notwendig, die in der Regel auf Basis anderer theoretischer Grundlagen und Experimente entstanden sind, was mit hohen Unsicherheiten verbunden ist (Hegely et al., 2017).

2.3 Computational Fluid Dynamics (CFD) Modelle

Abseits von Stufenmodellen wird auch CFD zur Modellierung von Füllkörperkolonnen verwendet. Der Einsatz unterliegt aber strengen Limitierungen. So ist der enorme Skalenunterschied zwischen der numerischen Auflösung der Gas- und Flüssigkeitsströmung und ausreichend großer repräsentativer Rechengebiete ein Problem. Weitere Schwierigkeit besteht in der adäquaten Erfassung der Stochastik der Schüttungsgeometrie und der Behandlung des phasenübergreifenden Stofftransports bei intensivem Phasenkontakt. Zum einen kann es an bewegten Phasengrenzflächen in Verbindung mit großen Konzentrationsgradienten zu erheblicher numerischer Diffusion kommen. Zum anderen wird die Position der Phasengrenzfläche meist nicht exakt erfasst, weshalb insbesondere der Konvektionsterm nicht akkurat diskretisiert werden kann. In der Folge kommt es in beiden Fällen zu unphysikalischem Stofftransport über die Phasengrenzfläche (Schulz et al., 2022). Die meisten Arbeiten beschränken sich daher auf die Untersuchung der (einphasigen) Fluidodynamik von Füllkörperkolonnen, deren Ausmaße im Vergleich zu industriellen Kolonnen sehr klein sind.

Beispielsweise führten Haddadi et al. (2016) und Marek (2019) einphasige Simulationen der Gasströmung durch Füllkörperkolonnen durch und ermittelten den Druckverlust. Die untersuchten Füllkörper waren Kugeln, Zylinder und Raschig-Ringe. Kang et al. (2019) (Raschig-Ringe) und Fu et al. (2020) (Pall-Ringe) führten zweiphasige Simulationen ohne Berücksichtigung des phasenübergreifenden Stofftransports durch. Gegenstand der Untersuchung waren der Druckverlust, Flüssigkeits-Hold-up und die Größe der Phasengrenzfläche. Unter den zitierten Arbeiten berücksichtigte Marek (2019) die größten Abmessungen mit einem Kolonnendurchmesser von 250 mm. Der kleinste Kolonnendurchmesser (25 mm) wurde in der Arbeit von Kang et al. (2019) behandelt. In den Zweiphasensimulationen wurde die Gasgeschwindigkeit konstant und niedrig gewählt, mit 0,034 m/s bei Kang et al. (2019) bzw. 0,28 m/s bei Fu et al. (2020). Da sowohl Abmessungen als auch Betriebsbedingungen weit entfernt von der industriellen Praxis sind, ist eine Übertragung der Ergebnisse auf industrielle Kolonnen nicht ohne Weiteres möglich. Dies wird vor allem deutlich in den Ergebnissen von Kang et al. (2019), welche sehr stark von den etablierten Hold-up- und Druckverlustkorrelationen von

Billet und Schultes (1999) und Stichlmair et al. (1989) abweichen.

Zur Überwindung von Skalenbeschränkungen und Schwierigkeiten hinsichtlich des Speziestransports können CFD-Modelle ohne direkte Auflösung der Phasengrenzfläche eingesetzt werden. Diese Ansätze verwenden ein 3D-Euler-Euler-Konzept, in dem die Gas-, Flüssig- und Festphase als interpenetrierende Kontinua behandelt werden. Die Wechselwirkungen zwischen den drei Phasen werden über Quellterme in die Impulsgleichungen einbezogen. Die Packungsgeometrie wird nicht aufgelöst, sondern als poröses Medium dargestellt. Aufgrund der nicht repräsentativen Geometrie können charakteristische Flüssigkeitsströmungsformen, wie sie in regellosen Schüttungen auftreten, nicht reproduziert werden. Die Positionen der fluiden und festen Phasen sowie der Phasengrenzfläche werden nicht erfasst, sondern alle Phasen koexistieren und sind überall im Rechengebiet verteilt. Da die Position der fluiden Phasen nicht aufgelöst ist, wird der phasenübergreifende Stofftransport mit den gleichen vereinfachten Stofftransportmodellen wie bei Rate-based-Stufenmodellen bestimmt und die Modellparameter ebenso aus Korrelationen von Stoffübergangskoeffizienten gewonnen. Die Beschleunigung des phasenübergreifenden Stofftransports durch Reaktionen wird durch Enhancement-Faktoren beschrieben. Kenig et al. (2008) haben diese Vorgehensweise bereits als sehr problematisch identifiziert, da die Modellparameter von ihrem zugrundeliegenden Stofftransportmodell abstrahiert werden und ihre Verwendung keine Gültigkeit mehr besitzt. Außerdem werden die Modellparameter mithilfe von integral ermittelten Korrelationen für Stoffübergangskoeffizienten in differentiellen Betrachtungen berücksichtigt. Dieses Vorgehen ist inkonsistent, da die Einflüsse der Fluidodynamik in der Kolonne in diesen Korrelationen direkt enthalten sind und durch ihre Verwendung zusammen mit differentiellen Impulstransportgleichungen doppelt in die Betrachtung eingebracht werden. Weiterhin werden die Korrelationen auf die Mittelwerte der Geschwindigkeiten der beiden Phasen (Flüssigkeitsbelastung und Gasbelastungsfaktor) angepasst. Ihre Verwendung in Verbindung mit lokalen Geschwindigkeiten entbehrt somit jeglicher Grundlage und resultiert schlimmsten Falls in völlig unrealistischen Werten für den Stofftransport. Dennoch sind in der Literatur Arbeiten zu dieser Methode zu finden. Beispiele für die Anwendung auf Füllkörperkolonnen sind die Arbeiten von Yin et al. (2000), Pan et al. (2018) und Iliuta und Iliuta (2019). In diesen

Arbeiten wurde die Trennung von Cyclohexan und n-Heptan in einer Pall-Ring-Schüttung, die CO₂-Absorption in wässriger Aminlösung, ebenfalls in einer Pall-Ring-Schüttung und die SO₂-Absorption in Meerwasser in einer Raschig-Super-Ring-Schüttung untersucht.

2.4 Hydrodynamische Analogien (HA)

Eine weitere Methode der Modellierung von Trennkolonnen ist der Ansatz der hydrodynamische Analogien (HA). Die Idee hinter diesem Ansatz ist es, eine Analogie zwischen den komplexen Strömungsformen in realen Kolonnen und vereinfachten fluiddynamischen Elementen zu bilden. Dazu ist es wichtig, die dominierenden Strömungsformen durch Beobachtungen der realen Strömung zu identifizieren. Die vereinfachten Strömungsformen basieren auf den spezifischen Charakteristika der realen Geometrie. Transportgrößen wie Impuls, Wärme und Stoffmenge können in diesen vereinfachten Strömungsformen und Geometrien direkt durch rigorose partielle Differentialgleichungen behandelt werden (Kenig, 2000). So kann die Abhängigkeit des Modells von empirischen Korrelationen stark verringert werden.

Shilkin und Kenig (2005) entwickelten, diesem Ansatz folgend, ein Modell für Rektifikationskolonnen mit strukturierten Packungen (siehe auch Shilkin et al. (2006)). In diesem Modell wurde die Packung durch ein Bündel zylindrischer Kanäle dargestellt, deren Anzahl und Durchmesser aus der Geometrie der strukturierten Packung abgeleitet wurden. Die Flüssigkeit wurde vereinfacht als schwerkraftgetriebene Filmströmung auf der Innenfläche der Kanäle im Gasgegenstrom dargestellt. Die Neigung der Kanäle wurde an den effektiven Fließwinkel der Flüssigkeitsströmung in der realen Packung angepasst. Somit wurde sichergestellt, dass die Weglänge, die die Filmströmung im Modell zurücklegt, derjenigen entspricht, die die Flüssigkeit in der realen Kolonne zurücklegt.

Es wurde angenommen, dass sich die Gas- und Flüssigkeitsströme nach einer packungsspezifischen vermischungsfreien Weglänge vermischen, um die Umlenkung des Flüssigkeitsfilms an den Faltblattgraten der Packung bzw. die Umlenkung der Gasströmung an der Kolonnenwand zu berücksichtigen. Auch diese Längen lassen sich somit direkt aus der Geometrie der Packung bzw. der Ko-

lonne bestimmen. Die Anzahl der benetzten Kanäle ist im Modell angepasst an die Benetzung der realen Packung, sodass das Verhältnis der Anzahl der benetzten Kanäle zur Gesamtzahl aller Kanäle dem Verhältnis von effektiver Stoffaustauschfläche zur Packungsoberfläche entspricht. Die unbenetzten Kanäle dienen der Gasströmung als Bypass. In Abbildung 2.5 ist das Modell schematisch dargestellt.

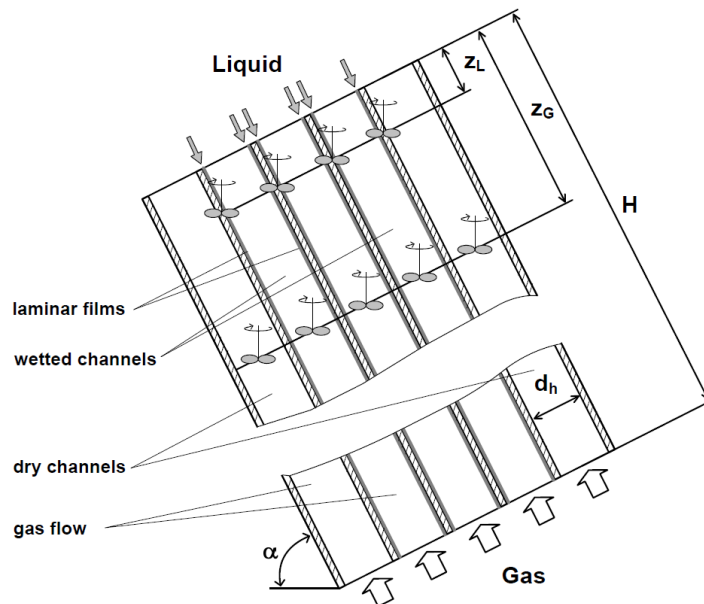


Abbildung 2.5: Darstellung des HA-Modells von Shilkin und Kenig (2005)

Der Impulstransport in den benetzten Kanälen kann direkt durch die Navier-Stokes-Gleichung beschrieben werden, Wärme- und Stofftransport analog dazu mit den jeweiligen Erhaltungsgleichungen. Dabei sind beide Phasen durch Randbedingungen an der Phasengrenzfläche miteinander gekoppelt, für den Impulstransport über die Kontinuität der Schubspannungen und der Geschwindigkeiten, für den Wärme- und Stofftransport über die Kontinuität der Wärme und Stoffflüsse sowie über das thermodynamische Gleichgewicht. Aus den Lösungen der Gleichungen ergeben sich schließlich radiale Geschwindigkeits- und sowohl radiale als auch axiale Konzentrations- und Temperaturprofile. In Abbildung 2.6 sind Geschwindigkeits- und Konzentrationsprofile exemplarisch dargestellt.

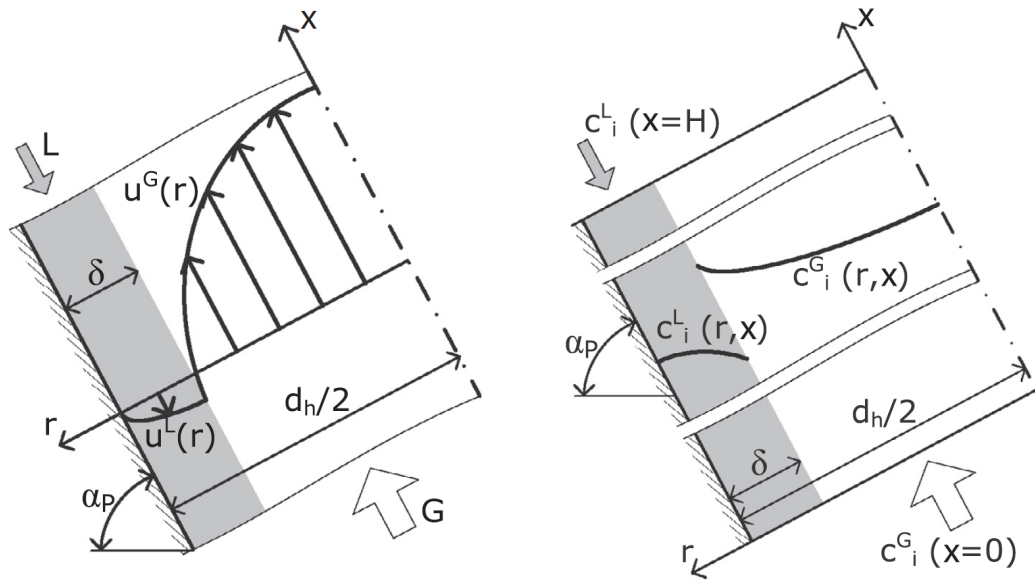


Abbildung 2.6: Schematische Darstellung der radialen Geschwindigkeits- (links) und Konzentrationsprofile (rechts), entnommen aus Brinkmann et al. (2014)

Eine detaillierte Beschreibung des Modells und Herleitung der geometrischen Größen ist bei Shilkin (2007) gegeben. Dieses Modell wurde gegen experimentelle Daten für die Systeme Chlorbenzol/Ethylenbenzol, Methanol/Acetonitril/Wasser und Methanol/Ethanol/Wasser validiert.

Brinkmann et al. (2010) wandten diesen Modellierungsansatz auf das reaktive Strippen in monolithischen Katalysatorträgern an. Ein weiterer Prozess, der mit der HA-Methode beschrieben wurde, war die reaktive Absorption in strukturierten Packungen (Brinkmann et al., 2014). Dieses Modell wurde anhand experimenteller Daten zur reaktiven CO_2 - bzw. SO_2 -Absorption in wässrige Natronlauge und zur physikalischen Absorption von NH_3 aus Luft in Wasser validiert. Bolenz et al. (2021) berücksichtigten in ihrer Modellierung endliche Rücklaufverhältnisse und eine variable Feedstufe bei der Rektifikation. Weiterhin wurden viskose Systeme mit dem HA-Ansatz behandelt, wobei Wolf et al. (2014) Destillation und Große Daldrup et al. (2019) CO_2 -Desorption behandelten. Rieks et al. (2019) wandten den HA-Ansatz auf die Gravidestillation in Kapillarstrukturen, einem Mikrotrennverfahren, an.

Allen diesen Modellen ist gemein, dass die behandelten Geometrien streng geordnet sind, was eine stabilisierte Strömung ermöglicht, die gut beobachtbar

ist. Somit lässt sich eine Analogie zwischen realer und vereinfachter Strömung gut konstruieren. Füllkörperschüttungen weisen allerdings keine Ordnung in der Geometrie auf was eine chaotische Strömung zur Folge hat. Ein HA-Modell, das diese chaotische Schüttung und die darin auftretende Strömung erfasst ist nicht vorhanden und muss entwickelt werden.

3. Ziele der Arbeit

Die Anwendung der zuvor beschriebenen Stufen- und CFD-Modelle zur Ermittlung der Trennleistung von Kolonnenapparaten ist, sofern überhaupt möglich, meist mit erheblichem Aufwand verbunden. Für die Anwendbarkeit von Stufenmodellen ist die Güte der verwendeten Modellparameter (HETP-Wert, Filmdicke, Kontaktzeit, etc.) von entscheidender Bedeutung. Diese Parameter hängen stark von der betrachteten Trennaufgabe ab (Betriebsbedingungen, Einbautengeometrie und Stoffeigenschaften) und werden meist über experimentell ermittelte Korrelationen bestimmt, in denen alle relevanten Einflussfaktoren erfasst werden müssen. Damit diese Korrelationen einen breiten Anwendungsbereich besitzen, muss ein enormer experimenteller Aufwand betrieben werden. Semiempirische Modelle erfassen zwar wichtige Einflussfaktoren auf den Stofftransport auf theoretischer Basis, dennoch kommen sie nicht ohne Anpassungen an experimentelle Daten aus. Außerdem ist ihre Anwendung aufgrund der Modellannahmen häufig auf einen bestimmten Füllkörpertyp oder eine dominierende Strömungsform beschränkt.

Die Anwendung von CFD-Methoden ist ebenfalls problematisch. Es existieren numerischen Schwierigkeiten bei der Behandlung des phasenübergreifenden Stofftransports. Zum einen durch numerische Diffusion an der bewegten Phasengrenzfläche, zum anderen durch Diskretisierungsfehler aufgrund der ungenauen Erfassung der Phasengrenzfläche. Darüber hinaus lässt allein der Skalenunterschied zwischen einer hinreichend genauen Auflösung des Phasenübergreifenden Stofftransportes und den Dimensionen einer Kolonne im industriellen Maßstab beim derzeitigen Stand der Technik keine Simulation zu.

3D-Euler-Euler-Modelle erfassen die spezifische Schüttungsgeometrie nicht und können daher auch die charakteristischen Flüssigkeitsströmungsformen, nicht reproduzieren. Des Weiteren ist diese Methode als inkonsistent zu betrachten, da

Parameter von Stofftransportmodellen, die über eine integrale Betrachtung der Fluidodynamik des gesamten Apparates bestimmt wurden, in die differentielle Beschreibung des Kontinuums eingehen. Diese Modellparameter verlieren dadurch ihre Bedeutung und Anwendbarkeit. Darüber hinaus erfordert diese Methode aufgrund der Verwendung der gleichen Parameter wie die Rate-Based-Modellierung auch einen ebenso hohen experimentellen Aufwand.

Ein Ziel dieser Arbeit ist es daher den HA-Ansatz zum ersten Mal auf die Modellierung von Trennkolonnen mit Füllkörperschüttungen anzuwenden. Der Vorteil dieser Methode ist, dass deutlich weniger experimentell zu bestimmende Parameter benötigt werden. Insbesondere sind keine Stoff- und Wärmeübergangskoeffizienten nötig. Die Methode ist damit weniger abhängig von Experimenten. Essentiell dafür ist die Erfassung der Strömungsverhältnisse in Füllkörperkolonnen, sowie der realen Schüttungsgeometrie durch das entwickelte Modell. Das bedeutet insbesondere, dass neben der Geometrie der Füllkörper auch die Stochastik der Schüttung im Modell abgebildet werden muss. Außerdem sind neben der Film- und Gasströmung, die in den vorangegangenen Modellen die dominierende Strömungsformen waren, weitere Strömungsformen in der Modellierung zu berücksichtigen.

Darüber hinaus ist es ein weiteres Ziel dieser Arbeit eine umfassende Untersuchung der Auswirkungen von Strömungsformen und der Füllkörpergeometrie auf die Trennleistung durchzuführen, um eine Vorgehensweise zur Entwicklung neuer Füllkörper zu erarbeiten. Da in der HA-Modellierung die reale Geometrie direkt erfasst und parametrisiert wird, ist es möglich den Einfluss der Geometrieparameter auf die Trennleistung durch Simulationen zu ermitteln. Diese „virtuellen Experimente“ ermöglichen es Rückschlüsse auf die Entwicklung neuer Füllkörper zu ziehen. Durch diese Vorgehensweise soll die Anzahl der „Trial and Error“-Versuche minimiert und damit Zeit und Kosten gespart werden. Dies ist mit keinem der vorgeschlagenen Stufen- oder CFD-Modelle möglich, da kein Modell sowohl die Füllkörpergeometrie als auch die in der Schüttung auftretenden Strömungsformen umfassend berücksichtigt. Die „virtuellen Experimente“ werden im Rahmen einer Parameterstudie durchgeführt, in der systematisch die Geometrieparameter und die Anteile der Strömungsformen variiert werden.

4. Modellierungsmethode

Im Folgenden wird auf die Modellbildung detailliert eingegangen. Zunächst wird das physikalische Modell und die Ermittlung vermischungsfreier Weglängen beschrieben. Anschließend wird die Erfassung der Fluidodynamik, des Wärme- und Stofftransports erläutert. Zum Schluss wird auf die Modellierung der Turbulenz und die Behandlung der Mischungspunkte sowie die Verteilung der Flüssigkeitsströmungsformen eingegangen.

In Füllkörperkolonnen ist die Schüttung chaotisch angeordnet. Position und Orientierung der einzelnen Füllkörper folgen keiner Ordnung, weshalb auch die Strömung innerhalb der Packung chaotisch ist. Obwohl der Hohlraumanteil von Füllkörpern im Vergleich zu strukturierten Packungen eher geringer ist, treten neben Flüssigkeitsfilmen auch Strahl- und Tropfenströmungen auf. Diese Strömungsformen konnten während der von der ENVIMAC Engineering GmbH durchgeführten Experimente (siehe Abschnitt 6.1) in optischen Messungen identifiziert werden und wurden in das Modell aufgenommen.

4.1 Physikalisches Modell

Die Schüttung wird im Modell als Kanalbündel abgebildet, wobei der Kanaldurchmesser dem hydraulischen Durchmesser der Schüttung entspricht.

$$d_h = 4 \frac{\varepsilon}{a_{pack}} \quad (4.1)$$

Die Anzahl der Kanäle wird so gewählt, dass die Querschnittsfläche der Kanäle dem Hohlraumanteil der Packung entspricht.

$$N_C = \varepsilon \frac{d_{Col}^2}{d_h^2} \quad (4.2)$$

Eine schematische Darstellung des Modells ist in Abbildung 4.1 gezeigt.

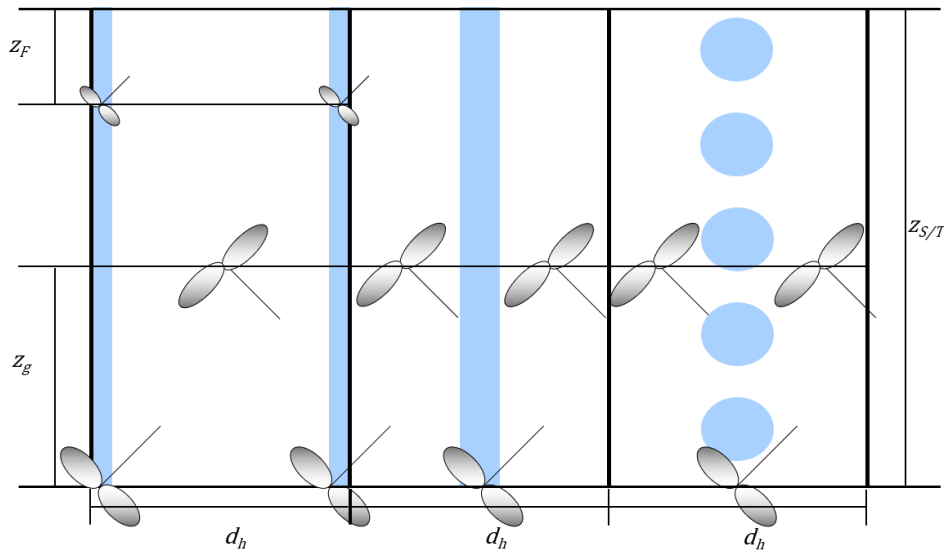


Abbildung 4.1: Graphische Darstellung des physikalischen Modells: Film- (links), Strahl- (mitte) und Tropfenkanäle (rechts) mit den zugehörigen vermischungsfreien Weglängen und Mischungspunkten (Rührersymbole)

Im Modell strömt der Flüssigkeitsfilm an den Innenseiten der Kanäle herab, während Strahlen und Tropfen durch die Kanalmitten fallen. Die Gasphase wird dabei im Gegenstrom die Kanäle hinauf geführt. In der realen Packung gehen die Flüssigkeitsströmungsformen ständig ineinander über. Strahlen und Tropfen verschmelzen mit Flüssigkeitsfilmen, sobald sie auf eine Oberfläche treffen, Filme lösen sich an Kanten oder Abtropfstellen ab und gehen in Tropfen- oder Strahlströmung über oder werden umgelenkt. Diese Umlenkungen, Verschmelzungen und Übergänge werden im Modell durch Mischungsstellen berücksichtigt. Die Abstände zwischen den Mischungsstellen werden als vermischungsfreie Weglängen bezeichnet. Für die Gasphase wird angenommen, dass sich die Gasströme benachbarter Füllkörper ebenfalls regelmäßig vermischen, daher existieren auch

für die Gasphase Mischungspunkte im Modell.

Die vermischungsfreie Weglänge der Filmströmung ist bei Füllkörpern mit durchbrochenen Oberflächen aufgrund der Vielzahl an Kanten deutlich kürzer als die der Tropfen- und Strahlströmung. Daher wird die Filmströmung wiederholt mit sich selbst vermischt, bis sie eine Strahl-/Tropfenmischungsstelle erreicht. An den Strahl-/Tropfenmischungsstellen werden alle drei Flüssigkeitsströmungsformen miteinander vermischt und die Konzentrationen und Temperaturen gemäß der Anzahl der Film-, Strahl-, und Tropfenkanäle gewichtet. Ebenso wird mit den Gasphasen der drei Kanaltypen an den Gasmischungsstellen verfahren. Da die Konzentrations- und Temperaturfelder aller drei Kanaltypen an den Strahl-/Tropfenmischungsstellen bzw. Gasmischungsstellen bekannt sein müssen, werden die Konzentrations- bzw. Temperaturfelder der drei Kanaltypen in einem parallelen Berechnungsverfahren bestimmt.

4.2 Vermischungsfreie Weglängen

Im Rahmen dieser Arbeit wurden 50 mm Pall-Ringe und der Gitterfüllkörper ENVIPAC 2 betrachtet. Die vermischungsfreien Weglängen sind stark abhängig von der Füllkörpergeometrie und müssen für jeden Füllkörpertyp separat berechnet werden. Die vermischungsfreie Weglänge der Filmströmung ist darüber hinaus für unterschiedliche Füllkörpertypen unterschiedlich definiert.

In Abbildung 4.2 sind die vermischungsfreien Weglängen der Gasströmung beider Testfüllkörper dargestellt. Es wird davon ausgegangen, dass die Gasströmung den Weg des geringsten Widerstands bevorzugt. Im Falle des Pall-Rings wird angenommen, dass das Gas hauptsächlich den Zylindermantel durchströmt und sich mit den Strömen benachbarter Füllkörper mischt, nachdem sie das Packungselement passiert haben. Für den ENVIPAC 2 wird angenommen, dass das Gas durch den Füllkörper nach oben strömt. Da der ENVIPAC-Füllkörper annähernd hohl ist, ist eine Umlenkung der Gasströmung innerhalb des Packungselements nicht zu erwarten und damit auch keine Vermischung der Gasphase. Die Vermischung erfolgt erst an den Berührungspunkten benachbarter Füllkörper, an denen die Strömung umgelenkt wird. Die vermischungsfreie Weglänge der Gasströmung entspricht somit der charakteristischen Länge des Füllkörpers.

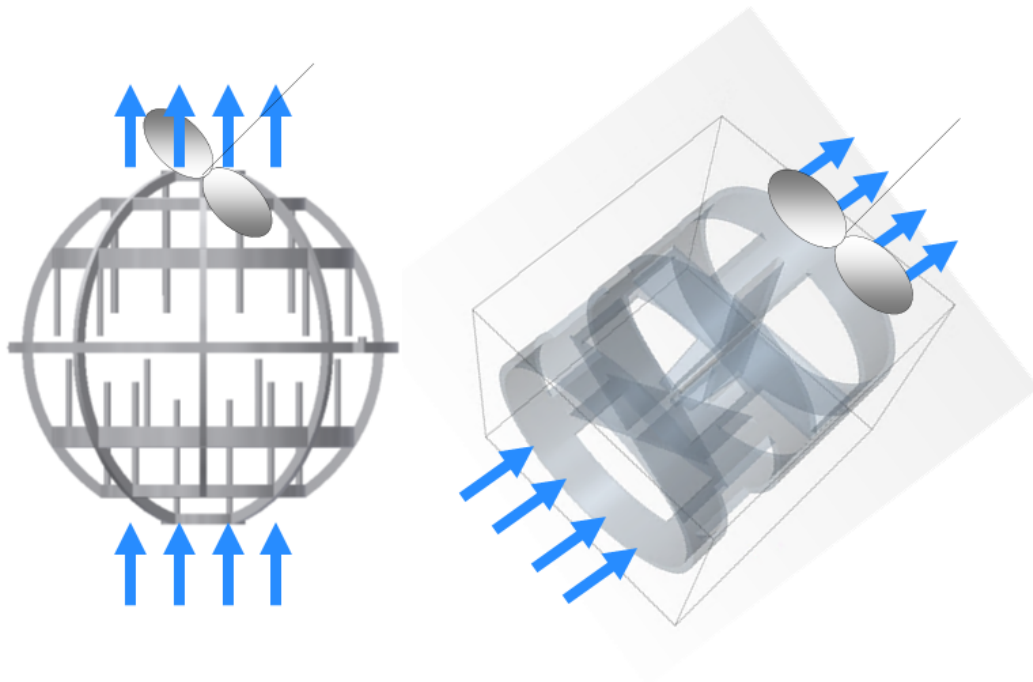


Abbildung 4.2: Darstellung der Gasströmung und Mischungsstellen für ENVIPAC 2 (links) und Pall-Ring (rechts)

Da ENVIPAC 2 ein sphärischer Füllkörper ist und beim Pall-Ring Durchmesser und Länge gleich groß sind (vgl. Abbildung 4.2), ergibt sich die vermischungsfreie Weglänge zu:

$$z_g = d_{PE} \quad (4.3)$$

Tropfen und Strahlen fallen durch die Füllkörperschüttung und können entweder an der Oberfläche eines Füllkörpers auftreffen oder den Füllkörper passieren, ohne ihn zu berühren. Die Wahrscheinlichkeit, dass Tropfen oder Strahlen auf einen Füllkörper auftreffen, hängt vom Anteil der durchbrochenen Oberfläche an der gesamten Füllkörperoberfläche ab. Maćkowiak (2010) führte den Formfaktor φ ein, der den Quotienten aus durchbrochener und gesamter Füllkörperoberfläche darstellt. Im Modell repräsentiert dieser Formfaktor die Wahrscheinlichkeit für Tropfen und Strahlen ungehindert einen Füllkörper zu passieren. Die Wahr-

scheinlichkeit N_{PE} Füllkörper zu passieren ergibt sich somit zu:

$$E_{pass} = \varphi^{N_{PE}} \quad (4.4)$$

Die Wahrscheinlichkeit auf einen Füllkörper aufzutreffen ist gegeben durch:

$$E_{hit} = 1 - E_{pass} = 1 - \varphi^{N_{PE}} \quad (4.5)$$

Die durchschnittliche Anzahl an passierten Füllkörpern ergibt sich durch Umstellen von Gleichung (4.5) und Integration über E_{hit} :

$$\bar{N}_{PE} = \int_0^1 \frac{\ln(1 - E_{hit})}{\ln(\varphi)} dE_{hit} = \frac{-1}{\ln(\varphi)} \quad (4.6)$$

Der Hohlraum zwischen benachbarten Füllkörpern wird durch den Packungsfaktor F_{pack} berücksichtigt:

$$F_{pack} = \rho_{pack} \cdot V_{PE} \quad (4.7)$$

Zur Berechnung von F_{pack} muss die Schüttdichte ρ_{pack} bekannt sein, die der Anzahl an Füllkörpern pro Kubikmeter Packungsvolumen entspricht. Diese Größe wurde bspw. von Maćkowiak (2010) für diverse Füllkörper aufgeführt. Wird die Schüttdichte mit dem Volumen V_{PE} , welches ein einzelner Füllkörper abdeckt (im Falle von ENVIPAC 2 eine Kugel bzw. ein Zylinder im Falle des Pall-Rings), multipliziert, ergibt sich der Packungsfaktor. Damit lässt sich die vermischungsfreie Weglänge für Tropfen und Strahlen berechnen:

$$z_{S/T} = d_{PE} \frac{\bar{N}_{PE}}{F_{pack}} \quad (4.8)$$

Wie bereits erwähnt, ist die vermischungsfreie Weglänge für jeden Füllkörpertyp einzeln definiert. Im Falle des ENVIPAC 2 ist die Bestimmung eher simpel. Bei diesem Gitterfüllkörper (siehe Kapitel 1) wird angenommen, dass der Flüssigkeitsfilm an den Gitterstäbchen entlang fließt, bis er sich an den Verzweigungen vermischt. Die vermischungsfreie Weglänge lässt sich deshalb durch die Gesamt-

länge aller Gitterstäbchen geteilt durch deren Anzahl berechnen:

$$z_F = \frac{\sum l_{LB}}{N_{LB}} \quad (4.9)$$

Im Falle des Pall-Rings wird angenommen, dass die Flüssigkeit auf die Oberfläche des Zylindermantels auftrifft und entlang des Umfanges in Richtung des Gravitationsvektors strömt, bis der Film auf eine Kante trifft. Die vermischungsfreie Weglänge ist damit abhängig vom Winkel zwischen der Horizontalen und der Längsachse des Füllkörpers α . Für den Extremfall $\alpha = 0$ entspricht die Länge dem halben Umfang des Füllkörpers, da angenommen wird, dass der Film am höchsten Punkt auf den Füllkörper auftrifft und sich am niedrigsten Punkt wieder ablöst. Die vermischungsfreien Weglängen der Filmströmung sind in Abbildung 4.3 für die beiden Füllkörpertypen Pall-Ring und ENVIPAC dargestellt.

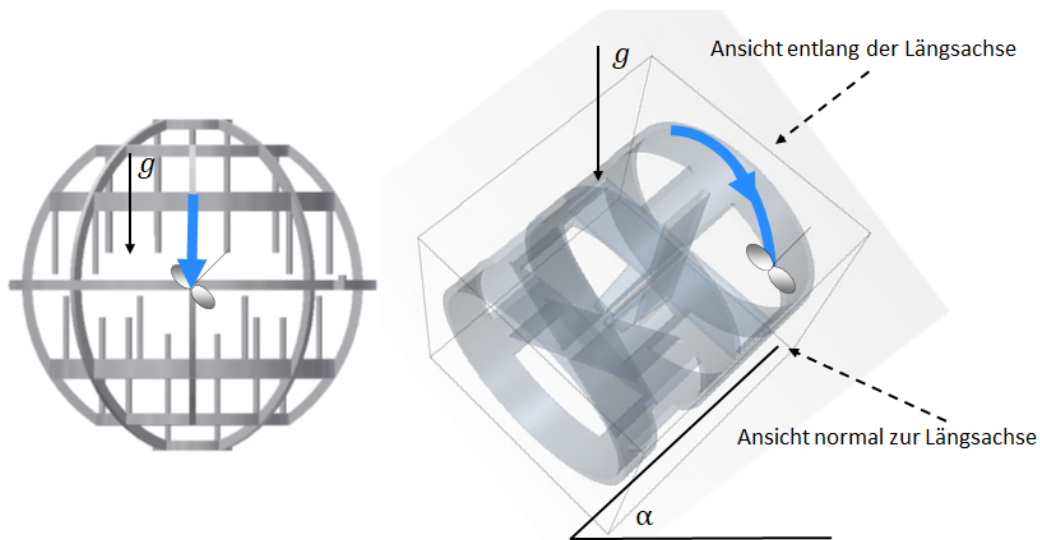


Abbildung 4.3: Darstellung der vermischungsfreien Weglänge der Filmströmung durch blaue Pfeile für ENVIPAC 2 (links) und Pall-Ring (rechts)

Aufgrund der stochastischen Ausrichtung der Pall-Ringe in der Schüttung wurde ein Winkel von $\alpha = 45^\circ$ gewählt. Zum besseren Verständnis der folgenden geometrischen Betrachtungen sind in Abbildung 4.4 zwei 2D-Projektionen der Strömung, die in der rechten Abbildung 4.3 gezeigt wurde, abgebildet. Links ist ein Ausschnitt des Pall-Rings gezeigt, den der Betrachter sieht, wenn er nor-

mal zur Längsachse auf den Zylindermantel des Füllkörpers schaut. Rechts ist eine Projektion in Richtung der Längsachse gezeigt.

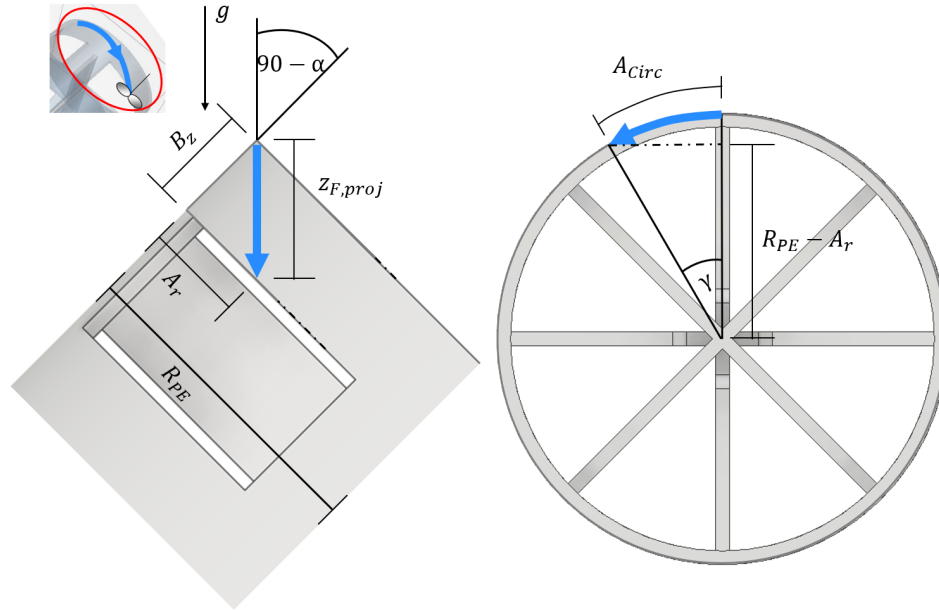


Abbildung 4.4: 2D-Projektion der vermischungsfreien Weglänge der Filmströmung auf Pall-Ringen, links: Detailansicht des Pall-Rings in radialer Projektion, rechts: Pall-Ring in axialer Projektion

Wie aus Abbildung 4.4 ersichtlich ist, variiert die 2D-Projektion der vermischungsfreien Weglänge $z_{F,proj}$ mit dem Winkel α . Die Länge B_z kann direkt am Füllkörper gemessen werden und damit lassen sich die Längen A_r und $z_{F,proj}$ wie folgt bestimmen:

$$z_{F,proj} = \frac{B_z}{\cos(90 - \alpha)} \quad (4.10)$$

und

$$A_r = z_{F,proj} \cdot \sin(90 - \alpha) \quad (4.11)$$

A_r ist die Weglänge, die der Film in radialer Richtung zurücklegt, während er um den Umfang strömt (vgl. Abbildung 4.4 rechts). Zur Berechnung der Weglänge A_{Circ} , die der Film in Umfangsrichtung zurücklegt (entspricht der Länge des

Pfeils in der rechten Abbildung 4.4), muss der Winkel γ bestimmt werden:

$$\gamma = \arccos\left(\frac{R_{PE} - A_r}{R_{PE}}\right) \quad (4.12)$$

Damit ergibt sich A_{Circ} zu:

$$A_{Circ} = \gamma \cdot R_{PE} \quad (4.13)$$

Mit den Weglängen, die der Film in Richtung der Längsachse (B_z) und in Richtung des Umfanges (A_{Circ}) zurücklegt und mithilfe des Satzes des Pythagoras kann die vermischungsfreie Weglänge der Filmströmung für den Pall-Ring bestimmt werden:

$$z_F = \sqrt{B_z^2 + A_{Circ}^2} \quad (4.14)$$

4.3 Fluiddynamik

Der Flüssigkeitsfilm wird als gravitationsgetriebene Strömung entlang der Kanalinnenwände betrachtet. Für die Tropfen und Strahlen wird angenommen, dass sie durch die Kanalzentren fallen. Das Gas wird im Gegenstrom zur Flüssigkeit die Kanäle hinauf geführt. Die Fluiddynamik der Strahlen und Flüssigkeitsfilme sowie der Gasphase in den Kanälen lässt sich mit vereinfachten Navier-Stokes-Gleichungen beschreiben (Levich, 1962), welche analytisch gelöst werden. Die Tropfenströmung wird aufgrund ihrer instationären Natur auf andere Weise behandelt.

Für Strahl- und Filmströmung wird angenommen, dass die flüssige Phase laminar und gravitationsgetrieben ist, daher werden die druckabhängigen Terme vernachlässigt (Kriegel, 1967).

$$\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \mu_l \frac{\partial u_l}{\partial r} \right) + \rho_l g \sin \alpha = 0 \quad (4.15)$$

Im Gegensatz zur flüssigen Phase wird die Gasphase als druckgetrieben angesehen und der Gravitationsterm in Gleichung (4.15) durch den Druckgradienten in axialer Richtung ersetzt (Kriegel, 1967). Darüber hinaus kann die Gasphase laminar oder turbulent sein. Im turbulenten Fall wird die Boussinesq-Approximation

angewandt (Schlichting und Gersten, 2006).

$$\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r \tilde{\mu}_g \frac{\partial u_g}{\partial r}) - \frac{\partial P_g}{\partial z} = 0, \quad \tilde{\mu}_g = \mu_g^{lam} + \mu_g^{turb} \quad (4.16)$$

Zur Lösung dieser Differentialgleichungen müssen pro Kanaltyp sechs Unbekannte bestimmt werden, je zwei Integrationskonstanten, der unbekannte Druckgradient in Gleichung (4.16) und die Dicke der jeweiligen Flüssigkeitsströmungsform (Film, Strahl und Tropfen) δ . Die Randbedingungen für die Filmkanäle lauten:

- Haftbedingung an der Kanalwand:

$$u_{l,F}|_{r=R_h} = 0 \quad (4.17)$$

- Kontinuität der Geschwindigkeiten und der Schubspannungen an der Phasengrenzfläche:

$$u_{l,F}|_{r=R_h-\delta_F} = u_{g,F}|_{r=R_h-\delta_F} \quad (4.18)$$

$$\mu_l \frac{\partial u_{l,F}}{\partial r}|_{r=R_h-\delta_F} = \mu_g \frac{\partial u_{g,F}}{\partial r}|_{r=R_h-\delta_F} \quad (4.19)$$

- Nullgradient an der Symmetrieachse im Kanalzentrum:

$$\frac{\partial u_{g,F}}{\partial r}|_{r=0} = 0 \quad (4.20)$$

- Zusätzlich zu diesen Randbedingungen müssen die Erhaltungsgleichungen erfüllt sein:

$$2\pi \int_0^{R_h-\delta_F} r \cdot u_{g,F}(r) dr = \dot{q}_{g,F} \quad (4.21)$$

$$2\pi \int_{R_h-\delta_F}^{R_h} r \cdot u_{l,F}(r) dr = -\dot{q}_{l,F} \quad (4.22)$$

Die Konstanten \dot{q}_g und \dot{q}_l stehen für den Gas- bzw. Flüssigkeitsvolumenstrom in den Kanälen. Die Randbedingungen für die Strahlströmung sind die Gleichen wie zuvor, allerdings befindet sich die Flüssigkeit in den Strahlkanälen im Kanalzentrum und das Gas an der Wand. Die Randbedingungen lauten:

- Haftbedingung an der Kanalwand:

$$u_{g,S}|_{r=R_h} = 0 \quad (4.23)$$

- Kontinuität der Geschwindigkeiten und der Schubspannungen an der Phasengrenzfläche:

$$u_{l,S}|_{r=\delta_S} = u_{g,jet}|_{r=\delta_S} \quad (4.24)$$

$$\mu_l \frac{\partial u_{l,S}}{\partial r}|_{r=\delta_S} = \mu_g \frac{\partial u_{g,S}}{\partial r}|_{r=\delta_S} \quad (4.25)$$

- Nullgradient an der Symmetrieachse im Kanalzentrum:

$$\frac{\partial u_{l,S}}{\partial r}|_{r=0} = 0 \quad (4.26)$$

- Wiederum müssen die Erhaltungsgleichungen erfüllt sein:

$$2\pi \int_0^{\delta_S} r \cdot u_{l,S}(r) dr = -\dot{q}_{l,S} \quad (4.27)$$

$$2\pi \int_{\delta_S}^{R_h} r \cdot u_{g,S}(r) dr = \dot{q}_{g,S} \quad (4.28)$$

Da die Tropfenströmung diskontinuierlich und instationär ist, kann Gleichung (4.15) nicht auf sie angewandt werden. Es wird angenommen, dass die Tropfen hintereinander in einer Tropfenkette mit einer konstanten Tropfenfallgeschwindigkeit fallen. Die Tropfenfallgeschwindigkeit wird über das Kräftegleichgewicht aus Gravitations- und Reibungskraft berechnet:

$$u_{l,T} = -C_1 \sqrt{\frac{(\rho_l - \rho_g) g d_T}{\rho_g}} \left(\frac{d_h}{d_T} \right)^{1/4} + \bar{u}_{g,T} \quad (4.29)$$

Der dafür benötigte Tropfendurchmesser lässt sich nach folgender Gleichung berechnen (Billet et al., 1985):

$$d_T = \sqrt{\frac{\sigma_l}{(\rho_l - \rho_g) g}} \quad (4.30)$$

Gleichung (4.29) ist eine vereinfachte Darstellung der von Maćkowiak (2010) veröffentlichten Gleichung. Die Konstante C_1 ist Füllkörperspezifisch. Die mittlere Gasgeschwindigkeit $\bar{u}_{g,T}$ wird über den Gasvolumenstrom in einem einzelnen Kanal \dot{q}_g und den hydraulischen Radius R_h berechnet:

$$\bar{u}_{g,T} = \frac{\dot{q}_g}{\pi R_h^2} \quad (4.31)$$

Um die Gas- und Tropfenströmung in den Tropfenkanälen als stationär zu behandeln ist eine weitere Vereinfachung nötig. Deshalb wird die Tropfenkette als Flüssigkeitsstrahl mit konstanter Tropfenfallgeschwindigkeit dargestellt. Da der Wärme- und Stofftransport über die Phasengrenzfläche hinweg stattfindet, wird dem Flüssigkeitsstrahl die gleiche Oberfläche wie der Tropfenkette zugewiesen:

$$\frac{\dot{q}_{l,T}}{V_T} \cdot \frac{1}{u_{l,T}} \cdot A_T = \frac{2\pi\delta_T H}{H} \quad (4.32)$$

Dazu wird in Gleichung (4.32) der Flüssigkeitsvolumenstrom eines Tropfenkanals $\dot{q}_{l,T}$ durch das Volumen eines Einzeltropfens dividiert, wodurch die Anzahl an Tropfen pro Zeiteinheit erhalten wird. Division der Tropfenanzahl pro Zeiteinheit durch die Tropfenfallgeschwindigkeit ergibt die Anzahl an Tropfen pro Längeneinheit. Multiplikation mit der Oberfläche eines Einzeltropfens ergibt schließlich die Oberfläche der Tropfenkette pro Längeneinheit. Diese wird gleichgesetzt mit der Oberfläche eines zylinderförmigen Flüssigkeitsstrahls pro Längeneinheit H . Umstellen von Gleichung (4.32) ergibt den gesuchten Radius des repräsentativen Strahls δ_T . Mithilfe dieser Analogie zwischen Tropfenkette und Strahl ist es möglich die Fluidodynamik der Gasphase mittels Gleichung (4.16) zu beschreiben. Die Anzahl der Unbekannten reduziert sich zu zwei Integrationskonstanten und dem unbekannten Druckgradienten. Die Randbedingungen lauten:

- Haftbedingung an der Wand:

$$u_{g,T}|_{r=R_h} = 0 \quad (4.33)$$

- Kontinuität der Geschwindigkeiten:

$$u_{g,T}|_{r=\delta_T} = u_{l,T} \quad (4.34)$$

- Zusätzlich muss auch hier die Erhaltungsgleichung der Gasphase erfüllt sein:

$$2\pi \int_{\delta_T}^{R_h} r \cdot u_{g,T}(r) dr = \dot{q}_{g,T} \quad (4.35)$$

Eine Darstellung möglicher Geschwindigkeitsprofile ist in Abbildung 4.5 gegeben.

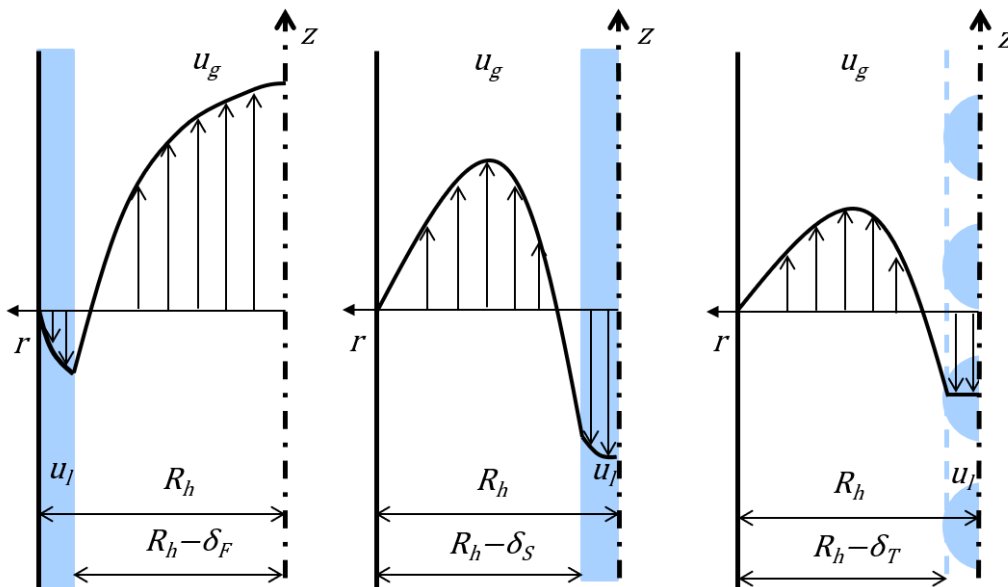


Abbildung 4.5: Beispielhafte Darstellung der Geschwindigkeitsprofile für die drei Kanaltypen: Filmkanal (links), Strahlkanal (mitte), Tropfenkanal (rechts)

Auf diese Weise wird eine hydrodynamische Analogie zwischen der tatsächlichen Strömung in der Schüttung und vereinfachten Strömungsformen gebildet, die es ermöglicht die komplexe reale Fluidodynamik auf eine gut handhabbare zu reduzieren, welche aber die dominierenden Charakteristika erfasst.

4.4 Wärme- und Stofftransport

Wie die Fluidodynamik wird auch der Wärme- und Stofftransport durch die jeweiligen Transportgleichungen beschrieben. Im Gegensatz zur Fluidodynamik, welche als stabilisiert betrachtet wird und nur von der radialen Koordinate abhängig ist, was eine analytische Lösung erlaubt, werden diese Gleichungen allerdings diskretisiert und numerisch gelöst. Im turbulenten Fall werden die Diffusionskoeffizienten bzw. die Temperaturleitfähigkeit mittels der turbulenten Schmidt- bzw. Prandtl-Zahlen bestimmt, welche zu Eins gesetzt werden (Reynolds, 1974). Weiterhin wird angenommen, dass Konvektion in axialer Richtung dominiert, in radialer Richtung aber vernachlässigbar ist. Daher werden in den Wärme- und Stofftransportgleichungen die diffusiven Anteile in axialer Richtung sowie die konvektiven Anteile in radialer Richtung nicht berücksichtigt.

$$u(r) \frac{\partial C_k}{\partial z} = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r \tilde{D}_k \frac{\partial C_k}{\partial r}) + S_k, \quad k = 1, \dots, N_k$$

$$\tilde{D}_k = D_k^{lam} + D_k^{turb}, \quad D_k^{turb} = \frac{\mu_g^{turb}}{\rho \cdot Sc_{g,k}^{turb}} \quad (4.36)$$

$$u(r) \frac{\partial T}{\partial z} = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r \tilde{\kappa} \frac{\partial T}{\partial r}) + \sum_{k=1}^{N_k} H_{R,k} \cdot S_k$$

$$\tilde{\kappa} = \kappa^{lam} + \kappa^{turb}, \quad \kappa^{turb} = \frac{\mu_g^{turb}}{\rho \cdot Pr_g^{turb}} \quad (4.37)$$

An der Phasengrenzfläche herrscht thermodynamisches Gleichgewicht und die Kontinuität der Stoff- und Wärmeflüsse muss erfüllt sein:

$$C_{k,g} = K_k C_{k,l}, \quad T_g = T_l \quad (4.38)$$

$$D_{k,g} \frac{\partial C_{k,g}}{\partial r} = D_{k,l} \frac{\partial C_{k,l}}{\partial r}, \quad \lambda_g \frac{\partial T_g}{\partial r} = \lambda_l \frac{\partial T_l}{\partial r} - \sum_{k=1}^{N_k} \Delta H_{LV,k} \cdot D_{k,g} \frac{\partial C_{k,g}}{\partial r} \quad (4.39)$$

Die Kanalwände werden als adiabat angenommen und die Kanallängsachse als Symmetrieachse. Daher wird sowohl an der Wand als auch an der Symmetrieachse

ein Null-Gradient angenommen. Damit gilt für die Tropfen- und Strahlkanäle:

$$D_{k,g} \frac{\partial C_{k,g}}{\partial r} \Big|_{r=R_h} = 0, \quad \lambda_g \frac{\partial T_g}{\partial r} \Big|_{r=R_h} = 0 \quad (4.40)$$

$$D_{k,l} \frac{\partial C_{k,l}}{\partial r} \Big|_{r=0} = 0, \quad \lambda_l \frac{\partial T_l}{\partial r} \Big|_{r=0} = 0 \quad (4.41)$$

Für die Filmkanäle gilt hingegen:

$$D_{k,l} \frac{\partial C_{k,l}}{\partial r} \Big|_{r=R_h} = 0, \quad \lambda_l \frac{\partial T_l}{\partial r} \Big|_{r=R_h} = 0 \quad (4.42)$$

$$D_{k,g} \frac{\partial C_{k,g}}{\partial r} \Big|_{r=0} = 0, \quad \lambda_g \frac{\partial T_g}{\partial r} \Big|_{r=0} = 0 \quad (4.43)$$

die Bedingungen am Flüssigkeitseintritt am Kopf der Kolonne sind:

$$C_{k,l} \Big|_{z=H_{pack}} = C_{k,l,in}, \quad T_l \Big|_{z=H_{pack}} = T_{l,in} \quad (4.44)$$

und für den Gaseintritt am Kolonnensumpf gilt:

$$C_{k,g} \Big|_{z=0} = C_{k,g,in}, \quad T_g \Big|_{z=0} = T_{g,in} \quad (4.45)$$

4.5 Modellierung der Turbulenz

Zur Berücksichtigung der Turbulenz in der Gasphase wird ein Ausdruck für die turbulente Viskosität benötigt. Wie bereits im Modell von Shilkin (2007) wurde ein Nullgleichungsmodell (Gersten und Herwig, 1992; Schlichting und Gersten, 2006) für zylindrische Kanäle mit einem zusätzlichen Korrekturterm B^{turb} verwendet:

$$\mu_g^{turb}(r) = B^{turb} \rho_g R_h u_\tau \frac{\kappa}{6} \left(1 - \left(\frac{r}{R_h}\right)^2\right) \left(1 + 2\left(\frac{r}{R_h}\right)^2\right) \quad (4.46)$$

Hier ist $\kappa = 0,41$ die Karman-Konstante und u_τ die Schubspannungsgeschwindigkeit gemäß Strauß (1991):

$$u_\tau = \left[\frac{1}{8} \frac{1}{\sqrt[4]{200}} \left(\frac{\dot{q}_g}{\pi R_h^2} \right)^{7/4} \left(\frac{\mu_g}{\rho_g} \right)^{1/4} R_h^{-1/4} \right]^{1/2} \quad (4.47)$$

Der Korrekturterm wird benötigt, um die turbulente Viskosität der im Modell verwandten Rohrströmung an die turbulente Viskosität der tatsächlichen Strömung in der Schüttung anzupassen.

Um die turbulente Viskosität der tatsächlichen Strömung zu ermitteln, wurden mithilfe der Software „Star-CCM+“ (Siemens Digital Industries Software, 2017) einphasige Strömungssimulationen durchgeführt. Da im Falle einer Füllkörper-schüttung die Gasströmung den Füllkörper umströmt, wurde als Rechengebiet ein Kubus um einen Füllkörper gewählt (vgl. Abbildung 4.6). An den Flächen des Kubus, die in Strömungsrichtung liegen, wurden periodische Randbedingungen gewählt, an allen anderen Flächen wurden Symmetrieebenen angenommen. An der Oberfläche des Füllkörpers gilt die Haftbedingung. Da nicht die gesamte Schüttung simuliert werden konnte, sondern nur ein einzelner Füllkörper, wurde dieser in der Simulation jeweils in horizontaler und vertikaler Richtung angeströmt.

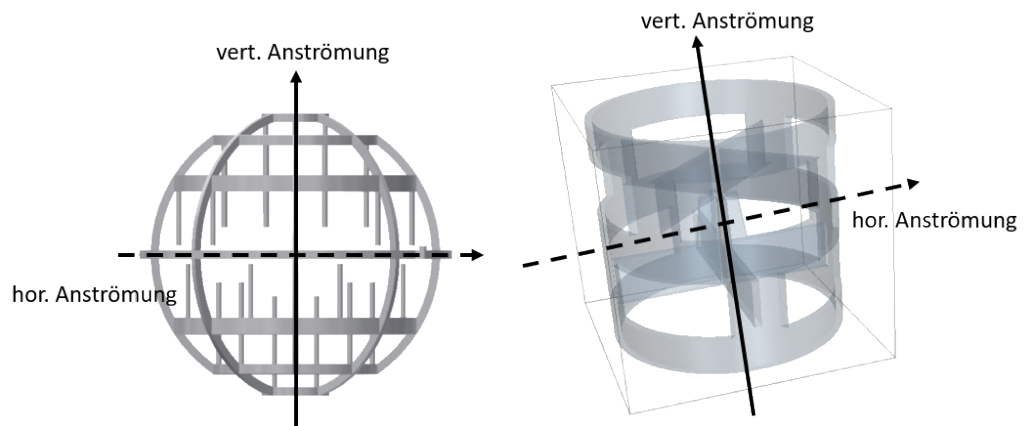


Abbildung 4.6: Darstellung der Anströmrichtungen für beide Füllkörper in den CFD-Simulationen

Da sich aus den Simulationen verschiedene Werte für die turbulente Viskosität abhängig von der Strömungsrichtung ermitteln lassen, wurden für alle Simulationen die spezifischen Druckverluste ermittelt und mit der Druckverlustkorrelation von Maćkowiak (2009) verglichen. Die spezifischen Druckverluste der CFD-Simulationen wurden bestimmt, indem der Druckunterschied im Rechengebiet zwischen Gaseintritt und Gasaustritt berechnet und durch die Kantenlänge

des Rechengebietes dividiert wurde.

$$\frac{\Delta P}{H} = \frac{P_{in} - P_{out}}{l_{RG}} \quad (4.48)$$

In Abbildung 4.7 sind die in den CFD-Simulationen ermittelten Druckverluste der Korrelation von Maćkowiak (2009) gegenübergestellt. Wie aus Abbildung 4.7

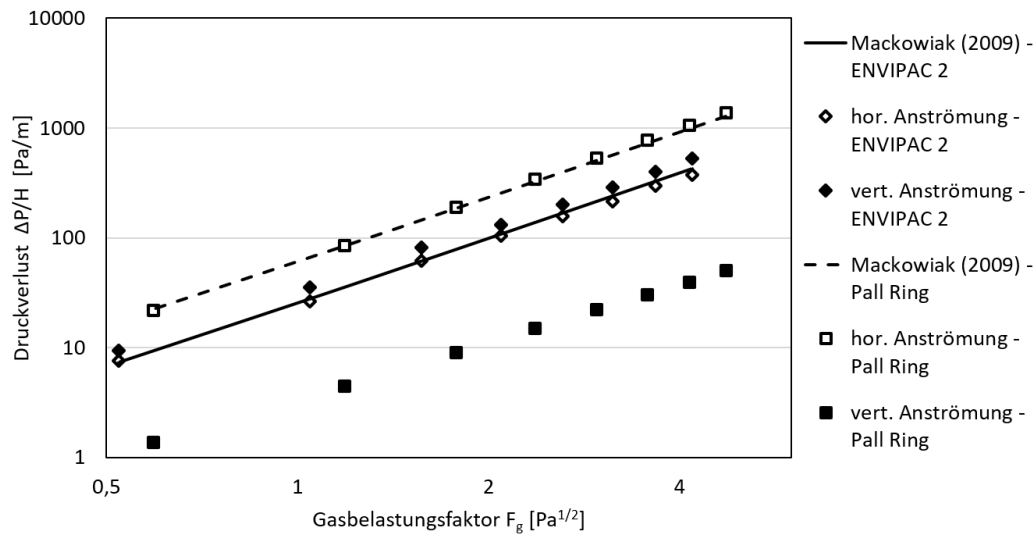


Abbildung 4.7: Druckverluste, bestimmt mit CFD-Simulationen (Symbole) und mit der Korrelation nach Maćkowiak (2009) (Linien)

ersichtlich ist, liegen die in den Simulationen berechneten Druckverluste bei verschiedenen Anströmrichtungen für den ENVIPAC sehr nah beieinander, während die für den Pall-Ring deutlich voneinander abweichen. Der Druckverlust in horizontaler Anströmrichtung ist um ein Vielfaches höher als in vertikaler Anströmrichtung. Das liegt daran, dass der Pall-Ring im Vergleich zum ENVIPAC eine stark anisotrope Geometrie besitzt und die Mantelfläche der Strömung einen höheren Widerstand bietet. Da die ermittelten spezifische Druckverluste beider Füllkörper bei einer horizontalen Anströmung am besten mit der Korrelation übereinstimmen, wurde der Korrekturfaktor anhand dieser Simulationen ermittelt.

Zur Bestimmung von B^{turb} wurde die turbulente Viskosität aus den CFD-Simulationen über das Volumen des Rechengebietes gemittelt und dem Mittelwert

der turbulenten Viskosität des Nullgleichungsmodells gleichgesetzt:

$$\frac{1}{V_{RG}} \iiint_{V_{RG}} \mu_g^{turb}(x, y, z) dx dy dz = \frac{1}{R_h} \int_0^{R_h} \mu_g^{turb}(r) dr \quad (4.49)$$

Der Turbulenzparameter B^{turb} wurde schließlich ermittelt durch die Minimierung der Abweichung zwischen beiden Seiten der Gleichung (4.49) durch Variation von B^{turb} für verschiedene Werte der Anströmgeschwindigkeiten. Die Zahlenwerte des Turbulenzparameters B^{turb} sind für beide Füllkörpertypen in Tabelle 4.1 gegeben.

Tabelle 4.1: Turbulenzparameter B^{turb} für beide Füllkörpertypen

Füllkörper	B^{turb}
50 mm Pall-Ring	2,21
ENVIPAC 2	1,87

4.6 Mischungspunkte

Um die periodische Vermischung der Strömungsformen im Modell abzubilden, werden die flüssige und die Gasphase in äquidistante Segmente unterteilt. Die Länge der Segmente entspricht den jeweiligen vermischungsfreien Weglängen. An den Mischungspunkten, die sich am Ende eines Segmentes befinden, wird der integrale Mittelwert der radialen Konzentrations- und Temperaturprofile der jeweiligen Strömungsform bzw. Phase berechnet. Die Mittelwerte dienen am Anfang des in Strömungsrichtung nachfolgenden Segments als konstante Randwerte. Beispielsweise gilt für die Flüssigphase der Filmkanäle:

$$\bar{C}_{k,l,F} = \frac{\int_{R_h-\delta_F}^{R_h} C_{k,l,F}(r) \cdot u_{l,F}(r) dr}{\int_{R_h-\delta_F}^{R_h} u_{l,F}(r) dr} \quad (4.50)$$

An den Mischungsstellen der Gasphase bzw. der Tropfen und Strahlströmung werden die Gas- bzw. Flüssigphasen aller drei Kanaltypen vermischt. An diesen Mischungsstellen werden die integralen Mittelwerte der radialen Konzentrations-

und Temperaturprofile nach der Anzahl der Film-, Strahl- und Tropfenkanäle gewichtet. Für die Gasphase beispielsweise ergibt sich dann:

$$\bar{C}_{k,g} = \frac{N_{C,F} \cdot \bar{C}_{k,g,F} + N_{C,T} \cdot \bar{C}_{k,g,T} + N_{C,S} \cdot \bar{C}_{k,g,S}}{N_C} \quad (4.51)$$

4.7 Anzahl der Film-, Strahl- und Tropfenkanäle

Zur Ermittlung der Anzahl der Film-, Strahl- und Tropfenkanäle ist die Kenntnis der jeweiligen Hold-up-Anteile von Film-, Strahl- und Tropfenströmung am gesamten Hold-up nötig. Bornhütter (1991) untersuchte den Hold-up-Anteil der Tropfen am gesamten flüssigen Hold-up für verschiedene Füllkörpertypen experimentell (siehe Abbildung 4.8).

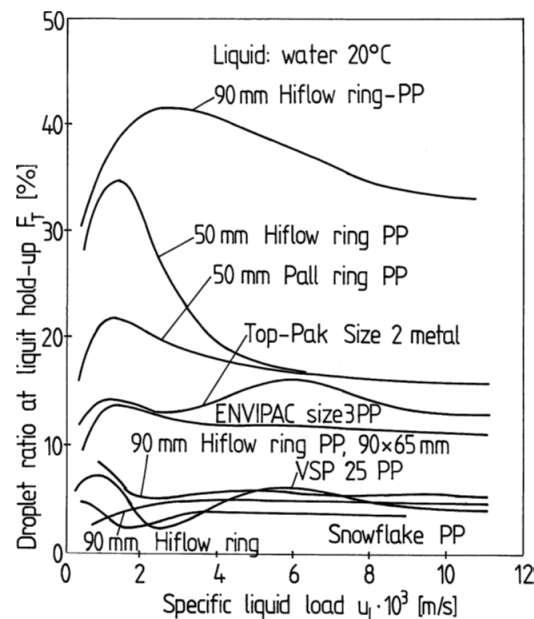


Abbildung 4.8: Tropfenanteil am Gesamt-Hold-up für verschieden Füllkörpertypen (Bornhütter, 1991).

Der Tropfenanteil wurde durch Differenzwägung ermittelt. Dazu wurde eine Füllkörperkolonne auf einer Waage platziert und sowohl im berieselten als auch nicht berieselten aber benetzten Zustand gewogen. Weiterhin wurde der dynamische Hold-up bestimmt. Es wurde davon ausgegangen, dass die sich im freien

Fall befindlichen Tropfen keine Auswirkung auf das Gewicht der Kolonne haben. Die Masse der Flüssigkeit, die sich nicht im freien Fall befindet, wurde bestimmt durch die Differenz der Masse der unberieselten und der berieselten Kolonne. Die Differenz dieser Masse zur Masse des dynamischen Hold-ups ergibt die Masse der fallenden Tropfen.

Wie in Abbildung 4.8 zu sehen ist, wurden sowohl der 50 mm Pall-Ring als auch der ENVIPAC 3 untersucht. Da in der Literatur keine andere vergleichbare Studie gefunden wurde und der ENVIPAC 2 nur eine kleinere Version des ENVIPAC 3 ist, wurde die Tropfenanteilskurve des ENVIPAC 3 verwendet, um den Tropfenanteil des ENVIPAC 2 zu beschreiben.

Die Tropfenanteilskurven wurden durch folgende Gleichungen approximiert:

- für den 50 mm Pall-Ring

$$f_T^{exp}(u_{ls}) = 13,44 \cdot 10^{-2} (u_{ls} \cdot 10^3)^{1,5} \exp(-1,02 \cdot 10^3 u_{ls}) + 16,12 \cdot 10^{-2} \quad (4.52)$$

- für den ENVIPAC 2

$$f_T^{exp}(u_{ls}) = 17,63 \cdot 10^{-2} (u_{ls} \cdot 10^3)^4 \exp(-2,45 \cdot 10^3 u_{ls}) + 19,33 \cdot 10^{-2} \quad (4.53)$$

Gemäß Gleichung (4.29) sinkt die Tropfenfallgeschwindigkeit mit zunehmender Gasgeschwindigkeit. Deshalb wurde für höhere Gasbelastungen ein steigender Tropfen-Hold-up angenommen. Da aber für höhere Gasbelastungen keine Daten zur Verfügung stehen, geht der Tropfen-Hold-up in Abhängigkeit von der Gasgeschwindigkeit als Anpassungsparameter in das Modell ein und wird in Kapitel 7 näher betrachtet.

Weiterhin wurde angenommen, dass auch der Strahl-Hold-up keinen Einfluss auf das Gewicht der Kolonne hat. Dies würde bedeuten, dass Bornhütter (1991) nicht nur den Tropfenanteil, sondern sowohl den Tropfen- als auch den Strahlanteil des Hold-up gemessen hat. Daher wurde der gemessene Tropfenanteil des Gesamt-Hold-ups in einen Tropfen- und Strahlanteil unterteilt:

$$f_S = B \cdot f_T^{exp}, \quad f_T = (1 - B) \cdot f_T^{exp} \quad (4.54)$$

Der Korrekturfaktor B ist Abhängig vom Füllkörpertyp und dient, in Ermangelung experimenteller Daten, als Anpassungsparameter (siehe auch hier Kapitel 7). Der Anteil der Filmströmung am Hold-up ergibt sich dann aus:

$$f_F(u_{ls}) = 1 - f_T^{exp}(u_{ls}) \quad (4.55)$$

Basierend auf den Hold-up-Anteilen von Film-, Strahl- und Tropfenströmung kann die Anzahl der jeweiligen Kanäle bestimmt werden. Der Hold-up einer Strömungsform wird über folgende Gleichung berechnet:

$$h_{l,i} = N_{C,i} \cdot \frac{\dot{q}_{l,i}}{\bar{u}_{l,i}} \cdot H_{pack}, \quad i = F, S, T \quad (4.56)$$

Die Flüssigkeit ist gleichmäßig auf die Kanäle verteilt, sodass der Volumenstrom \dot{q}_l für alle Kanäle gleich ist. Division von \dot{q}_l durch den Integralen Mittelwert der Flüssigkeitgeschwindigkeit in den Kanälen $\bar{u}_{l,i}$, liefert die Querschnittsfläche der flüssigen Phase. Diese Fläche, multipliziert mit der Packungshöhe H_{pack} , ergibt schließlich den Flüssigkeits-Hold-up pro Kanal. Der Hold-up-Anteil jeder Strömungsform ist definiert durch:

$$f_i = \frac{N_{C,i} \cdot \frac{\dot{q}_{l,i}}{\bar{u}_{l,i}}}{\sum N_{C,i} \cdot \frac{\dot{q}_{l,i}}{\bar{u}_{l,i}}}, \quad i = F, S, T \quad (4.57)$$

Mit Hilfe der Gleichungen (4.54), (4.55) kann aus Gleichung (4.57) die Anzahl der Film-, Strahl- und Tropfenkanäle berechnet werden.

4.8 Zusammenfassung

Es wurde ein neues physikalisches Modell zur Beschreibung des Wärme- und Stofftransports in Füllkörperkolonnen entwickelt. Darin wird die Schüttung durch ein Bündel Kanäle repräsentiert, in dem sich Gas und Flüssigkeit im Gegenstrom befinden. Um die Flüssigkeitsströmung in der realen Schüttung abzubilden wurden Film-, Strahl- und Tropfenströmung als parallel vorliegend berücksichtigt. Die Umlenkung der Film- und Gasströmung wie auch das Ineinanderübergehen

von Tropfen, Filmen und Strahlen wird im Modell über Mischungsstelle berücksichtigt. Die Gas und Flüssigphase sind dabei über die Kontinuität der Geschwindigkeit, der Schubspannungen, der Wärme- und Stoffflüsse sowie über das thermodynamische Gleichgewicht an der Phasengrenzfläche gekoppelt. Die Fluidodynamik wurde als stabilisiert und lediglich von der radialen Koordinate abhängig betrachtet, sodass für Film-, Strahl- und Gasströmung eine analytische Lösung der Navier-Stokes-Gleichung gefunden werden kann. Die Tropfenströmung wurde vereinfacht als Oberflächenäquivalenter Strahl mit einer konstanten Geschwindigkeit, die der Tropfenfallgeschwindigkeit entspricht, dargestellt. Die Stoff- und Wärmetransportgleichungen werden numerisch gelöst. Zur Berücksichtigung der Turbulenz in der Gasphase wurde ein Nullgleichungsmodell für Rohrströmungen an die Ergebnisse einphasiger CFD-Simulationen angepasst. Diese Simulationen wurden anhand von Korrelationen des Spezifischen Druckverlustes für Füllkörperkolonnen validiert. Die Verteilung der einzelnen Flüssigkeitsströmungsformen wurde auf Basis experimenteller Untersuchungen von Bornhütter (1991) erfasst.

5. Implementierung und Lösungsalgorithmus

Das entwickelte Modell wurde in einen FORTRAN-Code implementiert. Da zur Bestimmung der Konzentrations- und Temperaturprofile der gesamten Kolonne die jeweiligen Felder in allen drei Kanaltypen berechnet werden müssen und sich die Konzentrationen und Temperaturen der drei Kanaltypen durch die Mischungsstellen gegenseitig beeinflussen, wurde zur Zeitersparnis und besseren Auslastung von Mehrkernprozessoren die Berechnung der Konzentrations- und Temperaturfelder parallelisiert. Die Parallelisierung wurde mittels der Programmierschnittstelle „OpenMP“ erzielt. Da die Konzentrationsfelder der Kanaltypen sich gegenseitig beeinflussen, werden sie parallel berechnet. Dies gilt ebenso für Berechnung der Temperaturfelder. Die Konzentrations- und Temperaturfelder beeinflussen sich ebenso gegenseitig, werden aber abwechselnd berechnet. Stehen ausreichend Rechenkerne zur Verfügung, kann die Berechnung der Temperatur- und Konzentrationsfelder ebenfalls parallel erfolgen.

Das Rechengebiet jedes Kanaltyps wird in N_{zl} Intervalle der Länge z_F unterteilt, was der Anzahl an Filmmischungsstellen entspricht. Das unterteilte Rechengebiet eines Kanals und das Rechengitter der Intervalle ist in Abbildung 5.1 dargestellt. Die Rechengebietsintervalle weisen mm Diskrete in axialer Richtung und nn Diskrete in radialer Richtung auf. Die Laufindizes der axialen und radialen Diskrete i und j starten in der oberen linken Ecke jedes Rechengebietes. Die Berechnung der Konzentrations- und Temperaturfelder beginnt mit dem ersten Intervall am Kopf der Kolonne.

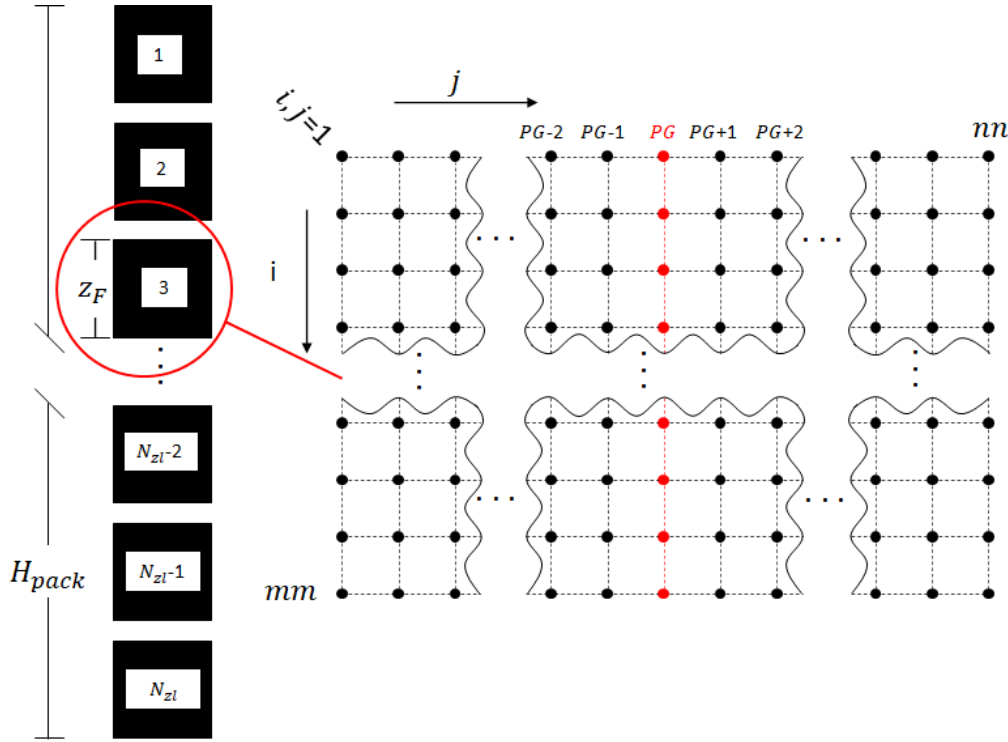


Abbildung 5.1: Einteilung des Rechengebiets in Intervalle (links) und Darstellung des Rechengitters eines Intervalls (rechts), Phasengrenze (PG) in rot dargestellt

5.1 Fluidodynamikgleichungen

Die Lösung der Fluidodynamik erfolgt entkoppelt von der Lösung der Wärme- und Stofftransportgleichungen. Zunächst werden die Gleichungen der Fluidodynamik gelöst und daraus die Geschwindigkeitsprofile und die Dicke der flüssigen Phasen δ bestimmt, die für die Berechnung der Konzentrations- und Temperaturprofile benötigt werden. Die Geschwindigkeitsprofile von Film-, Strahl- und der Gasströmungen werden durch die Integrale der Gleichungen (4.15) und (4.16) beschrieben:

$$u_l(r) = \frac{C_{l,1} \ln(r)}{\mu_l} - \frac{\xi_l r^2}{4\mu_l} + C_{l,2}, \quad (5.1)$$

$$u_g(r) = \int \left(\frac{\xi_g r^2 + 2C_{g,1}}{2r(\mu_g^{lam} + \mu_g^{turb}(r))} \right) dr + C_{g,2}, \quad (5.2)$$

Die Konstanten $C_{l,1}$, $C_{l,2}$, $C_{g,1}$ und $C_{g,2}$ sind die Integrationskonstanten und ξ_l und ξ_g repräsentieren die Triebkräfte der jeweiligen Strömung:

$$\xi_l = \rho_l g \sin(\alpha), \quad (5.3)$$

$$\xi_g = -\frac{\partial P_g}{\partial z} \quad (5.4)$$

Zur Bestimmung der Profile müssen die Randbedingungen und Erhaltungsgleichungen der jeweiligen Kanäle (Gleichungen (4.17) - (4.28) und (4.33) - (4.35)) erfüllt sein. Insbesondere die Lösung des Integrals in Gleichung (5.2) erzeugt im turbulenten Fall ($\mu_g^{turb}(r) \neq 0$) sehr umfangreiche Ausdrücke, die sich bei der Bestimmung der Integrationskonstanten noch erweitern und daher hier nicht angegeben werden. Diese Berechnungen wurden mithilfe des Open-Source Computeralgebrasystems „Maxima“ (Maxima, 2017) durchgeführt. Über die Gleichungen (4.21) und (4.28) werden die Dicken der Film- und Strahlströmung berechnet und mittels Gleichung (4.35) ξ_g der Tropfenkanäle bestimmt. Diese Parameter werden unter Verwendung des Brent Algorithmus (Brent, 1971) iterativ berechnet.

5.2 Wärme- und Stofftransport

Mit den aus der Berechnung der Fluidodynamik erhaltenen Geschwindigkeitsprofilen und der jeweiligen Dicke der flüssigen Phase, welche die Position der Phasengrenzfläche festlegt, können die Wärme- und Stofftransportgleichungen gelöst werden. Die Transportgleichungen werden zunächst analog zu Shilkin (2007) entdimensioniert. Diese Gleichungen sind für jeden Kanaltyp separat zu lösen und ergeben sich zu:

$$w_l(\eta_l) \frac{\partial c_{l,k}}{\partial \zeta_l} = \frac{1}{\eta_l} \frac{\partial}{\partial \eta_l} \left(\eta_l S_{l,k}^{-1} \frac{\partial c_{l,k}}{\partial \eta_l} \right) + s_{c,k}, \quad k = 1, \dots, N_k \quad (5.5)$$

$$w_g(\eta_g) \frac{\partial c_{g,k}}{\partial \zeta_g} = \frac{1}{\eta_g} \frac{\partial}{\partial \eta_g} \left(\eta_g \left[S_{g,k}^{-1} + \frac{\mu_g^{turb}(\eta_g)}{\mu_g^{lam}} \right] \frac{\partial c_{g,k}}{\partial \eta_g} \right) \quad (5.6)$$

$$w_l(\eta_l) \frac{\partial t}{\partial \zeta_l} = \frac{1}{\eta_l} \frac{\partial}{\partial \eta_l} \left(\eta_l Pr_l^{-1} \frac{\partial t}{\partial \eta_l} \right) + h_R \quad (5.7)$$

$$w_g(\eta_g) \frac{\partial t}{\partial \zeta_g} = \frac{1}{\eta_g} \frac{\partial}{\partial \eta_g} \left(\eta_g \left[Pr_g^{-1} + \frac{\mu_g^{turb}(\eta_g)}{\mu_g^{lam}} \right] \frac{\partial t}{\partial \eta_g} \right) \quad (5.8)$$

mit:

$$\eta_l = \frac{r}{\delta} \quad (5.9)$$

$$\eta_g = \frac{r}{R_h - \delta} \quad (5.10)$$

$$w_l(\eta_l) = \frac{u_l(\eta_l)}{\int_0^1 u_l(\eta_l) d\eta_l} \quad (5.11)$$

$$w_g(\eta_g) = \frac{u_g(\eta_g)}{\int_0^1 u_g(\eta_g) d\eta_g} \quad (5.12)$$

$$\zeta_l = \frac{4z}{Re_l \delta} \quad (5.13)$$

$$\zeta_g = \frac{2z}{Re_g (R_h - \delta)} \quad (5.14)$$

$$Re_l = \frac{4\delta \int_0^1 u_l(\eta_l) d\eta_l \rho_l}{\mu_l} \quad (5.15)$$

$$Re_g = \frac{2(R_h - \delta) \int_0^1 u_g(\eta_g) d\eta_g \rho_g}{\mu_g} \quad (5.16)$$

$$c_k = \frac{C_k}{C_{k,in}} \quad (5.17)$$

$$t = \frac{T}{T_{in}} \quad (5.18)$$

$$s = \frac{S_k \delta^2 \rho_l}{\mu_l} \quad (5.19)$$

$$h_R = \frac{(\sum_{k=1}^{N_k} H_{R,k} \cdot S_k C_k) \delta^2 \rho_l}{T_{in} \mu_l} \quad (5.20)$$

Die Gleichungen (5.5) bis (5.8) werden in axialer und radialer Richtung mit zentralen Differenzen diskretisiert.

Im Folgenden werden die Gleichungen für den Stofftransport behandelt. Die Behandlung des Wärmetransports erfolgt grundsätzlich analog und ist daher an dieser Stelle nicht aufgeführt. Es ergibt sich für die flüssige Phase:

$$w_j \left(\frac{c_{i+1,j} - c_{i-1,j}}{\zeta_{i+1,j} - \zeta_{i-1,j}} \right) = \frac{Sc_l^{-1}}{\eta_{i,j}} \left(\frac{\eta_{i,j+\frac{1}{2}} \left(\frac{c_{i,j+1} - c_{i,j}}{\eta_{i,j+1} - \eta_{i,j}} \right) - \eta_{i,j-\frac{1}{2}} \left(\frac{c_{i,j} - c_{i,j-1}}{\eta_{i,j} - \eta_{i,j-1}} \right)}{\frac{1}{2}(\eta_{i,j+1} - \eta_{i,j-1})} \right) + Sc_{i,j} \quad (5.21)$$

bzw. für die Gasphase:

$$w_j \left(\frac{c_{i+1,j} - c_{i-1,j}}{\zeta_{i+1,j} - \zeta_{i-1,j}} \right) = \frac{1}{\eta_{i,j}} \left(\frac{\eta_{i,j+\frac{1}{2}} \Gamma_{j+\frac{1}{2}} \left(\frac{c_{i,j+1} - c_{i,j}}{\eta_{i,j+1} - \eta_{i,j}} \right) - \eta_{i,j-\frac{1}{2}} \Gamma_{j-\frac{1}{2}} \left(\frac{c_{i,j} - c_{i,j-1}}{\eta_{i,j} - \eta_{i,j-1}} \right)}{\frac{1}{2}(\eta_{i,j+1} - \eta_{i,j-1})} \right) \quad (5.22)$$

mit:

$$\Gamma_{j \pm \frac{1}{2}} = Sc_g^{-1} + \frac{\mu_g^{turb}(\eta_{i,j \pm \frac{1}{2}})}{\mu_g^{lam}} \quad (5.23)$$

und

$$\eta_{i,j+\frac{1}{2}} = \frac{\eta_{i,j+1} + \eta_{i,j}}{2} \quad \text{bzw.} \quad \eta_{i,j-\frac{1}{2}} = \frac{\eta_{i,j} + \eta_{i,j-1}}{2} \quad (5.24)$$

Umformen der Gleichungen (5.21) und (5.22) führt für die flüssige Phase zu:

$$\begin{aligned} & \frac{w_j}{\zeta_{i+1,j} - \zeta_{i-1,j}} c_{i-1,j} - \frac{w_j}{\zeta_{i+1,j} - \zeta_{i-1,j}} c_{i+1,j} + \frac{Sc_l^{-1}(\eta_{i,j-1} + \eta_{i,j})}{\eta_{i,j}(\eta_{i,j} - \eta_{i,j-1})(\eta_{i,j+1} - \eta_{i,j-1})} c_{i,j-1} \\ & + \left(s - \frac{Sc_l^{-1}}{\eta_{i,j}} \left(\frac{(\eta_{i,j} + \eta_{i,j+1})(\eta_{i,j} - \eta_{i,j-1}) + (\eta_{i,j-1} + \eta_{i,j})(\eta_{i,j+1} - \eta_{i,j})}{(\eta_{i,j+1} - \eta_{i,j})(\eta_{i,j} - \eta_{i,j-1})(\eta_{i,j+1} - \eta_{i,j-1})} \right) \right) c_{i,j} \\ & + \frac{Sc_l^{-1}(\eta_{i,j} + \eta_{i,j+1})}{\eta_{i,j}(\eta_{i,j+1} - \eta_{i,j})(\eta_{i,j+1} - \eta_{i,j-1})} c_{i,j+1} = 0 \end{aligned} \quad (5.25)$$

bzw. für die Gasphase:

$$\begin{aligned}
 & \frac{w_j}{\zeta_{i+1,j} - \zeta_{i-1,j}} c_{i-1,j} - \frac{w_j}{\zeta_{i+1,j} - \zeta_{i-1,j}} c_{i+1,j} + \frac{\Gamma_{j-\frac{1}{2}}(\eta_{i,j-1} + \eta_{i,j})}{\eta_{i,j}(\eta_{i,j} - \eta_{i,j-1})(\eta_{i,j+1} - \eta_{i,j-1})} c_{i,j-1} \\
 & - \frac{1}{\eta_{i,j}} \left(\frac{\Gamma_{j+\frac{1}{2}}(\eta_{i,j} + \eta_{i,j+1})(\eta_{i,j} - \eta_{i,j-1}) + \Gamma_{j-\frac{1}{2}}(\eta_{i,j-1} + \eta_{i,j})(\eta_{i,j+1} - \eta_{i,j})}{(\eta_{i,j+1} - \eta_{i,j})(\eta_{i,j} - \eta_{i,j-1})(\eta_{i,j+1} - \eta_{i,j-1})} \right) c_{i,j} \\
 & + \frac{\Gamma_{j+\frac{1}{2}}(\eta_{i,j} + \eta_{i,j+1})}{\eta_{i,j}(\eta_{i,j+1} - \eta_{i,j})(\eta_{i,j+1} - \eta_{i,j-1})} c_{i,j+1} = 0
 \end{aligned} \tag{5.26}$$

An der Phasengrenzfläche werden die radialen Konzentrationsgradienten auf beiden Seiten der Phasengrenzfläche mit einem Schema zweiter Ordnung diskretisiert. Zur Erfüllung der Kontinuität an der Phasengrenzfläche werden die Gradienten gleichgesetzt. Das liefert:

$$\begin{aligned}
 D_l \frac{-C_{PG-2} \Delta r_{PG-1}^2 + C_{PG-1} \Delta r_{PG-2}^2 + C_{PG} (\Delta r_{PG-1}^2 - \Delta r_{PG-2}^2)}{\Delta r_{PG-1} \Delta r_{PG-2} \Delta r_{PG-21}} = \\
 D_g \frac{-C_{PG+2} \Delta r_{PG1}^2 + C_{PG+1} \Delta r_{PG2}^2 + K C_{PG} (\Delta r_{PG1}^2 - \Delta r_{PG2}^2)}{\Delta r_{PG1} \Delta r_{PG2} \Delta r_{PG21}}
 \end{aligned} \tag{5.27}$$

mit

$$\Delta r_{PG-1} = r_{PG-1} - r_{PG}, \tag{5.28}$$

$$\Delta r_{PG-2} = r_{PG-2} - r_{PG}, \tag{5.29}$$

$$\Delta r_{PG-21} = r_{PG-2} - r_{PG-1}, \tag{5.30}$$

$$\Delta r_{PG1} = r_{PG+1} - r_{PG}, \tag{5.31}$$

$$\Delta r_{PG2} = r_{PG+2} - r_{PG}, \tag{5.32}$$

$$\Delta r_{PG21} = r_{PG+2} - r_{PG+1} \tag{5.33}$$

An der Phasengrenzfläche liegen zwei Konzentrationen vor, jeweils eine für die flüssige und die Gasphase. Es wird allerdings lediglich die Phasengrenzflächenkonzentration C_{PG} der flüssigen Phase gespeichert. Zur Berechnung des Konzen-

trationsgradienten in der Gasphase muss diese Konzentration in Gleichung (5.27) mit der Gleichgewichtskonstante K multipliziert werden, womit die Gleichgewichtsbeziehung (Gleichung 4.38) berücksichtigt wird. Umformen liefert schließlich:

$$\begin{aligned}
 & C_{PG-2} \frac{-D_l \Delta r_{PG-1}}{\Delta r_{PG-2} \Delta r_{PG-21}} + C_{PG-1} \frac{D_l \Delta r_{PG-2}}{\Delta r_{PG-1} \Delta r_{PG-21}} + \\
 & C_{PG} \left(\frac{D_l \left(\Delta r_{PG-1}^2 - \Delta r_{PG-2}^2 \right)}{\Delta r_{PG-1} \Delta r_{PG-2} \Delta r_{PG-21}} - \frac{K \cdot D_g \left(\Delta r_{PG1}^2 - \Delta r_{PG2}^2 \right)}{\Delta r_{PG1} \Delta r_{PG2} \Delta r_{PG21}} \right) - \\
 & C_{PG+1} \frac{D_g \Delta r_{PG2}}{\Delta r_{PG1} \Delta r_{PG21}} + C_{PG+2} \frac{D_g \Delta r_{PG1}}{\Delta r_{PG2} \Delta r_{PG21}} = 0
 \end{aligned} \tag{5.34}$$

Da Gleichung (5.34) dimensionsbehaftet ist, wurde sie auf den betragsmäßigen Maximalwert der Koeffizienten skaliert.

Zur Vereinfachung der Darstellung der im Folgenden beschriebenen Randbedingungen werden die diskretisierten Transportgleichungen verkürzt dargestellt, indem die Koeffizienten zusammengefasst werden. Die Gleichungen (5.25) und (5.26) werden dargestellt als:

$$k_1 c_{i-1,j} + k_2 c_{i+1,j} + k_3 c_{i,j-1} + k_4 c_{i,j} + k_5 c_{i,j+1} = 0 \tag{5.35}$$

An der Wand, sowie an der Symmetrieachse verschwinden die Gradienten in radialer Richtung (siehe Gleichungen 4.40 - 4.43). So gilt an der Symmetrieachse:

$$c_{i,0} = c_{i,1} \tag{5.36}$$

und damit:

$$k_1 c_{i-1,1} + k_2 c_{i+1,1} + (k_3 + k_4) c_{i,1} + k_5 c_{i,2} = 0 \tag{5.37}$$

An der Wand gilt:

$$c_{i,nn} = c_{i,nn+1} \tag{5.38}$$

und damit:

$$k_1 c_{i-1,nn} + k_2 c_{i+1,nn} + k_3 c_{i,nn-1} + (k_4 + k_5) c_{i,nn} = 0 \tag{5.39}$$

Am Gas- und Flüssigkeitseintritt wie auch an den Mischungsstellen nimmt die Konzentration und die Temperatur einen konstanten Wert an (siehe Gleichungen 4.44 und 4.45). So gilt am Gaseintritt und an einer Gasmischungsstelle:

$$c_{mm+1,j} = c_{konst} \quad (5.40)$$

und damit:

$$k_1 c_{mm-1,j} + k_3 c_{i,j-1} + k_4 c_{i,j} + k_5 c_{i,j+1} = -k_2 c_{konst} \quad (5.41)$$

Für den Flüssigkeitseintritt und an einer Flüssigkeitsmischungsstelle:

$$c_{0,j} = c_{konst} \quad (5.42)$$

und damit:

$$+k_2 c_{2,j} + k_3 c_{1,j-1} + k_4 c_{1,j} + k_5 c_{1,j+1} = -k_1 c_{konst} \quad (5.43)$$

Da der Austritt mit zentralen Differenzen nicht erfasst wird, wird das Diskretisierungsschema für den Konvektionsterm angepasst. Für die Gasphase:

$$w_g(\eta_g) \frac{\partial c_{g,k}}{\partial \zeta_g} \approx \frac{w_j}{\zeta_{2,j} - \zeta_{1,j}} c_{1,j} - \frac{w_j}{\zeta_{2,j} - \zeta_{1,j}} c_{2,j} \quad (5.44)$$

und für die flüssige Phase:

$$w_l(\eta_l) \frac{\partial c_{l,k}}{\partial \zeta_l} \approx \frac{w_j}{\zeta_{mm,j} - \zeta_{mm-1,j}} c_{mm-1,j} - \frac{w_j}{\zeta_{mm,j} - \zeta_{mm-1,j}} c_{mm,j} \quad (5.45)$$

So ist das System vollständig mathematisch beschrieben und kann gelöst werden.

5.3 Lösungsalgorithmus

Mit den Gleichungen (5.25), (5.26) und (5.34) lässt sich ein Gleichungssystem der Form:

$$\mathbf{M}\vec{x} = \vec{b} \quad (5.46)$$

aufstellen. Darin bezeichnet \mathbf{M} die Koeffizientenmatrix, deren Einträge den Vorfaktoren der lokalen Konzentrations- oder Temperaturvariablen entsprechen. Alle Terme, die nicht mit der örtlichen Konzentration oder Temperatur multipliziert werden, befinden sich auf der rechten Seite der Gleichungen im Vektor \vec{b} . Die gesuchten Konzentrationen bzw. Temperaturen werden durch den Vektor \vec{x} dargestellt.

Die Unterteilung des Rechengebietes ermöglicht es ein direktes Lösungsverfahren anzuwenden, welches sehr speicherintensiv aber stabil und schnell ist, da die Koeffizientenmatrix für ein einzelnes Intervall deutlich weniger Einträge besitzt. Zusätzlich wurde für Probleme, welche eine sehr hohe Anzahl an Diskreten benötigen, ein iteratives Lösungsverfahren implementiert. Als direktes Lösungsverfahren wurde das Cholesky-Verfahren (Allaire und Kaber, 2008) gewählt. Als iteratives Verfahren wurde die Methode der konjugierten Gradienten (Hestenes und Stiefel, 1952) mit einer unvollständigen Cholesky-Zerlegung als Vorkonditionierer (Kershaw, 1978) gewählt. Beide Verfahren erfordern, dass die Koeffizientenmatrix symmetrisch und positiv definit ist. Da die Matrix \mathbf{M} nicht symmetrisch, ist wird das Gleichungssystem (5.46) umgeformt zu:

$$\hat{\mathbf{M}}\vec{x} = \hat{\vec{b}} \quad (5.47)$$

mit der symmetrischen und positiv definiten Matrix

$$\hat{\mathbf{M}} = \mathbf{M}^T \mathbf{M} \quad (5.48)$$

und der neuen rechten Seite

$$\hat{\vec{b}} = \mathbf{M}^T \vec{b} \quad (5.49)$$

5.3.1 Direktes Verfahren

Direkte numerische Verfahren beruhen meist darauf die Koeffizientenmatrix $\hat{\mathbf{M}}$ in eine untere und eine obere Dreiecksmatrix zu überführen und das System anschließend durch Vorwärts- und Rückwärtseinsetzen zu lösen (vgl. Allaire und Kaber, 2008). Im Falle der Cholesky-Zerlegung wird die Matrix $\hat{\mathbf{M}}$ in die folgende Form überführt.

$$\hat{\mathbf{M}} = \mathbf{C}\mathbf{C}^T \quad (5.50)$$

Die Matrix \mathbf{C} ist eine untere Dreiecksmatrix und die Matrix \mathbf{C}^T ihre Transponierte. Der Vorteil dieser Methode ist, dass aufgrund des Zusammenhangs zwischen \mathbf{C} und \mathbf{C}^T lediglich eine der Matrizen gespeichert werden muss. Die Zerlegung der Matrix wird mittels der Subroutine „dpotrf“ durchgeführt und das Gleichungssystem mit der Subroutine „dpotrs“ gelöst. Diese Routinen sind Teil der Programmbibliothek „LAPACK“ (Anderson et al., 1999) und greifen ihrerseits auf Subroutinen der Programmbibliothek „BLAS“ (Dongarra, 2002a; Dongarra, 2002b) zu. „BLAS“ wurde in der architektureloptimierten und parallelisierbaren Variante „OpenBLAS“ (Wang et al., 2013) verwendet. Zerlegungs- und Lösungsalgorithmus sind in Anhang A.2.1 gegeben.

5.3.2 Iteratives Verfahren

In den meisten technisch relevanten Fällen, wie auch in dem hier betrachteten, ist die Koeffizientenmatrix eine dünnbesetzte Bandmatrix. Die Berechnung der Dreiecksmatrizen liefert aber in der Regel eine vollbesetzte Matrix (beide Dreiecksmatrizen werden üblicherweise zu einer Matrix zusammengefügt, um Speicherplatz zu sparen). Ist eine hohe Anzahl an Diskreten nötig um eine gitterunabhängige Lösung zu erhalten, ist der Arbeitsspeicher ab einer bestimmten Diskretanzahl (abhängig von der Speichergröße) nicht ausreichend, um die Einträge der Dreiecksmatrizen zu speichern.

Für die hier verwendete Methode der konjugierten Gradienten muss die Koeffizientenmatrix nicht zerlegt werden und es werden nur die von null verschiedenen Einträge der Matrix gespeichert. Dies reduziert die benötigte Speichermenge erheblich. Das Gleichungssystem (5.47) wird durch Minimierung der Funktion

$$f(\vec{x}) = \frac{1}{2} \hat{\mathbf{M}} \vec{x} \cdot \vec{x} - \vec{b} \cdot \vec{x} \quad (5.51)$$

gelöst. Der Algorithmus ist in Anhang A.2.2 gegeben.

5.4 Programmablauf

Der Programmablauf ist in Abbildung 5.2 wiedergegeben. Beim Programmstart werden zunächst alle notwendigen Daten für die Berechnungen eingelesen. Dazu zählen die eintretenden Molenströme mit den zugehörigen Konzentrationen, Drücken und Temperaturen, die Geometrieparameter der Füllkörperschüttung, die Gitterparameter und die zur Berechnung der Stoffdaten nötigen Koeffizienten. Anschließend wird mittels der eingelesenen Daten das Gitter generiert, der hydraulische Radius, die Kanalanzahl, die vermischungsfreien Weglängen und die Stoffdaten sowie die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante berechnet. Die folgende Berechnung der Fluidodynamik in allen drei Kanaltypen wird parallel durchgeführt und der jeweilige Hold-up bestimmt. Anhand der Hold-up-Werte wird die Anzahl der Film-, Strahl- und Tropfenkanäle ermittelt. Anschließend werden die Stofftransportberechnungen, wieder parallel, durchgeführt. Aus den erhaltenen Konzentrationsprofilen werden die Reaktions- und Verdampfungswärmen berechnet. Die nachfolgende Behandlung des Wärmetransports wird wiederum parallelisiert. Nach Beendigung der Berechnungen wird das Konvergenzkriterium geprüft. Zur Überprüfung des Konvergenzverhaltens dient der „normalized root mean square error“ (NRMSE), der die Abweichung der Konzentrations- bzw. Temperaturwerte der aktuellen Iteration von der vorangegangenen bezogen auf den Mittelwert darstellt:

$$NRMSE_c = \frac{\sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{nn \cdot mm \cdot N_{zl}} (c_i^{old} - c_i)^2}{nn \cdot mm \cdot N_{zl}}}}{\frac{\sum_{i=1}^{nn \cdot mm \cdot N_{zl}} c_i}{nn \cdot mm \cdot N_{zl}}} \quad (5.52)$$

Die Simulation gilt als konvergiert, wenn die NRMSE der Konzentrationen und Temperaturen aller drei Kanaltypen unterhalb einer Abweichung von 10^{-6} liegen. Ist die Simulation nicht konvergiert, wird überprüft, ob sich die mittlere Temperatur in beiden Phasen um mehr als $0,5 \text{ K}$ verglichen mit der vorangegangenen Iteration erhöht hat. Ist dies nicht der Fall, wird die nächste Iteration mit der Berechnung des Stofftransports fortgesetzt. Hat sich die mittlere Temperatur stärker erhöht, werden vor dem Start der nächsten Iteration Stoffdaten, Reaktionskine-

tik und Hydrodynamik neu berechnet. Ist die Simulation schließlich konvergiert, werden die Konzentrations- und Temperaturfelder sowie axiale Profile der Konzentration und Temperatur für die einzelnen Kanaltypen und die gesamten Kolonne ausgegeben.

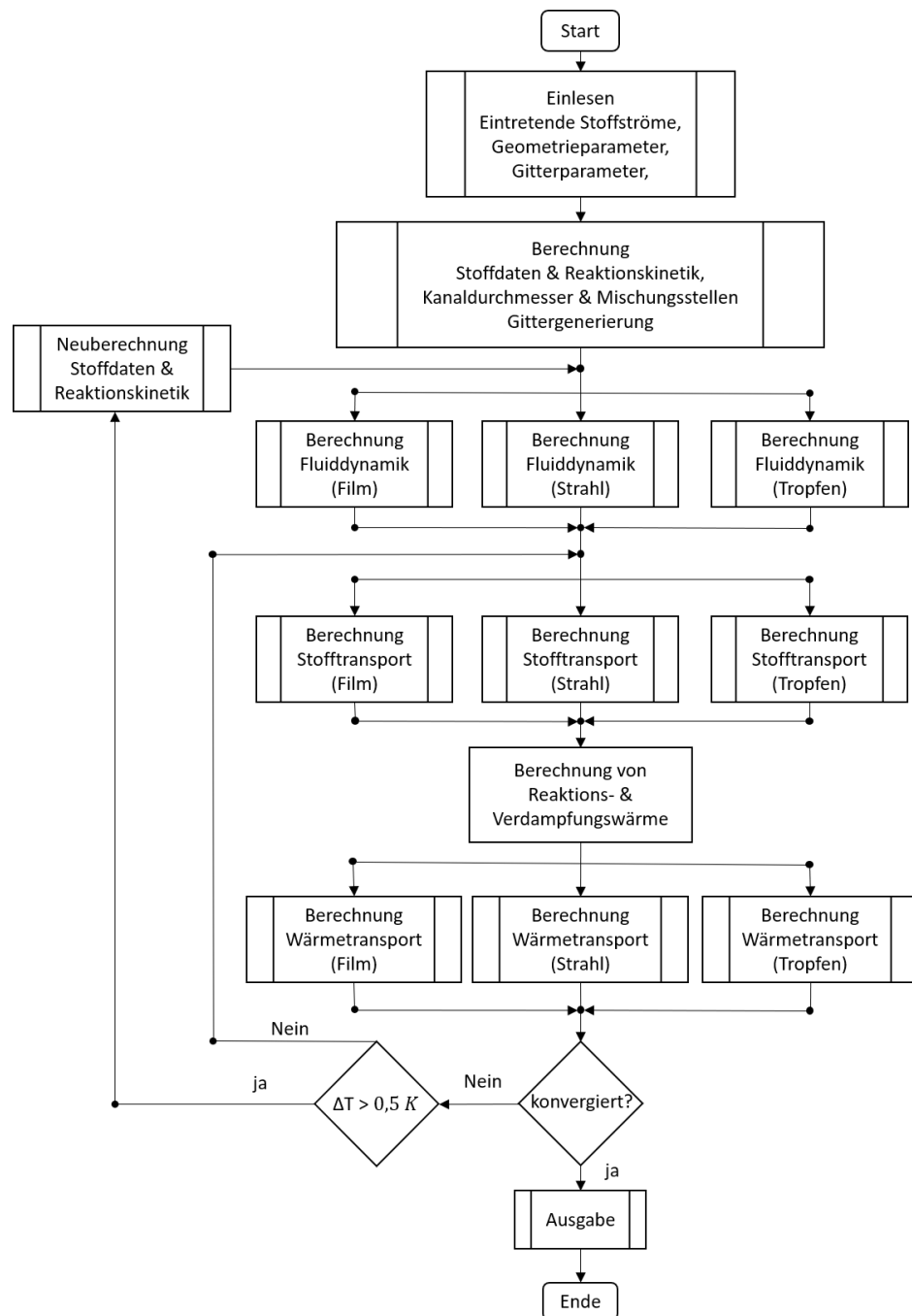


Abbildung 5.2: Programmablaufplan

5.5 Zusammenfassung

Die Berechnung der drei Kanaltypen wurde parallelisiert, da eine sequenzielle Berechnung aufgrund der gegenseitigen Beeinflussung der Strömungsformen an den Mischungspunkten einen erheblichen zeitlichen Aufwand mit sich bringen würde. Die Gleichungen für den Wärme- und Stofftransport, die Randbedingungen und die übergehenden Stoff- und Wärmeflüsse wurden diskretisiert und in Form eines Gleichungssystems implementiert. Das Rechengebiet wurde in Intervalle mit der Länge der vermischungsfreien Weglänge der Filmströmung unterteilt. Durch diese speicherplatzsparende Implementierung kann das Gleichungssystem schnell mit Hilfe einer Cholesky-Zerlegung gelöst werden. Für sehr speicherintensive Fälle wurde zudem das iterative Lösungsverfahren der konjugierten Gradienten implementiert.

6. Experimente und Simulation

Das HA-Modell wurde gegen experimentelle Daten validiert. Als Testsystem wurde die reaktive Absorption von CO_2 aus Luft in wässrige NaOH-Lösung gewählt. Es wurden 50 mm Pall-Ringe und ENVIPAC 2 als trennaktive Kolonneneinbauten verwendet. Die beiden Füllkörpertypen stehen repräsentativ für die zweite (Pall-Ring) und dritte (ENVIPAC 2) Füllkörpergeneration. Die Experimente, die der Modellvalidierung zugrunde liegen, wurden im Rahmen eines Kooperationsprojektes von der ENVIMAC Engineering GmbH durchgeführt (siehe Kapitel 1). Eine detaillierte Beschreibung der Anlage wird in Kunze et al. (2012) gegeben. Die verwendeten Modelle zur Berechnung der Stoffdaten und der Reaktionskinetik sind in Anhang A.1 aufgeführt.

6.1 Experimente

Die Testanlage, in der die Experimente durchgeführt wurden, hatte einen Durchmesser von $d_{Col} = 0,6$ m. Bei den Pall-Ring-Versuchen betrug die Packungshöhe $H_{pack} = 2,9$ m. Die Gasbelastung wurde konstant auf $F_g = 0,55 \text{ Pa}^{1/2}$ gehalten, während die Flüssigkeitsbelastung im Bereich von $u_{ls} = 5,3 - 80 \text{ m}^3/(\text{m}^2\text{h})$ variiert wurde. Die Packungshöhe in den Versuchen mit ENVIPAC 2 betrug $H_{pack} = 2,1$ m. Die Gasbelastung wurde im Bereich von $F_g = 0,55 - 3 \text{ Pa}^{1/2}$ variiert. Die Flüssigkeitsbelastung wurde wie in den Pall-Ring-Versuchen variiert. Gemessen wurden die Umgebungstemperatur, die Flüssigkeits- und Gaseintrittstemperatur, die Gasaustrittstemperatur und die Austrittskonzentration von CO_2 . Die Eintrittskonzentration betrug in allen Versuchen $C_{\text{CO}_2,g,in} = 1,75 \cdot 10^{-5} \text{ kmol/m}^3$. Aus den gemessenen Konzentrationen wurden die Absorptionsraten η_{CO_2} nach

folgender Formel berechnet:

$$\eta_{CO_2} = \frac{C_{CO_2,g,in} - C_{CO_2,g,out}}{C_{CO_2,g,in}} \quad (6.1)$$

In Tabelle 6.1 sind die Betriebsbedingungen und Ergebnisse der 16 Experimente gegeben.

Tabelle 6.1: Betriebsbedingungen und experimentelle Ergebnisse für das Testsystem CO_2 - Luft/ NaOH_{aq} mit einem Kolonnendurchmesser von $d_{Col} = 0,6 \text{ m}$

Versuchsnr.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
Füllkörpertyp	50 mm Pall-Ring - Polypropylen															
$H_{pack} [\text{m}]$	2,9															
$F_g [\text{Pa}^{1/2}]$	0,55															
$u_{ts} [\text{m}^3/(\text{m}^2\text{h})]$	5,3	10	20	40	60	80	5,3	10	20	40	60	80	20			
$C_{NaOH} [\text{mol/L}]$	1,08	1,18	1,17	1,16	1,16	1,15	1,61	1,59	1,58	1,56	1,55	1,54	1,53	1,50	1,49	1,49
$T_{amb} [^\circ\text{C}]$	14,64	16,62	16,35	14,91	14,32	14,32	22,66	22,97	22,29	22,86	23,07	23,85	23,07	21,98	21,41	21,06
$T_l [^\circ\text{C}]$	13,54	14,11	13,33	13,12	13,23	13,96	15,90	15,83	15,97	16,39	17,50	19,22	16,61	16,67	17,44	
$T_{g,in} [^\circ\text{C}]$	13,99	15,83	15,93	15,15	14,84	14,88	19,26	20,00	20,05	20,57	21,24	21,82	22,81	24,43	24,69	26,53
$T_{g,out} [^\circ\text{C}]$	13,52	16,09	15,52	14,48	13,96	14,11	19,84	19,79	19,74	20,31	20,78	22,14	20,08	18,95	18,80	18,70
$\eta_{CO_2} [\%]$	70,20	74,08	74,99	77,58	79,40	80,56	51,95	55,07	60,65	63,90	67,53	72,47	36,89	24,81	22,34	19,62

6.2 Simulationen

In den Simulationen wurden isotherme Bedingungen angenommen. Dies liegt darin begründet, dass da die Kolonne während der Experimente nicht isoliert war und die gemessenen Temperaturunterschiede zwischen Gasein- und Gasaustritt in den meisten Fällen unterhalb von 1 K lagen. Die Abnahme der NaOH-Konzentration wurde in den Simulationen vernachlässigt, da NaOH im Vergleich zu CO_2 im deutlichen Überschuss vorlag.

Zwar ist der eintretende Flüssigkeitsstrom in den Experimenten frei von CO_2 , zur Vermeidung numerischer Schwierigkeiten (siehe Gleichung 5.17) wurde die CO_2 -Konzentration am Flüssigkeitseintritt dennoch auf $1 \cdot 10^{-9} \text{ kmol/m}^3$ gesetzt. Die Geometrie- und Modellparameter, die in den Simulationen verwendet wurden, sind in Tabelle 6.2 gegeben.

Tabelle 6.2: Geometrie- und Modellparameter der untersuchten Füllkörper

Füllkörper	50 mm Pall-Ring	ENVIPAC 2
$a [\text{m}^2/\text{m}^3]$	107	98,4
$\varepsilon [-]$	0,92	0,961
$d_{PE} [\text{cm}]$	5	5,8
$\varphi [-]$	0,28	0,62
$\rho_{pack} [\text{l}/\text{m}^3]$	6400	6422
$F_{pack} [-]$	0,628	0,656
$R_h [\text{cm}]$	1,72	1,95
$N_C [-]$	280	227
$z_F [\text{cm}]$	2,52	1,52
$z_{S/T} [\text{cm}]$	6,23	17,46
$z_g [\text{cm}]$	5	5,8

Die im Folgenden gezeigten Abbildungen entstammen der Simulation zum Versuch Nr. 14 (vgl. Tabelle 6.1). Sie dienen als Anschauungsbeispiel und unterstützen die Erläuterungen der Simulationsergebnisse. Die über die Beispielsimu-

lation getroffenen Aussagen sind aber prinzipiell auf alle in dieser Arbeit durchgeführten Simulationen übertragbar.

In den Simulationen wurden Konzentrationsfelder in radialer und axialer Richtung berechnet. In Abbildung 6.1 sind die radialen Flüssigkeitskonzentrationsprofile für alle drei Kanaltypen in einer Packungshöhe von 2 m aufgetragen. Wie aus den flüssigseitigen Konzentrationsprofilen ersichtlich ist, wird die Flüssigkeitskonzentration maßgeblich von den Werten nahe der Phasengrenzfläche bestimmt. Schon in unmittelbarer Nähe zur Phasengrenzfläche fallen die Konzentrationswerte stark ab. Dieses Verhalten lässt sich bei allen drei Strömungsformen beobachten.

Die entsprechenden Gaskonzentrationen sind in Abbildung 6.2 abgebildet. Die radialen Gaskonzentrationsverläufe der Strahl- und Tropfenkanäle ähneln sich sehr. In Nähe der Phasengrenzfläche ist das Konzentrationsprofil sehr steil, während der Rest des Profils nahezu konstante Werte aufweist. Das Gaskonzentrationsprofil in den Filmkanälen zeigt jedoch bei gleicher Höhe ein unterschiedliches Verhalten. Die gasseitige CO_2 -Grenzflächenkonzentration in den Filmkanälen ist deutlich niedriger als die in den Strahl- und Tropfenkanälen. Außerdem nimmt die Konzentration ab etwa der Hälfte des Radius deutlich ab. Dies deutet darauf hin, dass der Stofftransport in den Filmkanälen stärker ausgeprägt ist als in den anderen beiden Kanaltypen, da die CO_2 -Gaskonzentration in den Filmkanälen innerhalb desselben Gasmischungsintervalls stärker abnimmt.

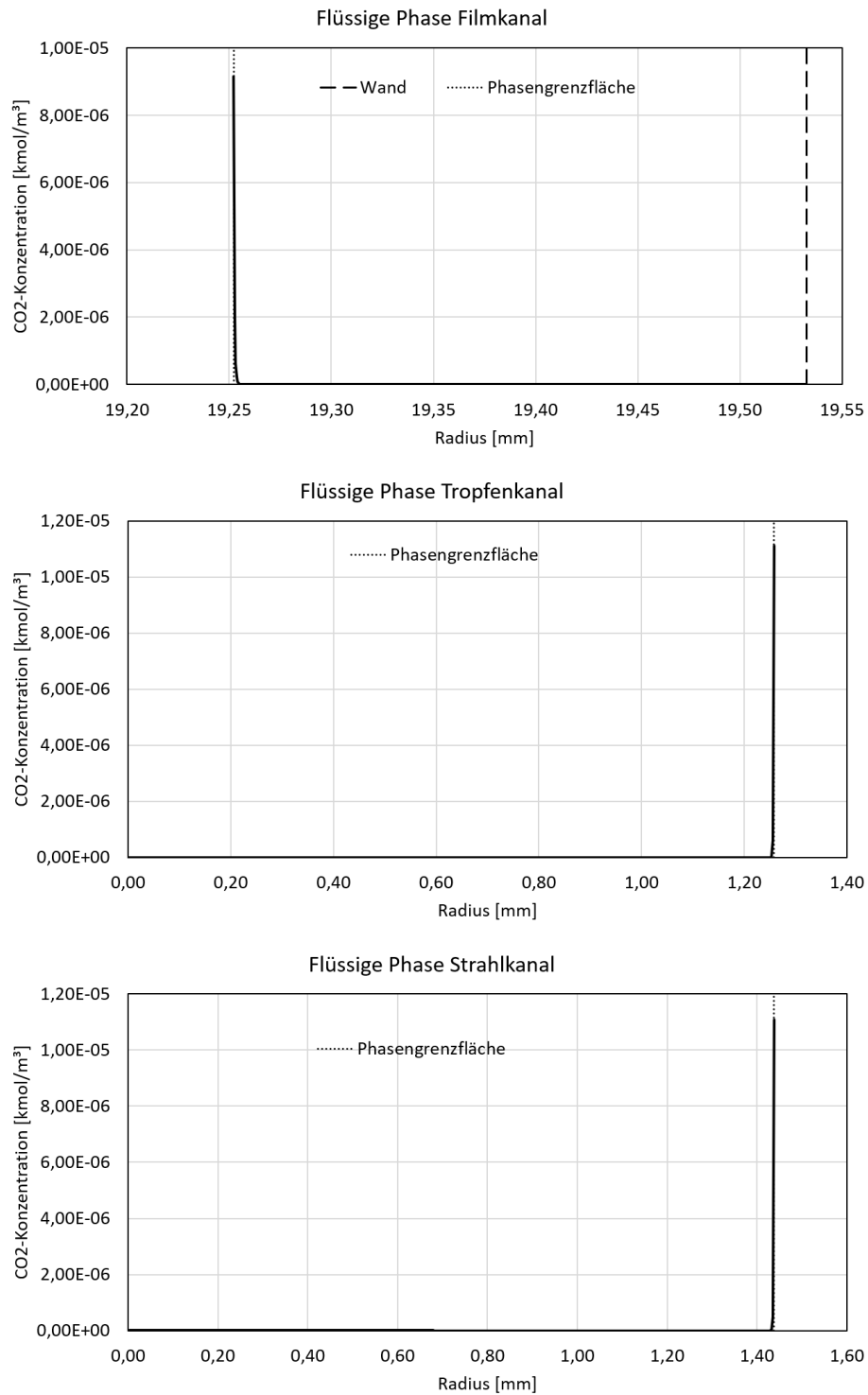


Abbildung 6.1: Radiale CO₂-Konzentrationsprofile der flüssigen Phase: Film- (oben), Tropfen- (mitte) und Strahlkanäle (unten)

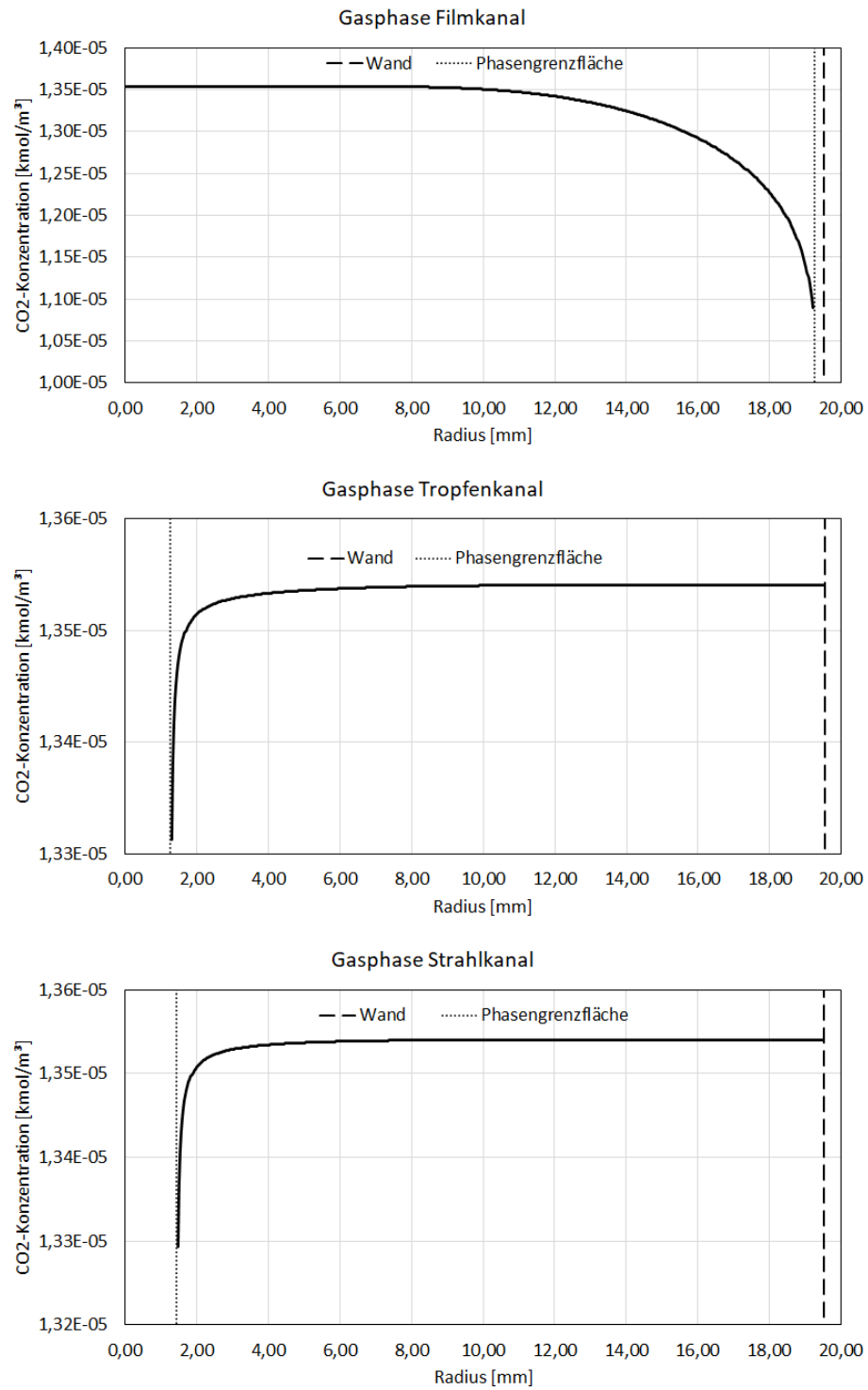


Abbildung 6.2: Radiale CO₂-Konzentrationsprofile der Gasphase: Film- (oben), Tropfen- (mitte) und Strahlkanäle (unten)

Die axialen Konzentrationsprofile der einzelnen Kanaltypen wurden durch die Berechnung der integralen Mittelwerte der radialen Konzentrationsprofile jedes axialen Diskretes gemäß Gleichung (4.50) ermittelt. Das Gesamtkolonnenprofil wurde aus dem gewichteten Mittelwert der einzelnen Kanalprofile gemäß Gleichung (4.51) ermittelt. In den Abbildungen 6.3 und 6.4 sind die Axialprofile der flüssigen und Gasphase sowie das jeweilige kombinierte Gesamtkolonnenprofil gezeigt. Das obere Ende der Schüttung liegt bei einer Höhe von 2,1 m.

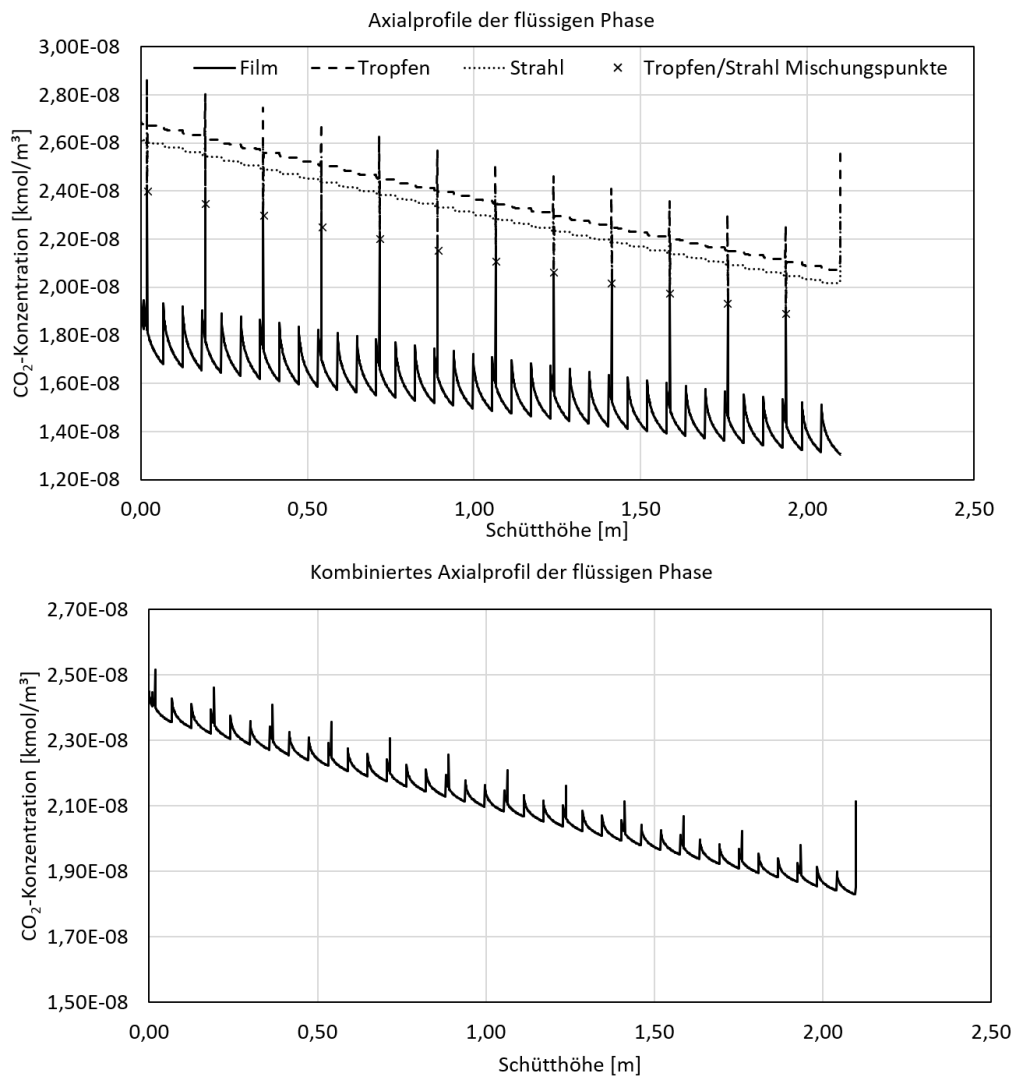


Abbildung 6.3: Axiale CO_2 -Konzentrationsprofile der flüssigen Phase: Film-, Strahl- und Tropfenkanäle (oben) und das kombinierte Profil (unten)

Die flüssigseitige CO_2 -Konzentration steigt im obersten axialen Diskret stark vom Startwert $1 \cdot 10^{-9} \text{ kmol/m}^3$ an (siehe untere Abbildung 6.3). Dieser Anstieg ist begründet durch den plötzlich einsetzenden phasenübergreifenden Stofftransport, da Gas- und Flüssigphase hier erstmals aufeinandertreffen. An diesem Punkt sind die axialen Konzentrationsprofile bestimmt durch die Eintrittskonzentration und die Konzentration in der Nähe der Phasengrenzfläche. Wie in der oberen Abbildung 6.3 zu sehen ist, ist der plötzliche Konzentrationsanstieg bei einer Schütthöhe von 2,1 m in den Strahl- und Tropfenkanälen deutlich stärker ausgeprägt als in den Filmkanälen.

Im hier betrachteten Fall nimmt die CO_2 -Konzentration im Bulk der Strahl- und Tropfenkanäle aufgrund der einsetzenden Reaktion innerhalb der ersten axialen Diskrete stark ab, während die Konzentration an der Phasengrenzfläche aufgrund des phasenübergreifenden Stofftransports annähernd konstant bleibt. Dadurch ergibt sich der in Abbildung 6.3 dargestellte Peak am Kopf der Kolonne. Für die Filmkanäle lässt sich dieser Peak nicht beobachten, da in diesen die CO_2 -Abnahme durch die Reaktion im Bulk und die CO_2 -Zufuhr durch den Stofftransport annähernd gleich schnell sind. Dieses Verhalten variiert in den einzelnen Simulationen und ist in dieser Beispielsimulation gut ausgeprägt. Es ist stark davon abhängig wie schnell die Konzentrationsabnahme durch die Reaktion in den jeweiligen Strömungsformen ausgeglichen werden kann, d.h. wie hoch Eintrittskonzentration und Stofftransport sind. Für einen CO_2 -freien Eintrittsstrom wäre ein Peak nicht zu beobachten, allerdings wurde, wie bereits eingangs erwähnt, zur Vermeidung numerischer Schwierigkeiten die Eintrittskonzentration auf $1 \cdot 10^{-9} \text{ kmol/m}^3$ gesetzt. Des Weiteren beeinflusst die Existenz des Peaks die Simulationsergebnisse nicht wesentlich.

Da im weiteren Verlauf die Bulkkonzentrationen vernachlässigbar klein sind (siehe Abbildung 6.1), sind die Axialprofile der flüssigen Phase maßgeblich durch die Konzentrationen in Phasengrenzflächennähe und damit durch die Verläufe der Grenzkonzentrationen der Gasphase bestimmt. Das axiale CO_2 -Konzentrationsprofil der Filmströmung zeigt eine ausgeprägte Sägezahnform mit lokalen Peaks an den Gasmischungsstellen. Da an den Gasmischungsstellen die CO_2 -Konzentration der Gasphase in den Filmkanälen sprunghaft ansteigt, steigt auch die Konzentration in der flüssigen Phase. Der Anstieg der Gasphasenkon-

zentration ist zurückzuführen auf die Vermischung der Gasströme der Filmkanäle mit den Gasströmen der Tropfen- und Strahlkanäle die eine höhere Konzentration an CO_2 aufweisen (siehe Abbildung 6.4). Nach dem Mischungspunkt wird der radiale Konzentrationsgradient in der Gasphase neu ausgebildet und somit sind die Phasengrenzflächenkonzentrationen nach den Mischungspunkten höher als davor. Innerhalb des Mischungsintervalls sinken die Konzentrationen beider Phasen bedingt durch den übergehenden Stoffstrom (Abreicherung der Gasphase) und die Reaktion (Abreicherung der flüssigen Phase) wieder ab. Daraus ergibt sich das Sägezahnprofil.

Die axialen CO_2 -Konzentrationsprofile der flüssigen Phase in den Tropfen- und Strahlkanälen zeigen dagegen ein schwach ausgebildetes Stufenprofil mit Sprüngen an den Gasmischungspunkten (vgl. Abbildung 6.3). An diesen Punkten sinkt die Gaskonzentration an CO_2 in den Tropfen- und Strahlkanälen, da die Gasströme, wie bereits erwähnt, mit den Gasströmen der Filmkanäle vermischt werden, deren CO_2 -Konzentration deutlich geringer ist (siehe Abbildung 6.4). Wie in den Filmkanälen bildet sich auch in den Tropfen- und Strahlkanälen der radiale Konzentrationsgradient nach einer Mischungsstelle neu aus und die Konzentrationen an den Phasengrenzflächen sind nach den Mischungspunkten niedriger als davor. Zwischen den Gasmischungspunkten ändert sich die CO_2 -Konzentration in beiden Phasen der Tropfen- und Strahlkanäle nur wenig, woraus sich das Stufenprofil ergibt.

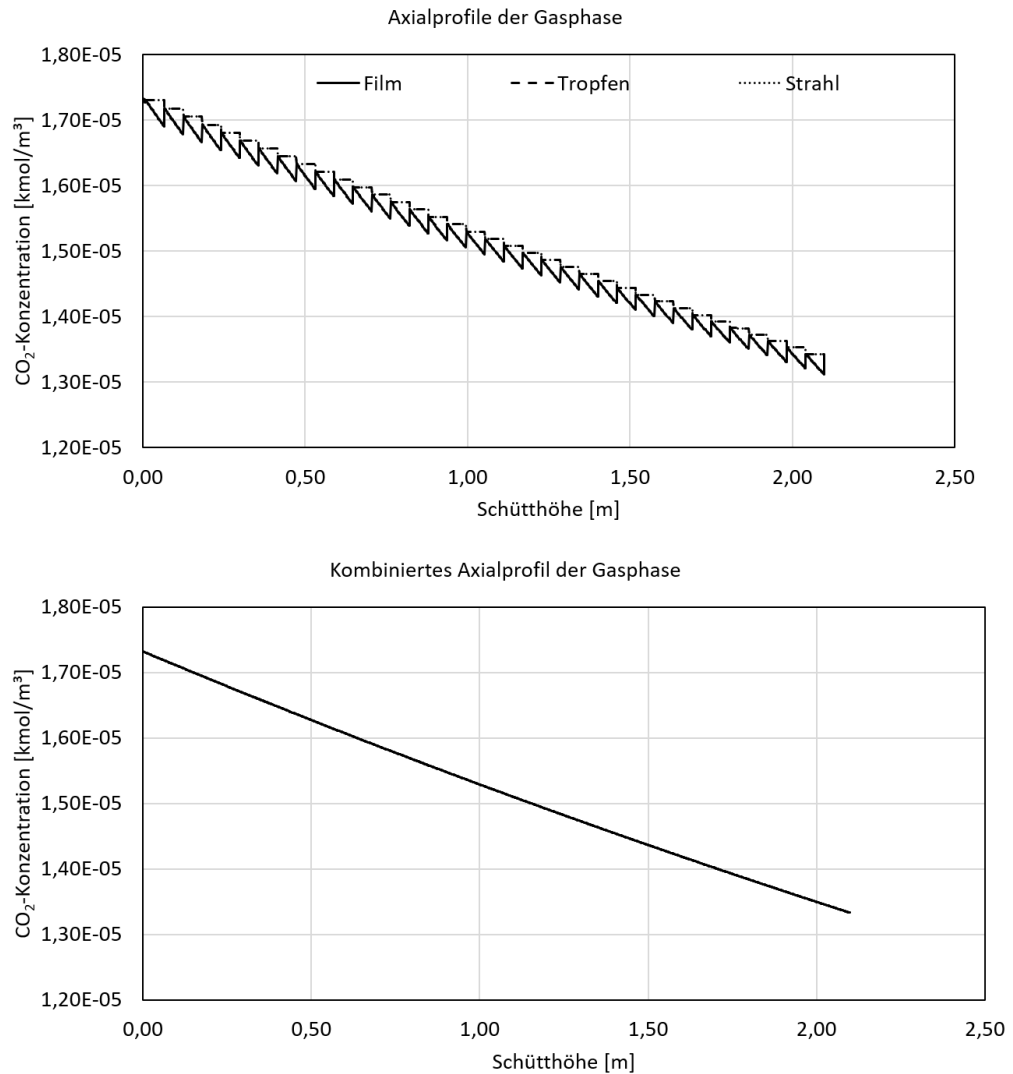


Abbildung 6.4: Axiale CO₂-Konzentrationsprofile der Gasphase: Film-, Strahl- und Tropfenkanäle (oben) und das kombinierte Profil (unten)

An einem Tropfen-/Strahlmischungspunkt werden die flüssigen Ströme aller drei Kanaltypen miteinander vermischt und die Konzentrationen nehmen den gleichen Wert an. Diese Konzentrationswerte an den Tropfen-/Strahlmischungspunkten sind in Abbildung 6.3 durch Kreuze markiert. Da die CO₂-Konzentrationen in den Tropfen und Strahlen höher sind als in den Filmen, liegen die resultierenden Konzentrationen zwischen den Konzentrationen der einzelnen Kanaltypen. Die berechneten Werte dienen als konstante Eintrittswerte für das folgende

Mischungsintervall. Im ersten Diskret dieses Intervalls wird der phasenübergreifende Stofftransport wiederaufgenommen und, wie bereits für den Kolonnenkopf beschrieben, tritt ein Peak in den Tropfen- und Strahlkanälen auf. Der Grund für den Peak ist wiederum die erhöhte Bulkkonzentration, die durch die Vermischung entstanden ist und in den folgenden Diskreten durch die Reaktion abgebaut wird. Dies gilt auch für die, dieses Mal ebenfalls durch die Vermischung erhöhte, CO_2 -Konzentration in den Flüssigkeitsfilmen. Der CO_2 -Überschuss im Bulk aller drei flüssigen Phasen wird abgebaut und die Profile nähern sich wieder ihren ursprünglichen Verläufen an.

Das kombinierte Gesamtkolonnenprofil der CO_2 -Konzentration, welches in der unteren Abbildung 6.3 gezeigt ist, ist von eher illustrativem Charakter. Es kann nicht experimentell ermittelt werden, da in Messungen der CO_2 -Gehalt über die Karbonatkonzentration ermittelt wird. An dieser Stelle wird das kombinierte CO_2 -Profil dargestellt, welches hauptsächlich durch die Form des Filmkonzentrationsprofils bestimmt ist. Zu erkennen sind die Gas- und Tropfen-/Strahlmischungspunkte als Peaks und die anschließende Abnahme der Konzentration als Folge der Reaktion.

Die Axialprofile der CO_2 -Gaskonzentration in Abbildung 6.4 ähneln denen der korrespondierenden flüssigen Phase. So zeigt das CO_2 -Gasphasenprofil in den Filmkanälen eine Sägezahnform und die Profile in den Tropfen- bzw. Strahlkanälen ein Stufenprofil. Die Positionen der Peaks bzw. Sprünge in den Profilen entsprechen wieder den Positionen der Gasmischungsstellen. Wie oben bereits erwähnt, werden die Konzentrationswerte an den Mischungsstellen durch gewichtete Mittlung der Konzentrationen aller drei Kanaltypen berechnet. Dadurch wird die Konzentration in den Filmkanälen erhöht und in den andern Kanaltypen verringert. Zwischen den Mischungspunkten nimmt die CO_2 -Konzentration in der Gasphase der Filmkanäle deutlich ab, während sie in den anderen beiden Kanaltypen annähernd konstant verläuft. Die Abnahme der CO_2 -Konzentration über die Kolonnenhöhe ist somit hauptsächlich dem Stofftransport in den Filmkanälen geschuldet. Die hohe Fallgeschwindigkeit und die damit verbundene kurze Verweilzeit wirkt sich wahrscheinlich nachteilig auf die Trennleistung der Tropfen- und Strahlkanäle aus.

6.3 Zusammenfassung

Von der ENVIMAC Engineering GmbH wurde die Absorption von CO_2 aus Luft in wässrige Natronlauge experimentell untersucht. Dabei wurden 50 mm Pall-Ringe und ENVIPAC 2 als Testfüllkörper verwendet. Während der Experimente wurden die Gas- und Flüssigkeitsbelastungen variiert. In den Simulationen ist der Einfluss der Gas und Tropfen-/Strahlmischungspunkte in den axialen Flüssigkonzentrationsprofilen der Film- Strahl- und Tropfenkanäle durch sprunghafte Konzentrationsänderungen gut zu sehen. Die Gaskonzentrationsprofile bleiben von den Mischungspunkten der flüssigen Phase aber unberührt. Es konnte gezeigt werden, dass sich die axialen Konzentrationsprofile der Filmkanäle signifikant von denen der Tropfen- und Strahlkanäle unterscheidet. Während die Tropfen- und Strahlkanäle zwischen den Mischungspunkten Konzentrationsplateaus in beiden Phasen aufweisen, ist der Abfall der CO_2 -Konzentration mit zunehmender Kolonnenhöhe in den Filmkanälen stark ausgeprägt. Das zeigt, dass die Filmkanäle den größten Beitrag zur Absorption leisten.

7. Modellvalidierung

Wie in Abschnitt 4.7 erwähnt kommt das Modell, mangels umfassender Quantifizierung der Fluidodynamik, nicht ohne Anpassungsparameter aus. Diese Anpassungen umfassen das Verhältnis von Strahl- und Tropfenströmungsanteilen und die Abhängigkeit des Tropfen-Hold-ups von der Gasgeschwindigkeit. Zur Bestimmung des Verhältnisses von Strahl- und Tropfenströmungsanteilen wurde sowohl für den Pall-Ring als auch für den ENVIPAC 2 der Korrekturfaktor B (vgl. Gleichung 4.54) so angepasst, dass eine möglichst gute Übereinstimmung zwischen Experiment und Simulation erreicht werden konnte. Für den ENVIPAC 2 ergaben Strahl- und Tropfenanteile von:

$$f_S = 0,5 \cdot f_T^{exp}, \quad f_T = 0,5 \cdot f_T^{exp} \quad \text{mit} \quad B = 0,5 \quad (7.1)$$

und für den Pall-Ring Anteile von:

$$f_S = 0,7 \cdot f_T^{exp}, \quad f_T = 0,3 \cdot f_T^{exp} \quad \text{mit} \quad B = 0,7 \quad (7.2)$$

gute Übereinstimmungen.

Zur Beschreibung der Abhängigkeit des Tropfen-Hold-ups von der Gasgeschwindigkeit wurde angenommen, dass der Hold-up durch die Verlangsamung der fallenden Tropfen steigt und damit linear von der Gasbelastung abhängt. Da im Rahmen dieser Arbeit nur für den ENVIPAC 2 Experimente mit variabler Gasbelastung durchgeführt wurden (siehe Abschnitt 6.1), wurde nur für diesen Füllkörper eine Abhängigkeit des Tropfen-Hold-ups vom Gasvolumenstrom implementiert:

$$f_T^{exp}(u_{ls}, \dot{q}_g) = f_T^{exp}(u_{ls}) + 70,30 \dot{q}_g - 42,88 \cdot 10^{-3} \quad (7.3)$$

Mit diesem Zusammenhang zwischen Tropfen-Hold-up und Gasbelastung lässt sich eine gute Übereinstimmung zwischen Experiment und Simulation erzielen.

Die aus den Experimenten und Simulationen gewonnenen Absorptionsraten sind in Abbildung 7.1 gegenübergestellt.

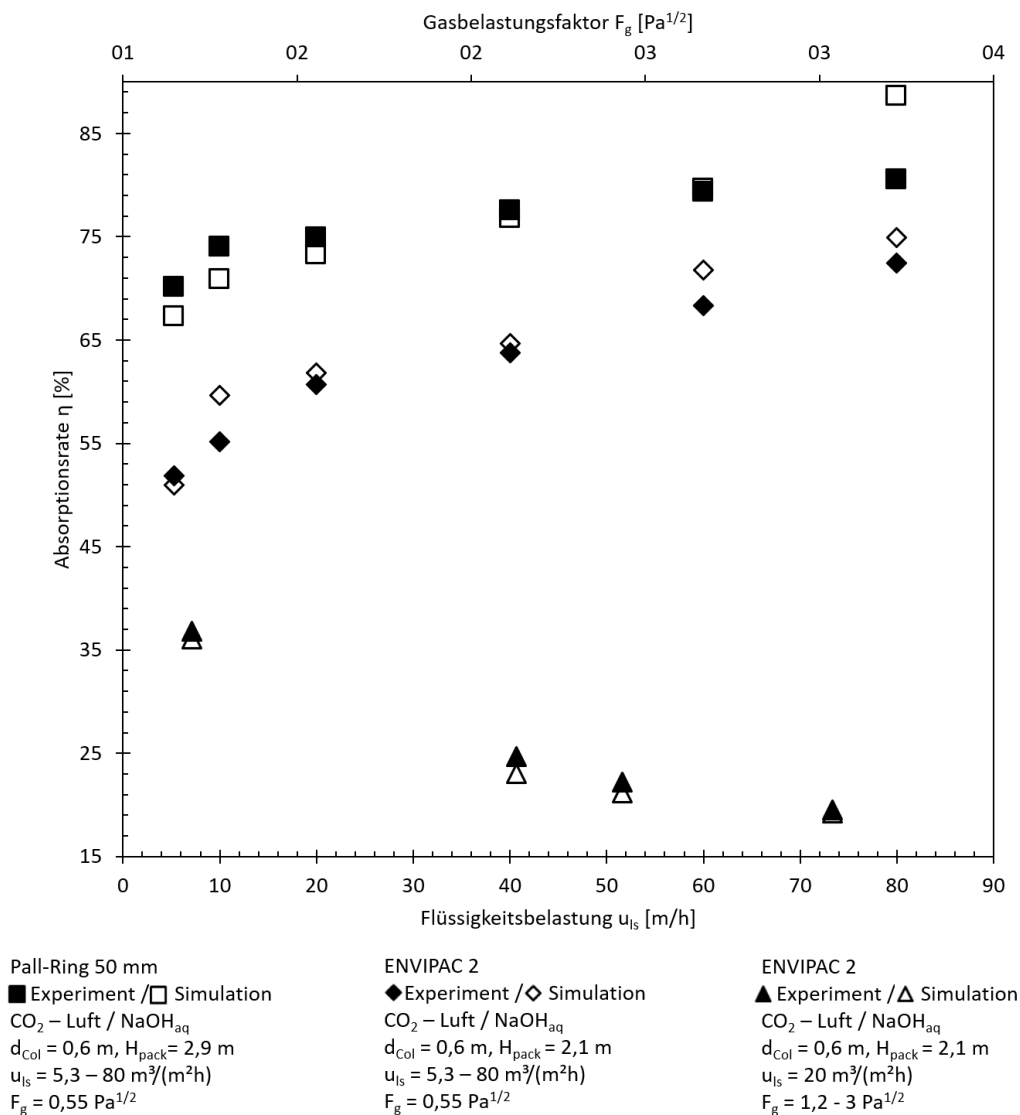


Abbildung 7.1: Simulierte und gemessene Absorptionsraten

Die Absorptionsraten, welche unter variierender Flüssigkeitsbelastung be-

stimmt wurden, sind im Diagramm mit Quadraten und Rauten gekennzeichnet und beziehen sich auf die untere Abszisse. Die mit Dreiecken gekennzeichneten Werte wurden unter variierender Gasbelastung erhalten und beziehen sich auf die obere Abszisse. Wie Abbildung 7.1 zu entnehmen ist, folgen die Ergebnisse der Simulationen demselben Verlauf wie die experimentell ermittelten. Für beide untersuchten Füllkörpertypen steigt die Absorptionsrate mit steigender Flüssigkeitsbelastung. Die Absorptionsraten aus den Pall-Ring-Versuchen liegen sowohl bei den Experimenten als auch den Simulationen über den für den ENVIPAC 2 gemessenen Werten. Mit steigender Gasbelastung sinken die Absorptionsraten sowohl im Experiment als auch in der Simulation. Ein Vergleich der Trennleistung beider Füllkörper ist mit den hier gegebenen Daten allerdings nicht durchzuführen, da die Schütthöhe in den ENVIPAC 2-Versuchen signifikant niedriger war als in den Pall-Ring-Versuchen. Für die Modellvalidierung sind die Werte allerdings vollkommen ausreichend. Das Modell ist in der Lage die Reaktivabsorption von CO_2 in wässrige Natronlauge in den meisten Fällen mit Abweichungen der Absorptionsraten von weniger als 10 % zu beschreiben. Die größte Abweichung ist für den Versuch Nr. 6 (vgl. Tabelle 6.1) mit 10,06 % zu beobachten.

Insgesamt zeigen die Ergebnisse, dass das Modell fähig ist den Stofftransport in Füllkörperschüttungen mit hoher Genauigkeit abzubilden. Hervorzuheben ist insbesondere die Anwendbarkeit auf Schüttungen mit Füllkörpern unterschiedlicher Generationen, die bei vielen semiempirischen Stofftransportmodellen nicht gegeben ist (vgl. Abschnitt 2.2). Weiterhin zeigt das Modell eine hohe Güte über einen weiten Bereich der Betriebsbedingungen.

8. Parameterstudie

Das validierte Modell wurde genutzt, um anhand einer Parameterstudie den Einfluss der Füllkörpergeometrie und Strömungsformen auf das Trennverhalten zu untersuchen. Mithilfe dieser „virtuellen Experimente“ sollte ein mögliches Optimierungspotential im Hinblick auf die Trennleistung durch konstruktive Maßnahmen aufgedeckt werden. Dazu wurden drei verschiedene Fälle betrachtet, die unterschiedliche Betriebsbedingungen aufweisen. Als Referenz wurden die Validierungssimulationen der Versuche Nr. 12 mit einer hohen Flüssigkeits- und niedrigen Gasbelastung, Nr. 13 mit einer mittleren Flüssigkeits- und Gasbelastung und Nr. 16 mit einer mittleren Flüssigkeits- und hohen Gasbelastung herangezogen. In der Simulationsstudie wurden die Geometrieparameter d_h , z_F , z_g , $z_{S/T}$ und der Anteil des Tropfen-/Strahl-Hold-ups am Gesamt-Hold-up variiert. Die Betriebsbedingungen und Parameterwerte der Referenzsimulationen für die drei untersuchten Fälle sind in Tabelle 8.1 aufgelistet. Es wurde eine zweistufige Studie durchgeführt, bei der in der ersten Stufe alle Parameterwerte jeweils verdoppelt und halbiert wurden. Die resultierenden Absorptionsraten wurden zu den Referenzwerten ins Verhältnis gesetzt. In der zweiten Stufe wurden weitere Simulationen durchgeführt, in denen ein Parameterwert, der zu einer Steigerung der Absorptionsrate führte, konstant gehalten wurde und alle anderen Parameter erneut variiert wurden. Dadurch sollten mögliche komplementäre Parameterkombinationen identifiziert werden, die sich in der ersten Stufe nicht ermitteln lassen.

Tabelle 8.1: Betriebsbedingungen und Geometrieparameter der Referenzsimulationen

	<i>Fall I</i>	<i>Fall II</i>	<i>Fall III</i>
H_{pack} [m]	2,1		
d_{Col} [m]	0,6		
System	CO ₂ - Luft / NaOH _{aq}		
u_{ls} [m ³ /(m ² h)]	80	20	20
F_g [Pa ^{1/2}]	0,55	1,2	3
Strahl-/Tropfenanteil am Gesamt-Hold-up [%]	11,3	16,6	31,4
d_h [cm]	3,9		
z_F [cm]	1,52		
$z_{S/T}$ [cm]	17,5		
z_g [cm]	5,8		
Absorptionsrate (simuliert) [%]	74,94	36,06	19,2
Absorptionsrate (experimentell) [%]	72,47	36,89	19,62

8.1 Erste Stufe

Die Ergebnisse der Parameterstudie sind in dem Balkendiagramm in Abbildung 8.1 gezeigt. Die erhaltenen Absorptionsraten sind bezogen auf die Referenzwerte dargestellt (siehe Tabelle 8.1), die 100 % entsprechen. Das bedeutet, dass die Referenzabsorptionsrate der *Fall I*-Reihe (schwarze Balken) 74,94 % entspricht, die Referenzabsorptionsrate der *Fall II*-Reihe (vertikal gestreifte Balken) 36,06 % und die der *Fall III*-Reihe (diagonal gestreifte Balken) 19,2 %. Das Diagramm zeigt also die relative Abweichung einer Simulation mit variiertem Parameter zur Referenzabsorptionsrate. Damit sind die Simulationsreihen untereinander qualitativ vergleichbar.

Wie aus Abbildung 8.1 ersichtlich ist, folgen alle Simulationsreihen demselben Trend. Die Absorptionsrate sinkt bei einer Verdopplung des Strahl-/Tropfen-Hold-ups und steigt bei seiner Halbierung. Im Modell resultiert ein verringerter Strahl-/Tropfen-Hold-up in einem erhöhten Film-Hold-up, da der Flüssigkeits-

durchsatz der Kolonne konstant bleibt. Daher scheint ein erhöhter Film-Hold-up für das betrachtete System günstig zu sein. Die Variation des hydraulischen Durchmessers zeigt, dass ein kleinerer Wert die Absorptionsleistung erhöht, wogegen ein größerer Wert die Absorptionsleistung verringert.

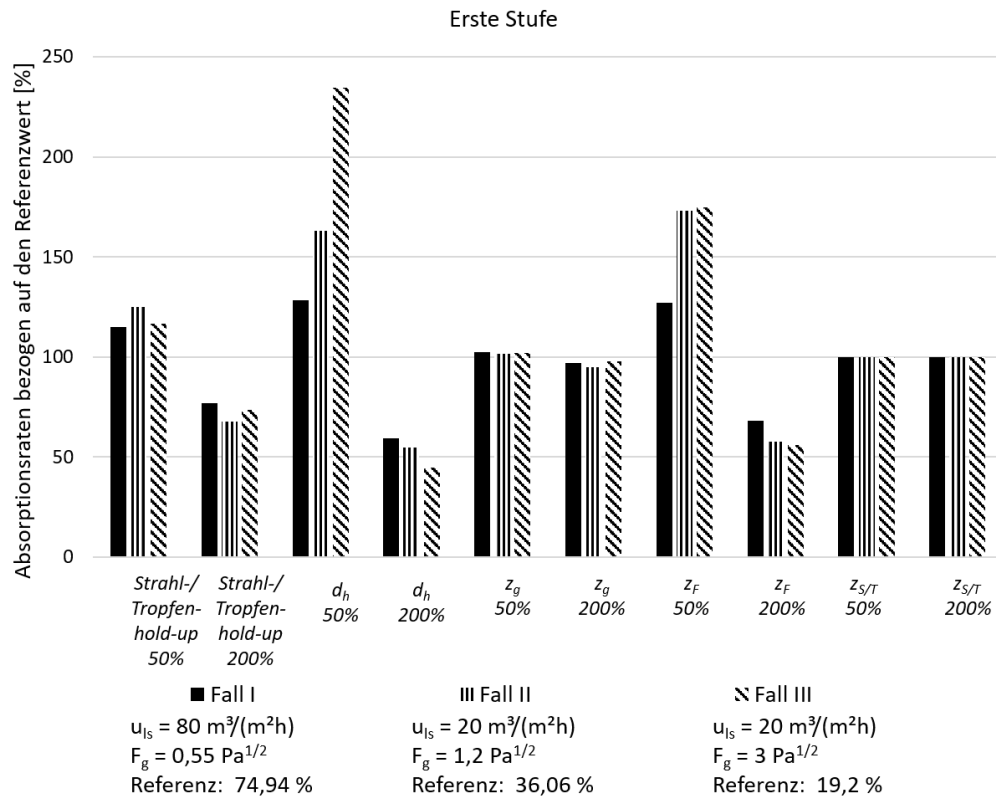


Abbildung 8.1: Relative Abweichungen der Absorptionsraten mit variierten Geometrieparametern und Hold-up-Anteilen zum Referenzwert für die drei untersuchten Fälle

Die Variation der vermischungsfreien Weglängen entspricht im Wesentlichen einer Variation der Vermischungshäufigkeit. Eine häufigere Vermischung der Gasströmung erhöht die Absorptionsraten leicht, während eine weniger häufige Vermischung die Absorptionsraten senkt. Der Abfall fällt zwar stärker aus, die Auswirkungen beider Veränderungen sind aber vernachlässigbar. Diese Beobachtung kann eine Folge der Turbulenz in der Gasphase sein, die den radialen Stofftransport begünstigt und so den Einfluss der Mischungsstellen überwiegt.

Anders stellt sich der Einfluss der vermischungsfreien Weglänge der Filmströ-

mung dar. Obwohl das betrachtete System ein typisches Beispiel für ein System mit vernachlässigbarem flüssigseitigem Stofftransportwiderstand ist (Hoffmann et al., 2007), wird die Trennleistung stark durch die vermischungsfreie Weglänge der Filmströmung beeinflusst. Eine häufigere Vermischung der Filmströmung führt zu einer deutlichen Erhöhung der Absorptionsrate und eine weniger häufige zu einer niedrigeren Abscheideleistung. Um diesen Effekt zu verstehen, müssen zwei Aspekte berücksichtigt werden. Erstens wird die Reaktion in der flüssigen Phase als eine kinetisch kontrollierte Reaktion modelliert. Daher bildet sich ein CO_2 -Profil in der flüssigen Phase in der Nähe der Grenzfläche aus. Dies führt zu einem gewissen flüssigkeitsseitigen Stofftransportwiderstand. Zweitens wird in den Kanälen der Stofftransport in der flüssigen Phase in radialer Richtung nur durch Diffusion bestimmt, die ein langsamer Mechanismus ist. Die Beschleunigung des radialen Stofftransfers durch Vermischung an den Mischungspunkten verhindert eine Anreicherung von CO_2 in der Nähe der Grenzfläche. Aus diesen Gründen prognostiziert das Modell steigende Absorptionsraten durch zusätzliche Vermischung, selbst für Systeme mit einer schnellen Reaktion.

Im Falle der Tropfen- und Strahlströmung zeigt eine Veränderung der vermischungsfreien Weglängen keinen Einfluss auf die Trennleistung. Anscheinend haben Strahl- und Tropfenströmung nur einen kleinen Anteil an der Trennleistung, wie auch die Variation der Hold-up-Anteile vermuten lässt. Wie bereits in Abschnitt 6.2 erwähnt, kann der eher geringe Einfluss die Folge der im Vergleich zur Filmströmung geringen Verweilzeit der Tropfen- und Strahlströmung sein.

Im Allgemeinen kann festgestellt werden, dass von Parameterwerten, die zu einer Steigerung der Absorptionsrate führen, die *Fall II*- und *Fall III*-Reihen stärker profitieren als die *Fall I*-Reihe. Dies kann mit den niedrigeren Referenzabsorptionsraten der *Fall II*- und *Fall III*-Reihen begründet werden. Die CO_2 -Austrittskonzentrationen dieser Referenzfälle sind deutlich höher als im *Fall I*. Damit ist die Trennleistung vergleichsweise niedrig und das Verbesserungspotential deutlich höher.

8.2 Zweite Stufe

In der zweiten Stufe der Parameterstudie wurden zwei Untersuchungen durchgeführt. Zum einen wurde der halbierte hydraulische Durchmesser konstant gehalten und zum anderen die halbierte vermischungsfreie Weglänge. In beiden Fällen wurden alle übrigen Parameter variiert, um komplementäre Parameterkombinationen aufdecken zu können. Auf eine weitere Parameterstudie mit einem konstanten halbierten Tropfen-/Strahl-Hold-up wurde verzichtet, da sich aus den Ergebnissen keine Empfehlungen zur Geometrie konstruktion ableiten lassen.

Für die beiden neuen Simulationsreihen der zweiten Stufe wurden die Absorptionsraten, welche in der ersten Stufe für einen halbierten hydraulischen Durchmesser bzw. vermischungsfreie Weglänge erhalten wurden, als neue Referenzwerte gesetzt. Die Zahlenwerte sind in Tabelle 8.2 gegeben. Wie zuvor sind die

Tabelle 8.2: Neue Referenzabsorptionsraten für die zweite Stufe der Parameterstudie

	<i>Fall I</i>	<i>Fall II</i>	<i>Fall III</i>
$d_h = 1,95 \text{ cm}$	92,25 %	58,8 %	44,99 %
$z_F = 0,76 \text{ cm}$	91,19 %	62,44 %	33,52 %

Ergebnisse in Balkendiagrammen dargestellt. Die Ergebnisse für den Fall eines konstanten halbierten hydraulischen Durchmessers sind in Abbildung 8.2 gezeigt und die für den Fall der halbierten vermischungsfreien Weglänge der Filmströmung in Abbildung 8.3.

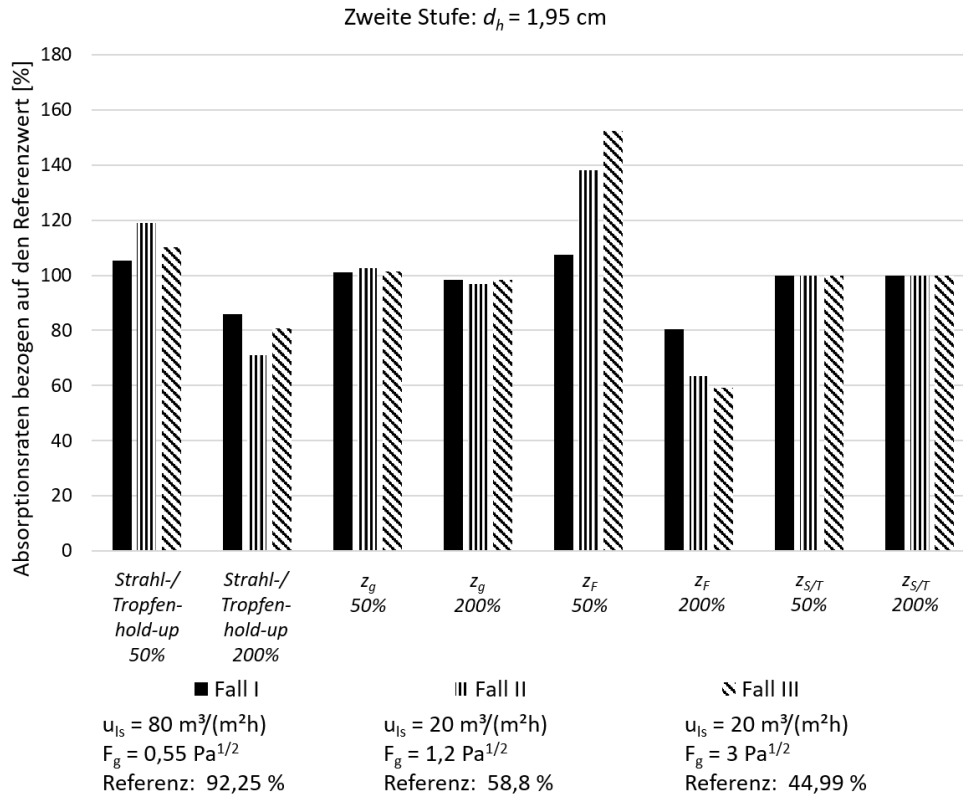


Abbildung 8.2: Relative Abweichungen der Absorptionsraten mit variierten Geometrieparametern und Hold-up-Anteilen zum Referenzwert für die drei untersuchten Fälle mit halbiertem hydraulischen Durchmesser

Die Ergebnisse der Parameterstudie für einen konstanten halbierten hydraulischen Durchmesser in Abbildung 8.2 zeigen ein ähnliches Verhalten wie die Ergebnisse der ersten Stufe. Zusätzliche komplementäre Parameterkombinationen konnten nicht identifiziert werden. Erneut führt eine Halbierung der vermischungsfreien Weglänge der Filmströmung und des Tropfen-/Strahl-Hold-ups zu einer verbesserten Absorptionsleistung. Eine Veränderung der vermischungsfreien Weglänge der Tropfen-/Strahl- bzw. Gasströmung führt zu keiner bzw. keiner signifikanten Veränderung der Absorptionsrate. Insgesamt fällt der relative Zuwachs der Absorptionsraten nun deutlich geringer aus als noch in der ersten Stufe. Das liegt daran, dass das Verbesserungspotential durch die nun höheren Referenzabsorptionsraten geringer ausfällt. Die höchste Absorptionsrate kann in allen drei Fällen durch eine Kombination aus halbiertem hydraulischen Durchmesser und

halbierter vermischungsfreier Weglänge der Filmströmung erzielt werden. Für die *Fall I*-Reihe wird eine Absorptionsrate von 99,11 % erreicht, für die *Fall II*-Reihe eine von 81,23 % und für die *Fall III*-Reihe eine von 68,59 %.

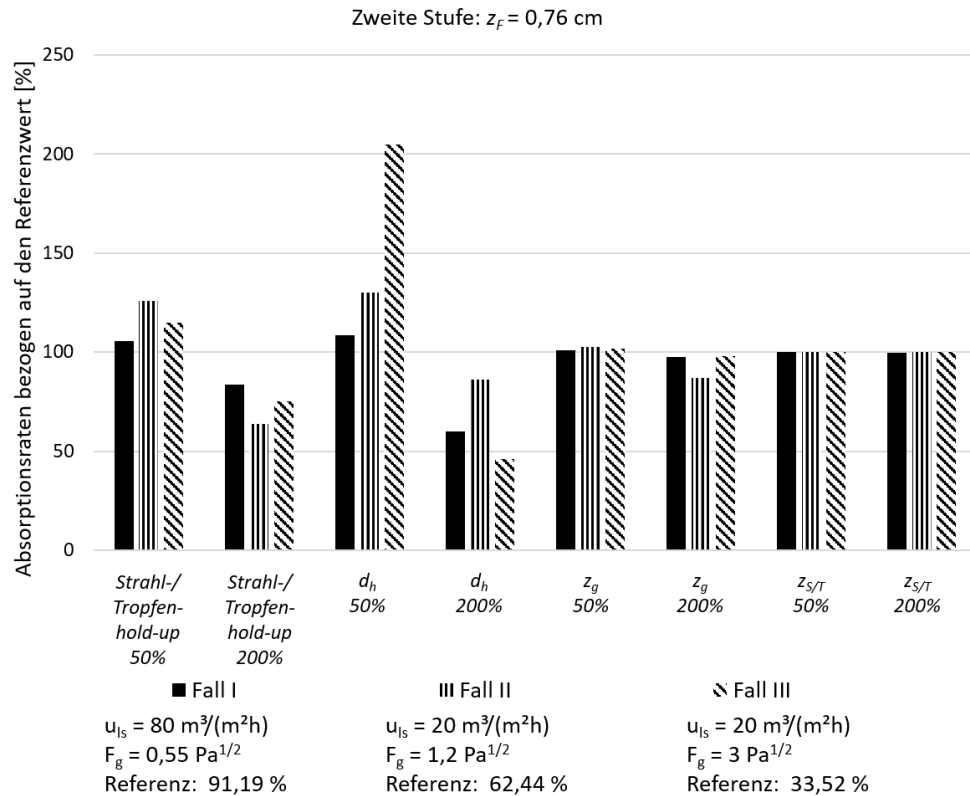


Abbildung 8.3: Relative Abweichungen der Absorptionsraten mit variierten Geometrieparametern und Hold-up-Anteilen zum Referenzwert für die drei untersuchten Fälle mit halbiert vermischungsfreier Weglänge der Filmströmung

Die Ergebnisse der zweiten Stufe für eine konstante halbierte vermischungsfreie Weglänge der Filmströmung (Abbildung 8.3) bestätigen die zuvor gemachten Beobachtungen. Wieder wurde keine unvorhergesehene komplementäre Parameterkombination entdeckt. Die Absorptionsraten steigen wieder mit kleinerem hydraulischen Durchmesser und sinkendem Tropfen-/Strahl-Hold-up. Die Abnahme der Absorptionsleistung der *Fall II*-Reihe für eine kürzere vermischungsfreie Weglänge der Gasströmung ist zwar ausgeprägter als zuvor, aber weiterhin eher vernachlässigbar. Wiederum erreicht die Parameterkombination halbiert

hydraulischer Durchmesser und halbierte vermischungsfreie Weglänge der Filmströmung die höchsten Absorptionsraten für alle drei Fälle. Da dies die gleiche Kombination ist wie weiter oben erwähnt, sind auch die erhaltenen Absorptionsraten gleich.

8.3 Schlussfolgerungen

Natürlich ist es in der Realität nahezu unmöglich einzelne Parameter zu verändern ohne gleichzeitig andere zu beeinflussen, wie es in den Simulationen geschehen ist. Außerdem führt eine Änderung der Füllkörpergeometrie in der Realität sicherlich zu einer veränderten Kolonnenhydraulik (Druckverlust, Hold-up, usw.), die in den Simulationen nicht erfasst werden konnte. Dennoch ergeben sich aus den durchgeführten „virtuellen Experimenten“ konstruktive Maßnahmen für die Entwicklung von Füllkörpergeometrien. So zeigen die Ergebnisse, dass für das untersuchte System vor allem kleine hydraulischer Durchmesser und kurze vermischungsfreie Weglängen der Filmströmung die Absorptionsleistung signifikant verbessern.

Die Verkleinerung des hydraulischen Durchmessers bedeutet in der Regel eine Erhöhung der spezifischen Oberfläche der Schüttung. Diese Erhöhung kann einerseits durch Verkleinerung der Füllkörper und der damit einhergehenden höheren Schüttdichte erreicht werden, andererseits durch Vergrößerung der Füllkörperoberfläche bei gleichbleibender Größe. Diese Erkenntnis ist eher trivial. Eine hohe Schüttdichte durch kleinere Füllkörper zu erreichen ist in den meisten Fällen ohnehin möglich, da Füllkörper in verschiedenen Größen erhältlich sind. Eine starke Verkleinerung des hydraulischen Durchmessers ist aber in vielen Fällen unerwünscht. Kleine hydraulische Durchmesser gehen mit einem massivem Anstieg des gasseitigen Druckverlustes einher, der durch eine erhöhte Verdichterleistung überwunden werden muss. Die daraus entstehenden Betriebskosten übersteigen häufig das Einsparpotential, welches sich aus kleineren und leistungsfähigeren Kolonnen ergibt.

Eine Verkürzung der vermischungsfreien Weglänge der Filmströmung entspricht im Wesentlichen einer häufigeren Durchmischung. Diese ist die Folge von Störungen der Strömung durch Umlenkungen. Konstruktiv lässt sich die Zahl der

Strömungsstörungen durch mehr Verzweigungs- und Kreuzungspunkte, Kannten und Abtropfstellen erhöhen. Dies ist bspw. möglich, indem bei gleichbleibender Füllkörperoberfläche mehr und kleinere Wanddurchbrüche gemacht werden.

Eine Kombination beider Maßnahmen ist aber auch möglich. Die Zweige von Gitterfüllkörpern oder geschlossene Oberfläche könnten bspw. in Zickzackform gefertigt werden, ähnlich der Faltblattgeometrie strukturierter Packungen. Diese Form erhöht die Anzahl der Umlenkungen und vergrößert gleichzeitig die Füllkörperoberfläche. Der hydraulische Durchmesser dürfte dabei aber nicht in dem Maße verringert werden, wie es bei der Verwendung kleinerer Füllkörper der Fall wäre.

Des Weiteren wirkt sich im hier betrachteten Fall ein möglichst hoher Film-Hold-up positiv auf die Trennleistung aus. Das Ausbilden von Filmen sollte daher wenn möglich konstruktiv begünstigt werden. Allerdings lassen sich die Anteile der Strömungsformen auf Basis der Füllkörpergeometrie nur schwer vorhersagen.

9. Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Arbeit wurde ein neuer Ansatz zur Modellierung von Absorptionsprozessen in Füllkörperschüttungen vorgestellt. Der Ansatz basiert auf dem Konzept der hydrodynamischen Analogien, bei der die komplexe Fluidodynamik in der realen Schüttung durch vereinfachte Strömungsformen in packungsspezifischen Geometrien abgebildet wird. Die Füllkörperschüttung wird als ein Bündel zylindrischer Kanäle mit dem hydraulischen Durchmesser der Schüttung modelliert.

In der Schüttung herrschen im Wesentlichen drei Strömungsformen vor, nämlich Film-, Strahl- und Tropfenströmung. Die Filmströmung wird als an den Kanalinnenwänden herabströmend modelliert, während Strahlen und Tropfen durch die Kanalmitte fallen. Die Gasphase wird im Gegenstrom geführt. Die Geschwindigkeitsprofile von Gas-, Film- und Strahlströmung werden mittels der Navier-Stokes-Gleichung bestimmt. Die Tropfenströmung wird als Strahl modelliert, der die gleiche Oberfläche wie die Tropfenkette aufweist. Während die Flüssigkeitsströmung als stets laminar angenommen wird, kann die Gasströmung je nach Anwendungsfall laminar oder turbulent sein.

Die Umlenkung der Flüssigkeits- und Gasströmung in der realen Schüttung sowie die Bildung und Verschmelzung von Filmen, Tropfen und Strahlen wird im Modell mithilfe von Mischungspunkten reproduziert. Der Abstand zwischen den Mischungspunkten, die vermischungsfreien Weglängen, werden anhand der tatsächlichen Packungsgeometrie bestimmt. An den Mischungspunkten werden die Konzentrationen und Temperaturen in den Phasen bestimmt, indem die integralen Mittelwerte der Größen für jede Strömungsform berechnet und anschließend entsprechend der Anzahl der Film-, Strahl- und Tropfenkanäle gewichtet werden.

Da die Geschwindigkeitsprofile, die vereinfachte Geometrie und die Position der Phasengrenzfläche vom Modell erfasst werden, können zur Berechnung des

Wärme- und Stofftransports rigorose Erhaltungsgleichungen herangezogen werden. Die Gas- und Flüssigphase sind durch konjugierte Randbedingungen an der Phasengrenzfläche gekoppelt, nämlich die Kontinuität der Flüsse über die Phasengrenzfläche, der Geschwindigkeiten und der Schubspannungen sowie das thermodynamische Gleichgewicht.

Das Modell wurde gegen experimentelle Daten der reaktiven CO₂-Absorption in wässrige NaOH-Lösung validiert. Als Testfüllkörper wurden 50 mm Pall-Ringe und ENVIPAC 2 untersucht. In Experiment und Simulation wurden die Trennleistung für variierende Gas- und Flüssigkeitsbelastungen ermittelt. Das Modell zeigte eine gute Übereinstimmung mit den experimentellen Daten. Die Abweichungen zwischen den gemessenen und simulierten Absorptionsraten lagen bis auf einen Fall unter 10 %.

Ein weiterer Bestandteil dieser Arbeit war die Ermittlung des Einflusses von Geometrieparametern und Strömungsformen auf die Trennleistung von Absorptionsprozessen, um so die Entwicklung neuer Füllkörpergeometrien zu unterstützen. Dazu wurden „virtuelle Experimente“ in Form einer zweistufigen Parameterstudie durchgeführt. Bei dieser Analyse wurden die vermischungsfreien Weglängen, der hydraulische Durchmesser der Schüttung und die Hold-up-Anteile der Strahl- und Tropfenströmung variiert. Betrachtet wurden dabei jeweils drei verschiedene Betriebsbedingungen. Dabei wurde festgestellt, dass ein kleinerer hydraulischer Durchmesser, eine kürzere vermischungsfreie Weglänge der Filmströmung und ein kleinerer Strahl- und Tropfen-Hold-up, der zu einem höheren Film-Hold-up führt, zu steigenden Absorptionsraten führen. Bei der Variation der vermischungsfreien Weglänge der Strahl-/Tropfen- oder Gasströmung konnte kein bzw. nur ein schwacher Einfluss auf die Absorptionsrate beobachtet werden.

In einem zweiten Schritt der Parameterstudie wurde einerseits der halbierte hydraulische Durchmesser und andererseits die halbierte vermischungsfreie Weglänge der Filmströmung konstant gehalten, während alle anderen Parameter erneut variiert wurden. Die höchsten Absorptionsraten wurden durch eine Kombination eines halbierten hydraulischen Durchmessers und einer halbierten vermischungsfreien Weglänge der Filmströmung erzielt. Das bedeutet, dass eine Füllkörpergeometrie mit einer großen spezifischen Oberfläche, die einem kleinen hydraulischen Durchmesser entspricht, und mit einer hohen Anzahl von Verzweigungen, Kanten

oder Kreuzungspunkten, die die Filmströmung umlenken, für den Stoffaustausch günstig ist. Bei der Entwicklung neuer Geometrien sollte nach Möglichkeit der Erzeugung von Filmen der Vorzug gegenüber Tropfen und Strahlen gegeben werden.

In folgenden Arbeiten sollte das entwickelte Modell an weiteren Füllkörpertypen und Stoffsystemen validiert werden. Hier sind explizit Destillationssysteme und Systeme mit einem flüssigseitig dominierenden Stofftransportwiderstand zu nennen. Des Weiteren kann, wie die Ergebnisse der Parameterstudie gezeigt haben, die HA-Modellierung in weiteren Studien bspw. zur Unterstützung der Entwicklung und der Optimierung von strukturierten Packungen eingesetzt werden.

A. Anhang

A.1 Stoffdaten und Reaktionskinetik

Die Berechnung der Stoffdaten und der Reaktionskinetik erfolgt nach verschiedenen Modellen, die der Literatur entnommen sind und direkt in den Programmcode integriert wurden. Die einzelnen Modelle sind im Folgenden aufgeführt.

A.1.1 Dichte

Die Dichte der Gasphase kann bei den in dieser Arbeit betrachteten Betriebsbedingungen durch die ideale Gasgleichung berechnet werden.

$$\rho_g = \frac{P\bar{M}}{R_{id}T} \quad (\text{A.1})$$

mit der mittleren Molmasse:

$$\bar{M} = \sum_{i=1}^{N_k} y_i M_i \quad (\text{A.2})$$

Die Dichte der NaOH-Lösung wird nach Gmelin et al. (1953) mithilfe des NaOH-Massenanteils w_{NaOH} berechnet:

$$\rho_l = 1072,2 \cdot w_{NaOH} - 0,41 \cdot T + 1122 \quad (\text{A.3})$$

A.1.2 Diffusionskoeffizient

Die Berechnung des effektiven Diffusionskoeffizienten D_{eff} der Spezies i erfolgt nach dem Ansatz von Wilke für beide Phasen (Taylor und Krishna, 1993):

$$D_{eff,i,l} = \frac{(1 - x_i)}{\sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^{N_k} \frac{x_j}{D_{ij,l}}} \quad \text{bzw.} \quad D_{eff,i,g} = \frac{(1 - y_i)}{\sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^{N_k} \frac{y_j}{D_{ij,g}}} \quad (\text{A.4})$$

Die binären Diffusionskoeffizienten der Gasphase $D_{ij,g}$ lassen sich mit dem Modell von Fuller et al. (1966) berechnen:

$$D_{ij,g} = \frac{0,0143 \cdot T^{1,75}}{P \sqrt{M_{ij}} (\chi_i^{1/3} + \chi_j^{1/3})^2} \quad (\text{A.5})$$

mit dem Volumenparameter χ für jede Spezies und der binären Molmasse:

$$M_{ij} = \frac{2}{\frac{1}{M_i} + \frac{1}{M_j}} \quad (\text{A.6})$$

Für den binären Diffusionskoeffizienten der flüssigen Phase muss aufgrund der Anwesenheit von Ionen eine Fallunterscheidung durchgeführt werden. Sind beide Spezies nicht-ionisch, gilt (Taylor und Krishna, 1993):

$$D_{ij,l} = D_{ij,l}^{\infty} \frac{1+x_j-x_i}{2} \cdot D_{ji,l}^{\infty} \frac{1+x_i-x_j}{2} \quad (\text{A.7})$$

Hier ist $D_{ij,l}^{\infty}$ der binäre Diffusionskoeffizient bei unendlicher Verdünnung nach Wilke und Chang (1955):

$$D_{ij,l}^{\infty} = 7,4 \cdot 10^{-15} \cdot \frac{(\phi_j M_j)^{1/2} T}{\mu_j v_i^{0,6}} \quad (\text{A.8})$$

mit dem Assoziationsfaktor des Lösungsmittels ϕ und dem molaren Volumen der verdünnten Komponente bei Siedebedingungen v_i .

Ist eine Spezies ionisch, dann wird der binäre Diffusionskoeffizient dem effektiven Diffusionskoeffizienten der ionischen Spezies i gleichgesetzt (Kenig et al., 2002). Der effektive Diffusionskoeffizient der ionischen Spezies wird nach

Horvath (1985) mit der Nernst-Hartley-Gleichung bestimmt:

$$D_{ij,l} = D_{eff,ion} = \frac{R_{id} \cdot T \cdot \lambda_{i,ion}}{|z_{i,ion}| F^2} \sum_{j=1}^{N_{mol}} x_j \quad (A.9)$$

Darin bezeichnet $\lambda_{i,ion}$ die Äquivalentleitfähigkeit des Ions, $z_{i,ion}$ die Ladung des Ions und F die Faraday-Konstante.

Sind beide Spezies ionisch, berechnet sich der binäre Diffusionskoeffizient aus dem Mittelwert der effektiven Diffusionskoeffizienten (Kenig et al., 2002)

$$D_{ij,l} = \frac{D_{eff,i,ion} + D_{eff,j,ion}}{2} \quad (A.10)$$

A.1.3 Oberflächenspannung

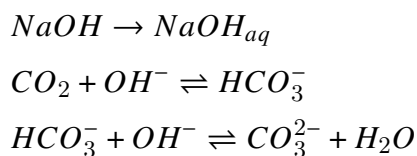
Die Oberflächenspannung wird mit der Gleichung von Feldkamp (1969) für wässrige NaOH-Lösungen berechnet:

$$\sigma = \sum_{i=1}^5 \left(\sum_{j=1}^5 a_{ij} (T - 273,15)^{j-1} \right) w_{NaOH}^{i-1} \cdot 10^{-3} \quad (A.11)$$

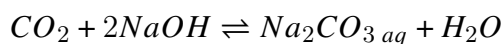
Hier ist w_{NaOH} der Massenanteil an NaOH.

A.1.4 Reaktionskinetik und -enthalpie

Die Reaktion von NaOH mit CO_2 erfolgt in der flüssigen Phase, in der NaOH vollständig dissoziiert vorliegt:



Die Bruttoreaktionsgleichung lautet:



Die Bildung des Hydrogencarbonats stellt den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt dar, dessen Reaktionsgeschwindigkeit S mit einem Ansatz zweiter Ordnung beschrieben werden kann:

$$S = k_{R,ion} C_{OH^-} \cdot C_{CO_2} \quad (A.12)$$

Die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante wird nach dem Arrhenius-Ansatz berechnet:

$$k_R = k_0 \exp\left(-\frac{E_A}{R_{id}T}\right) = 3,27869 \cdot 10^{13} \exp\left(-\frac{54971}{R_{id}T}\right) \quad (A.13)$$

und um einen Korrekturfaktor erweitert, um den Einfluss des Elektrolytsystems abzubilden (Kucka et al., 2002):

$$k_{R,ion} = k_R \exp(\beta_{CO_2} I) \quad (A.14)$$

mit der Ionenstärke I und:

$$\beta_{CO_2} = 2,83 \cdot 10^{-4} T^2 - 1,7367 \cdot 10^{-1} T + 26,809 \quad (A.15)$$

Die Reaktionsenthalpie wird mithilfe der stöchiometrischen Koeffizienten der an der Reaktion beteiligten Spezies ν_i und Standardbildungsenthalpien $\Delta H_{F,i}$ berechnet:

$$\Delta H_R = \sum_i \nu_i \Delta H_{F,i} \quad (A.16)$$

Die Standardbildungsenthalpien wurden der Literatur entnommen (Heintz, 2017).

A.1.5 Verdampfungsenthalpie

Die Verdampfungsenthalpie wird über eine Korrelation der Verdampfungsenthalpie polarer Medien (Halm und Stiel, 1967; Reid et al., 1987) und der Lösungsenthalpie berechnet (Schönbucher, 2002):

$$\Delta H_{LV} = \Delta H_{LV}^{pol} + \Delta H^{sol} \quad (A.17)$$

mit

$$\Delta H_{LV}^{pol} = R_{id} T_{Krit} \left(7,08 \left(1 - \frac{T}{T_{Krit}} \right)^{0,354} + 10,95 \cdot \omega \left(1 - \frac{T}{T_{Krit}} \right)^{0,456} \right) \quad (A.18)$$

mit dem azentrischen Faktor ω .

A.1.6 Verteilungskoeffizient

Der in dieser Arbeit verwendete Verteilungskoeffizient K entspricht dem Kehrwert der Henry-Konstante H . Die Henry-Konstante wird über die folgende Gleichung berechnet (Sander, 2015):

$$H(T) = H_0 \exp \left(\frac{-\Delta H_{sol}}{R_{id}} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298,15} \right) \right) \quad (A.19)$$

Die Werte für H_0 und ΔH_{sol} sind von Sander (2015) übernommen.

A.1.7 Viskosität

Die Viskosität der Gasphase wird nach der Gleichung von Wilke (1950) berechnet:

$$\mu_g = \sum_{i=1}^{N_k} \frac{y_i \mu_i}{\sum_{j=1}^{N_k} y_j \phi_{ij}} \quad (A.20)$$

Die Reinstoffviskositäten werden über folgenden Polynomansatz berechnet (VDI e.V., 2013):

$$\mu_i = A_g + B_g T + C_g T^2 + D_g T^3 + E_g T^4 \quad (A.21)$$

Der Parameter ϕ_{ij} wird mit folgender Gleichung berechnet:

$$\phi_{ij} = \left(\frac{M_j}{M_i} \right)^{1/2} \quad (A.22)$$

Die Viskosität der wässrigen NaOH-Lösung kann nach der Gleichung von Hitchcock und McIlhenny (1935) berechnet werden:

$$\mu_l = 9 \cdot 10^{-4} \exp(0,2665 \cdot c_{NaOH}) - 3 \cdot 10^{-5} T + 8,5664 \cdot 10^{-3} \quad (\text{A.23})$$

A.1.8 Wärmekapazität

Die Wärmekapazität beider Phasen wird über den molaren Mittelwert der Reinstoffwärmekapazitäten der einzelnen Spezies bestimmt (Reid et al., 1987):

$$cp_g = \sum_{i=1}^{N_k} cp_{i,g} y_i \quad \text{bzw.} \quad cp_l = \sum_{i=1}^{N_k} cp_{i,l} x_i \quad (\text{A.24})$$

Die Reinstoffwärmekapazitäten der Gase werden über einen Polynomansatz bestimmt (VDI e.V., 2013):

$$cp_{i,g} = A_i + B_i T + C_i T^2 + D_i T^3 \quad (\text{A.25})$$

Die Wärmekapazitäten der Reinstoffe in der flüssigen Phase werden über die Gleichung von Rowlinson (1959) mit den Koeffizienten von Reid et al. (1987) bestimmt:

$$cp_{i,l} = cp_{i,g} + R_{id} \left(1,45 + \frac{0,45}{1 - \frac{T}{T_{krit}}} + \frac{\omega_i}{4} \left(17,11 + 25,2 \sqrt[3]{1 - \frac{T}{T_{krit}}} \frac{T_{krit}}{T} + \frac{1,742}{1 - \frac{T}{T_{krit}}} \right) \right) \quad (\text{A.26})$$

Für die Wärmekapazität des Wassers wird der Ansatz von Chase (1998) verwendet:

$$cp_{H_2O,l} = A + B \frac{T}{10^3} + C \left(\frac{T}{10^3} \right)^2 + D \left(\frac{T}{10^3} \right)^3 + E \left(\frac{T}{10^3} \right)^{-2} \quad (\text{A.27})$$

A.1.9 Wärmeleitfähigkeit

Die Wärmeleitfähigkeit der Gasphase wird über den molaren Mittelwert der Wärmeleitfähigkeiten der Reinstoffe berechnet (Reid et al., 1987):

$$\lambda_g = \sum_{i=1}^{N_k} \lambda_{i,g} y_i \quad (\text{A.28})$$

Die Wärmeleitfähigkeiten der Reinstoffe werden mit folgender Formel berechnet (VDI e.V., 2013):

$$\lambda_{i,g} = A_i + B_i T + C_i T^2 + D_i T^3 \quad (\text{A.29})$$

Zur Berechnung der Wärmeleitfähigkeit der flüssigen Phasen wird der Ansatz von Li (1976) verwendet:

$$\lambda_l = \sum_{i=1}^{N_k} \sum_{j=1}^{N_k} \frac{x_i v_i}{\sum_{k=1}^{N_k} x_k v_k} \frac{x_j v_j}{\sum_{k=1}^{N_k} x_k v_k} \lambda_{ij,l} \quad (\text{A.30})$$

mit dem molaren Volumen v und den binären Wärmeleitfähigkeiten:

$$\lambda_{ij,l} = \frac{2}{\frac{1}{\lambda_i} + \frac{1}{\lambda_j}} \quad (\text{A.31})$$

Die Reinstoffwärmeleitfähigkeiten werden mit:

$$\lambda_i = A + BT + CT^2 \quad (\text{A.32})$$

berechnet (VDI e.V., 2013).

A.2 Lösungsalgorithmen

A.2.1 Direktes Verfahren

Die Berechnung der Cholesky-Zerlegung und die Lösung des sich ergebenden Gleichungssystems wurden mithilfe der Programmbibliothek „LAPACK“ durchgeführt. Die an dieser Stelle angegebene Berechnungsvorschrift ist analog zu Al-laïre und Kaber (2008) und der Vollständigkeit halber angegeben.

Die Einträge der Zerlegungsmatrix \mathbf{C} werden wie folgt berechnet:

$$c_{i,j} = \begin{cases} 0 & i < j \\ \sqrt{\hat{m}_{i,i} - \sum_{k=1}^{i-1} c_{i,k}^2} & i = j \\ \frac{1}{c_{j,j}} \left(\hat{m}_{i,j} - \sum_{k=1}^{j-1} c_{i,k} c_{j,k} \right) & i > j \end{cases} \quad (\text{A.33})$$

Das Gleichungssystem (5.47) lässt sich nun schreiben als:

$$\mathbf{C} \vec{y} = \vec{b} \quad (\text{A.34})$$

mit

$$\vec{y} = \mathbf{C}^T \vec{x} \quad (\text{A.35})$$

Gleichung (A.34) lässt sich durch sog. Vorwärtseinsetzen:

$$y_i = \frac{1}{c_{i,i}} \left(\hat{b}_i - \sum_{k=1}^{i-1} c_{i,k} y_k \right) \quad (\text{A.36})$$

und Gleichung (A.35) durch sog. Rückwärtseinsetzen:

$$x_i = \frac{1}{c_{i,i}^T} \left(y_i - \sum_{k=i+1}^{nn \cdot mm} c_{i,k}^T x_k \right) \quad (\text{A.37})$$

lösen, wobei $nn \cdot mm$ dem Produkt aus radialen und axialen Diskreten und damit der Anzahl der Gitterpunkte eines Intervalls entspricht.

A.2.2 Iteratives Verfahren

Die Methode der konjugierten Gradienten wurde analog zu (Kershaw, 1978) implementiert und ist hier der Vollständigkeit halber angegeben. Das Gleichungssystem (5.47) durch Minimierung der Funktion

$$f(\vec{x}) = \frac{1}{2} \hat{\mathbf{M}} \vec{x} \cdot \vec{x} - \vec{b} \cdot \vec{x} \quad (\text{A.38})$$

gelöst.

Da die Konvergenzgeschwindigkeit erheblich von der Kondition des Problems beeinflusst wird und sich diese durch die Multiplikation der Koeffizientenmatrix mit ihrer Transponierten stark verschlechtert, wurde das Gleichungssystem (5.47) vorkonditioniert. Als Methode wurde eine symmetrische Vorkonditionierung mit einer unvollständigen Cholesky-Zerlegung gewählt (Kershaw, 1978). Bei dieser Zerlegung werden nur die Einträge der Zerlegungsmatrix \mathbf{C} berechnet, welche in der Koeffizientenmatrix $\hat{\mathbf{M}}$ von null verschieden sind. Das resultierende Gleichungssystem lautet:

$$\mathbf{C}^{-1} \hat{\mathbf{M}} (\mathbf{C}^T)^{-1} \vec{y} = \mathbf{C}^{-1} \vec{b} \quad (\text{A.39})$$

mit

$$\vec{y} = \mathbf{C}^T \vec{x} \quad (\text{A.40})$$

Der Algorithmus wurde analog zu Kershaw (1978) implementiert und ist im Folgenden im Pseudocode wiedergegeben.

```

1:  $\vec{x}_0 = \vec{0}$                                 ▶ Initialisierung
2:  $\vec{r}_0 = \vec{b} - \hat{\mathbf{M}}\vec{x}_0$ 
3:  $\vec{z}_0 = (\mathbf{C}\mathbf{C}^T)^{-1}\vec{r}_0$             ▶ Vorkonditionierung
4:  $\vec{p}_0 = \vec{z}_0$ 
5: while  $r_i > MaxError$  do                    ▶ Iterationen
6:    $\alpha_i = \frac{\vec{z}_i\vec{r}_i}{\hat{\mathbf{M}}\vec{p}_i \cdot \vec{p}_i}$ 
7:    $\vec{x}_{i+1} = \vec{x}_i + \alpha_i\vec{p}_i$ 
8:    $\vec{r}_{i+1} = \vec{r}_i - \alpha_i\hat{\mathbf{M}}\vec{p}_i$ 
9:    $\vec{z}_{i+1} = (\mathbf{C}\mathbf{C}^T)^{-1}\vec{r}_{i+1}$         ▶ Vorkonditionierung
10:   $\beta_i = \frac{\vec{z}_{i+1}\vec{r}_{i+1}}{\vec{z}_i\vec{r}_i}$ 
11:   $\vec{p}_{i+1} = \vec{z}_{i+1} + \beta_i\vec{p}_i$ 
12: end while

```

Die Vorkonditionierung in den Zeilen 3 und 9 ist äquivalent zu:

$$\mathbf{C}\mathbf{C}^T\vec{z}_i = \vec{r}_i \quad (\text{A.41})$$

Diese Gleichungssysteme werden durch Vorwärts- und Rückwärtseinsetzen (vgl. Gleichungen (A.34) - (A.37)) gelöst, sodass die Invertierung in der praktischen Durchführung entfällt.

Literatur

- Allaire, G. und Kaber, S. M. (2008). Numerical Linear Algebra. Springer: New York. ISBN: 978-0-387-34159-0. DOI: 10.1007/978-0-387-68918-0.
- Anderson, E., Bai, Z., Bischof, C., Blackford, S., Demmel, J., Dongarra, J., Du Croz, J., Greenbaum, A., Hammarling, S., McKenney, A. und Sorensen, D. (1999). LAPACK Users' Guide. 3. ed. Society for Industrial und Applied Mathematics: Philadelphia, PA. ISBN: 0-89871-447-8.
- Baerns, M., Behr, A., Brehm, A., Gmehling, J., Hofmann, H. und Onken, U. (2013). Technische Chemie. Wiley-VCH: Weinheim. ISBN: 978-3-527-33072-0.
- Billet, R., Maćkowiak, J. und Pająk, M. (1985). Hydraulics and mass transfer in filled tube columns. In: *Chem. Eng. Process. Process Intensif.* 19(1), 39–47. DOI: 10.1016/0255-2701(85)80003-9.
- Billet, R. und Schultes, M. (1999). Prediction of mass transfer columns with dumped and arranged packings. In: *Chem. Eng. Res. Des.* 77(6), 498–504. DOI: 10.1205/026387699526520.
- Billet, R. (1973). Industrielle Destillation. Verlag Chemie: Weinheim. ISBN: 978-3527253715.
- Bolenz, L., Ehlert, T., Dechert, C., Bertling, R. und Kenig, E. Y. (2021). Modelling of a continuous distillation process with finite reflux ratio using the hydrodynamic analogy approach. In: *Chem. Eng. Res. Des.* 172, 99–108. DOI: 10.1016/j.cherd.2021.05.025.
- Bornhütter, K. (1991). Stoffaustauschleistungen von Füllkörperschüttungen unter Berücksichtigung der Flüssigkeitsströmungsform. Diss. TU München.

- Bornhütter, K. und Mersmann, A. (1993). Mass transfer in packed columns: The cylinder model. In: *Chem. Eng. Technol.* 16(1), 46–57. DOI: 10.1002/ceat.270160109.
- Brent, R. P. (1971). An algorithm with guaranteed convergence for finding a zero of a function. In: *Comput. J.* 14(4), 422–425. DOI: 10.1093/comjnl/14.4.422.
- Brinkmann, U., Schildhauer, T. J. und Kenig, E. Y. (2010). Hydrodynamic analogy approach for modelling of reactive stripping with structured catalyst supports. In: *Chem. Eng. Sci.* 65(1), 298–303. DOI: 10.1016/j.ces.2009.06.049.
- Brinkmann, U., Janzen, A. und Kenig, E. Y. (2014). Hydrodynamic analogy approach for modelling reactive absorption. In: *Chem. Eng. J.* 250, 342–353. DOI: 10.1016/j.cej.2014.03.066.
- Chase, M. W. (1998). NIST-JANAF Thermochemical Tables. American Chemical Society: Washington, D.C. ISBN: 1563968312.
- Danckwerts, P. V. (1951). Significance of liquid-film coefficients in gas absorption. In: *Ind. Eng. Chem.* 43(6), 1460–1467. DOI: 10.1021/ie50498a055.
- Dongarra, J. (2002a). Preface: Basic linear algebra subprograms technical (blast) forum standard. In: *Int. J. High Perform. Comput. Appl.* 16(1), 1. DOI: 10.1177/10943420020160010101.
- Dongarra, J. (2002b). Preface: Basic linear algebra subprograms technical (blast) forum standard. In: *Int. J. High Perform. Comput. Appl.* 16(2), 115. DOI: 10.1177/10943420020160020101.
- Feldkamp, K. (1969). Die Oberflächenspannung wäßriger NaOH- und KOH-Lösungen. In: *Chem. Ing. Tech.* 41(21), 1181–1183. DOI: 10.1002/cite.330412107.
- Fu, Y., Bao, J., Singh, R., Wang, C. und Xu, Z. (2020). Investigation of countercurrent flow profile and liquid holdup in random packed column with local CFD data. In: *Chem. Eng. Sci.* 221, 115693. DOI: 10.1016/j.ces.2020.115693.
- Fuller, E. N., Schettler, P. D. und Giddings, J. C. (1966). A new method for prediction of binary gas-phase diffusion coefficients. In: *Ind. Eng. Chem.* 58(5), 18–27. DOI: 10.1021/ie50677a007.

- Gersten, K. und Herwig, H. (1992). Strömungsmechanik: Grundlagen der Impuls-, Wärme- und Stoffübertragung aus asymptotischer Sicht. Vieweg+Teubner Verlag: Wiesbaden. ISBN: 9783322939708.
- Gmelin, L., Du Maire, M., Meyer, R. und Pietsch, E. (1953). Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie: Natrium: System-Nummer 21. Verlag Chemie. ISBN: 978-3-527-82109-9.
- Goedecke, R., Hrsg. (2006). Fluidverfahrenstechnik. Wiley und Wiley-VCH: Hoboken. ISBN: 9783527311989. DOI: 10.1002/9783527623631.
- Große Daldrup, A., Crine, M., Marchot, P., Toye, D. und Kenig, E. Y. (2019). An approach to separation efficiency modelling of structured packings based on X-ray tomography measurements: Application to aqueous viscous systems. In: *Chem. Eng. Sci.* 204, 310–319. DOI: 10.1016/j.ces.2019.03.059.
- Haddadi, B., Jordan, C., Norouzi, H. R. und Harasek, M. (2016). Investigation of the pressure drop of random packed bed adsorbers. In: *Chem. Eng. Trans.* 52, 439–444. DOI: 10.3303/CET1652074.
- Halm, R. L. und Stiel, L. I. (1967). A fourth parameter for the vapor pressure and entropy of vaporization of polar fluids. In: *AIChE J.* 13(2), 351–355. DOI: 10.1002/aic.690130228.
- Hegely, L., Roesler, J., Alix, P., Rouzineau, D. und Meyer, M. (2017). Absorption methods for the determination of mass transfer parameters of packing internals: A literature review. In: *AIChE J.* 63(8), 3246–3275. DOI: 10.1002/aic.15737.
- Heintz, A. (2017). Thermodynamik der Mischungen: Mischphasen, Grenzflächen, Reaktionen, Elektrochemie, äußere Kraftfelder. Springer: Berlin. ISBN: 9783662499245.
- Hestenes, M. R. und Stiefel, E. (1952). Methods of conjugate gradients for solving linear systems. In: *J. Res. Nat. Bur. Stand.* 49(6), 409. DOI: 10.6028/jres.049.044.
- Higbie, R. (1935). The rate of absorption of a pure gas into a still liquid during short periods of exposure. In: *Trans. Am. Inst. Chem. Eng.* 31, 365–383.
- Hitchcock, L. B. und McIlhenny, J. S. (1935). Viscosity and density of pure alkaline solutions and their mixtures. In: *Ind. Eng. Chem.* 27(4), 461–466. DOI: 10.1021/ie50304a027.

- Hoffmann, A., Maćkowiak, J. F., Górak, A., Haas, M., Löning, J.-M., Runowski, T. und Hallenberger, K. (2007). Standardization of mass transfer measurements: A basis for the description of absorption processes. In: *Chem. Eng. Res. Des.* 85(1), 40–49. DOI: 10.1205/cherd06134.
- Horvath, A. L. (1985). *Handbook of Aqueous Electrolyte Solutions : Physical Properties, Estimation, and Correlation Methods*. Ellis Horwood Halsted Press: Chichester New York. ISBN: 0853128944.
- Iliuta, I. und Iliuta, M. C. (2019). Modeling of SO₂ seawater scrubbing in counter-current packed-bed columns with high performance packings. In: *Sep. Purif. Technol.* 226, 162–180. DOI: 10.1016/j.seppur.2019.05.078.
- Kang, J.-L., Ciou, Y.-C., Lin, D.-Y., Wong, D. S.-H. und Jang, S.-S. (2019). Investigation of hydrodynamic behavior in random packing using CFD simulation. In: *Chem. Eng. Res. Des.* 147, 43–54. DOI: 10.1016/j.cherd.2019.04.037.
- Kenig, E. Y. (2000). *Modeling of Multicomponent Mass Transfer in Separation of Fluid Mixtures*. VDI-Verlag: Düsseldorf. ISBN: 9783183633036.
- Kenig, E. Y., Kucka, L. und Górak, A. (2002). Rigorose Modellierung von Reaktivabsorptionsprozessen. In: *Chem. Ing. Tech.* 74, 745–764. DOI: 10.1002/1522-2640(200206)74:6<745::aid-cite745>3.0.co;2-o.
- Kenig, E., Shilkin, A. und Atmakidis, T. (Aug. 2008). Comments on “Simulations of chemical absorption in pilot-scale and industrial-scale packed columns by computational mass transfer” by Liu et al. In: *Chem. Eng. Sci.* 63(16), 4239–4240. DOI: 10.1016/j.ces.2008.04.033.
- Kershaw, D. S. (1978). The incomplete Cholesky-conjugate gradient method for the iterative solution of systems of linear equations. In: *J. Comput. Phys.* 26(1), 43–65. DOI: 10.1016/0021-9991(78)90098-0.
- Kirschbaum, E. (1969). *Destillier-und Rektifizierteknik*. Springer-Verlag: Berlin, Heidelberg. ISBN: 978-3-662-11458-2.
- Kockmann, N. (2014). History of Distillation. In: *Distillation: Fundamentals and Principles*. Hrsg. von A. Górak und E. Sorensen. Elsevier: Boston, 1–43. ISBN: 978-0-12-386547-2. DOI: 10.1016/b978-0-12-386547-2.00001-6.

- Kolev, N. (1976). Wirkungsweise von Füllkörperschüttungen. In: *Chem. Ing. Tech.* 48(12), 1105–1112. DOI: 10.1002/cite.330481205.
- Kriegel, E. (1967). Berechnung von Zweiphasenströmungen von Gas / Flüssigkeits-Systemen in Rohren. In: *Chem. Ing. Tech.* 39(22), 1267–1274. DOI: 10.1002/cite.330392203.
- Kucka, L., Kenig, E. Y. und Górak, A. (2002). Kinetics of the gas-liquid reaction between carbon dioxide and hydroxide ions. In: *Ind. Eng. Chem. Res.* 41(24), 5952–5957. DOI: 10.1021/ie020452f.
- Kunze, A.-K., Lutze, P., Schoenmakers, H., Müller, S., Kopatschek, M., Maćkowiak, J., Maćkowiak, J., Górak, A. und Grünewald, M. (2012). Die Notwendigkeit einer Standardisierung von Stofftransportmessungen in der Ab- und Desorption. In: *Chem. Ing. Tech.* 84(11), 1931–1938. DOI: 10.1002/cite.201200045.
- Levich, V. G. (1962). *Physiochemical Hydrodynamics*. Prentice-Hall: Englewood Cliffs, N.J. ISBN: 9780136744405.
- Lewis, W. K. und Whitman, W. G. (1924). Principles of gas absorption. In: *Ind. Eng. Chem.* 16(12), 1215–1220. DOI: 10.1021/ie50180a002.
- Li, C. C. (1976). Thermal conductivity of liquid mixtures. In: *AIChE J.* 22(5), 927–930. DOI: 10.1002/aic.690220520.
- Maćkowiak, J. (2009). Extended channel model for prediction of the pressure drop in single-phase flow in packed columns. In: *Chem. Eng. Res. Des.* 87(2), 123–134. DOI: 10.1016/j.cherd.2008.08.022.
- Maćkowiak, J. (2010). *Fluid Dynamics of Packed Columns*. Springer-Verlag: Berlin, Heidelberg. ISBN: 978-3-540-88780-5. DOI: 10.1007/b98397.
- Maćkowiak, J. (2011). Model for the prediction of liquid phase mass transfer of random packed columns for gas-liquid systems. In: *Chem. Eng. Res. Des.* 89(8), 1308–1320. DOI: 10.1016/j.cherd.2011.01.021.
- Maćkowiak, J. (2015). Progress in design of random packing for gas-liquid systems. In: *Chem. Eng. Res. Des.* 99, 28–42. DOI: 10.1016/j.cherd.2015.05.038.
- Maćkowiak, J. und Maćkowiak, J. F. (2014). Random Packings. In: *Distillation: Equipment and Processes*. Hrsg. von A. Górak und Ž. Olujić. Elsevier: Bo-

- ston, 85–144. ISBN: 978-0-12-386878-7. DOI: 10.1016/b978-0-12-386878-7.00003-6.
- Marek, M. (2019). Gas flow maldistribution in random packed beds of non-spherical particles - a CFD study. In: *Chem. Eng. Sci.* 197, 296–305. DOI: 10.1016/j.ces.2018.12.032.
- Maxima (2017). Maxima, a Computer Algebra System. Version 5.40. URL: <http://maxima.sourceforge.net/>.
- McCabe, W. L. und Thiele, E. W. (1925). Graphical design of fractionating columns. In: *Ind. Eng. Chem.* 17(6), 605–611. DOI: 10.1021/ie50186a023.
- Olujć, Ž. (2014). Types of Distillation Column Internals. In: *Distillation: Equipment and Processes*. Hrsg. von A. Górak und Ž. Olujć. Elsevier: Boston, 1–34. ISBN: 978-0-12-386879-4. DOI: 10.1016/b978-0-12-386878-7.00001-2.
- Onda, K., Takeuchi, H. und Okumoto, Y. (1968). Mass transfer coefficients between gas and liquid phases in packed columns. In: *J. Chem. Eng. Jpn.* 1(1), 56–62. DOI: 10.1252/jcej.1.56.
- Pan, W., Galvin, J., Huang, W. L., Xu, Z., Sun, X., Fan, Z. und Liu, K. (2018). Device-scale CFD modeling of gas-liquid multiphase flow and amine absorption for CO₂ capture. In: *Greenh. Gases: Sci. Technol.* 8(3), 603–620. DOI: 10.1002/ghg.1770.
- Puranik, S. S. und Vogelpohl, A. (1974). Effective interfacial area in irrigated packed columns. In: *Chem. Eng. Sci.* 29(2), 501–507. DOI: 10.1016/0009-2509(74)80061-8.
- Reid, R. C., Prausnitz, J. M. und Poling, B. E. (1987). *The Properties of Gases and Liquids*. McGraw-Hill: New York. ISBN: 0070517991.
- Reynolds, A. J. (1974). *Turbulent Flows in Engineering*. John Wiley & Sons: New York. ISBN: 978-0-471-71782-9.
- Rieks, S., Wende, M., Preußner, N., Gambaryan-Roisman, T. und Kenig, E. Y. (2019). A hydrodynamic analogy based modelling approach for zero-gravity distillation with metal foams. In: *Chem. Eng. Res. Des.* 147, 615–623. DOI: 10.1016/j.cherd.2019.05.022.
- Rowlinson, J. S. (1959). *Liquids and Liquid Mixtures*. Butterworth's Scientific Publications: London.

- Sander, R. (2015). Compilation of Henry's law constants (version 4.0) for water as solvent. In: *Atmos. Chem. Phys.* 15(8), 4399–4981. DOI: 10.5194/acp-15-4399-2015.
- Schlichting, H. und Gersten, K. (1. Mai 2006). *Grenzschicht-Theorie*. Springer-Verlag: Berlin, Heidelberg. ISBN: 9783540329855.
- Schönbucher, A. (2002). *Thermische Verfahrenstechnik: Grundlagen und Berechnungsmethoden für Ausrüstungen und Prozesse*. Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg. ISBN: 9783642563089.
- Schultes, M. (2003). Raschig super-ring: a new fourth generation packing offers new advantages. In: *Chem. Eng. Res. Des.* 81(1), 48–57. DOI: 10.1205/026387603321158186.
- Schultes, M. (1990). Einfluss der Phasengrenzfläche auf die Stoffübertragung in Füllkörperkolonnen. Bd. Nr. 230. Fortschritt-Berichte / VDI Reihe 3, Verfahrenstechnik. VDI-Verlag: Düsseldorf. ISBN: 318143003X.
- Schulz, A., Wecker, C., Inguva, V., Lopatin, A. S. und Kenig, E. Y. (2022). A PLIC-based method for species mass transfer at free fluid interfaces. In: *Chem. Eng. Sci.* 251, 117357. DOI: 10.1016/j.ces.2021.117357.
- Shi, M. G. und Mersmann, A. (1985). Effective interfacial area in packed columns. In: *Ger. Chem. Eng.* 8(2), 87–96.
- Shilkin, A. (2007). *Modelling Transport Phenomena in Structured Packings using Hydrodynamic Analogy*. Diss. Universität Dortmund.
- Shilkin, A. und Kenig, E. Y. (2005). A new approach to fluid separation modelling in the columns equipped with structured packings. In: *Chem. Eng. J.* 110(1-3), 87–100. DOI: 10.1016/j.cej.2005.03.018.
- Shilkin, A., Kenig, E. Y. und Olujić, Ž. (2006). Hydrodynamic-analogy-based model for efficiency of structured packing columns. In: *AIChE J.* 52(9), 3055–3066. DOI: 10.1002/aic.10937.
- Siemens Digital Industries Software (2017). *Simcenter STAR-CCM+ User Guide v. 12.04*. Version 12.04.
- Sorel, E. (1893). *La rectification de l'alcool*. Gauthier-Villars et fils: Paris.
- Stichlmair, J., Bravo, J. L. und Fair, J. R. (1989). General model for prediction of pressure drop and capacity of countercurrent gas/liquid packed columns. In: *Gas Sep. Purif.* 3(1), 19–28. DOI: 10.1016/0950-4214(89)80016-7.

- Strauß, K. (1991). Strömungsmechanik eine Einführung für Verfahreningenieure. VCH: Weinheim. ISBN: 9783527283026.
- Taylor, R. und Krishna, R. (1993). Multicomponent Mass Transfer. John Wiley & Sons. ISBN: 0471574171.
- Toor, H. L. und Marchello, J. M. (1958). Film-penetration model for mass and heat transfer. In: *AIChE J.* 4(1), 97–101. DOI: 10.1002/aic.690040118.
- VDI e.V. (2013). VDI-Wärmeatlas. Springer Vieweg: Berlin, Heidelberg. ISBN: 9783642199813.
- Wang, Q., Zhang, X., Zhang, Y. und Yi, Q. (2013). AUGEM: Automatically Generate High Performance Dense Linear Algebra Kernels on x86 CPUs. In: *Proceedings of the International Conference for High Performance Computing, Networking, Storage and Analysis on - SC '13*. ACM Press, 1–12. DOI: 10.1145/2503210.2503219.
- Wilke, C. R. (1950). A viscosity equation for gas mixtures. In: *J. Chem. Phys.* 18(4), 517–519. DOI: 10.1063/1.1747673.
- Wilke, C. R. und Chang, P. (1955). Correlation of diffusion coefficients in dilute solutions. In: *AIChE J.* 1(2), 264–270. DOI: 10.1002/aic.690010222.
- Wolf, T. S., Bradtmöller, C., Scholl, S. und Kenig, E. Y. (2014). Hydrodynamic-analogy-based modeling approach for distillative separation of organic systems with elevated viscosity. In: *Chem. Eng. Technol.* 37(12), 2065–2072. DOI: 10.1002/ceat.201400372.
- Yin, F. H., Sun, C. G., Afacan, A., Nandakumar, K. und Chuang, K. T. (2000). CFD modeling of mass-transfer processes in randomly packed distillation columns. In: *Ind. Eng. Chem. Res.* 39, 1369–1380. DOI: 10.1021/ie990539+.
- Zech, J. B. und Mersmann, A. (1978). Flüssigkeitsströmung und flüssigkeitsseitiger Stoffaustausch in berieselten Füllkörperschüttungen. In: *Chem. Ing. Tech.* 50(7), 549. DOI: 10.1002/cite.330500715.

Erklärung zur Zitation von Inhalten aus studentischen Arbeiten

In Ergänzung zu meinem Antrag auf Zulassung zur Promotion in der Fakultät für Maschinenbau der Universität Paderborn erkläre ich gemäß §11 der Promotionsordnung und unter Beachtung der Regelung zur Zitation studentischer Arbeiten:

Die von mir vorgelegte Dissertation habe ich selbstständig verfasst, **und ich habe keine anderen** als die dort angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt. Es sind ~~Inhalte~~ **keine Inhalte** studentischen Ursprungs (studentische Arbeiten) in dieser Dissertation enthalten.

Ich habe die verwendeten Arbeiten entsprechend der Regelung „Zitation aus studentischen Arbeiten in Dissertationen“ zitiert.

Holzwickede, 14.06.2023

Alexander Salten