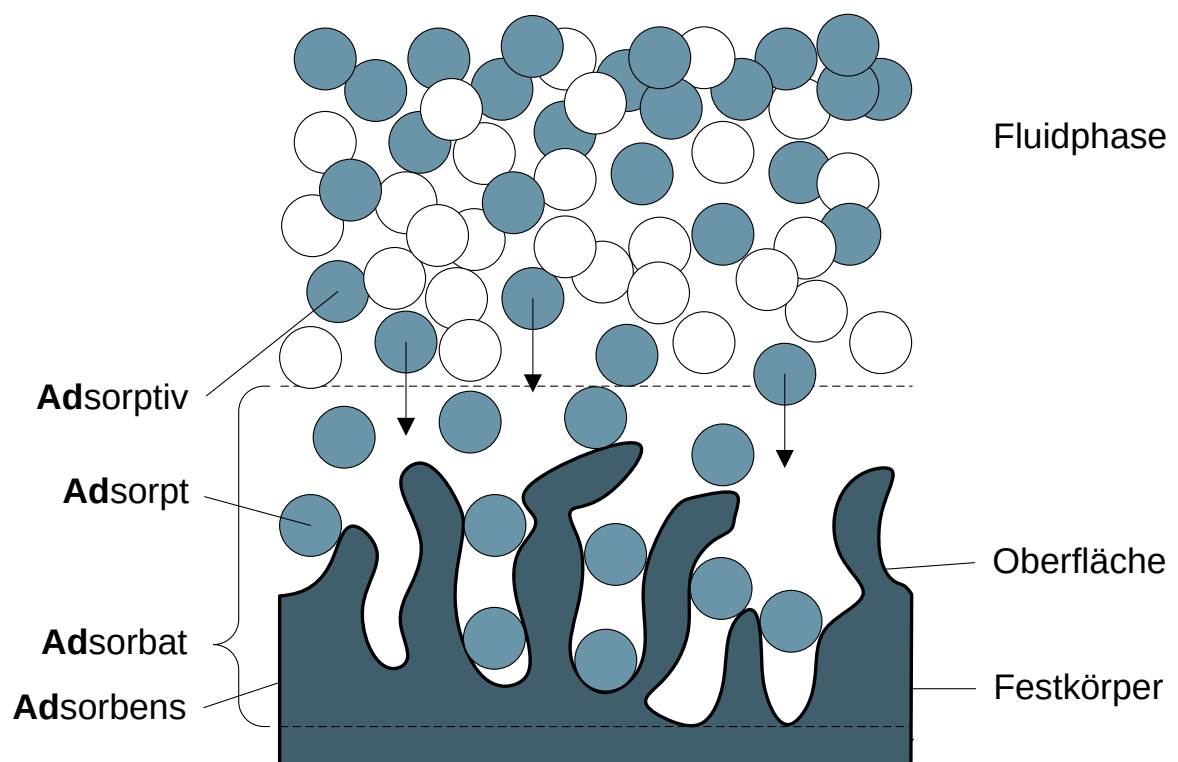




Schlussbericht

Systematische Konzipierung industrieller Ad- und Desorptionsprozesse





Datum: 30.10.2020

Ort: Bern

Auftraggeberin:

Bundesamt für Energie BFE
Sektion Energieforschung
CH-3003 Bern
www.bfe.admin.ch

Auftragnehmer/in:

Hochschule Luzern – Technik & Architektur (HSLU T&A)
Kompetenzzentrum Fluidmechanik und Hydromaschinen (CC FMHM)
Kompetenzzentrum Thermische Energiesysteme & Verfahrenstechnik (CC TEVT)
Technikumstr. 21, CH-6048 Horw
www.hslu.ch

Autoren:

Silvan Schneider, HSLU, silvan.schneider@hslu.ch
Reto Tamburini, HSLU, reto.tamburini@hslu.ch
Mirko Kleingries, HSLU, mirko.kleingries@hslu.ch
Ulf Christian Müller, HSLU, ulfchristian.mueller@hslu.ch

BFE-Bereichsleitung:	Dr. Carina Alles, carina.alles@bfe.admin.ch
BFE-Programmleitung:	Dr. Carina Alles, carina.alles@bfe.admin.ch
BFE-Vertragsnummer:	SI/501624-01

Für den Inhalt und die Schlussfolgerungen sind ausschliesslich die Autoren dieses Berichts verantwortlich.

Begleitgruppe:

Dr. Carina Alles, Bundesamt für Energie
Dr. Nathalie Casas, Climeworks AG
Dr. Gerald Jödicke, Givaudan International SA
Florian Brunner, Brunner Energieberatung GmbH
Prof. Dr. Ulf Christian Müller, HSLU
Prof. Dr. Mirko Kleingries, HSLU

Bundesamt für Energie BFE

Mühlestrasse 4, CH-3063 Ittigen; Postadresse: CH-3003 Bern
Tel. +41 58 462 56 11 · Fax +41 58 463 25 00 · contact@bfe.admin.ch · www.bfe.admin.ch



Vorwort

Die vorliegende Arbeit entstand im Auftrag des Bundesamts für Energie (BFE). Wir bedanken uns herzlich beim BFE, insbesondere bei Frau Dr. Carina Alles, Bereichsleiterin des Forschungsprogramms «Industrielle Prozesse».

Weiter möchten wir unseren Projektpartnern **Givaudan International SA** und **Climeworks AG** unseren herzlichen Dank für die Unterstützung mit Knowhow und innovativen Lösungen aussprechen. Um unseren Dank in spezieller Weise verdient gemacht haben sich die Mitglieder der Begleitgruppe, Frau Dr. Nathalie Casas, Herr Dr. Gerald Jödicke und Herr Florian Brunner. Die Diskussionen im Rahmen der Begleitgruppensitzungen waren immer sehr konstruktiv und hilfreich.

Schliesslich danken wir den Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern der Hochschule Luzern – Technik & Architektur, die in unterschiedlichster Weise zum Gelingen des Projekts beigetragen haben.

Horw, im Mai 2020

Hochschule Luzern – Technik & Architektur

CC Fluidmechanik & Hydromaschinen
CC Thermische Energiesysteme & Verfahrenstechnik



Zusammenfassung

Industrielle Sorptionsprozesse zeichnen sich durch einen hohen Komplexitätsgrad in Prozessführung und Produktgestaltung aus. In diesem Projekt wurden die Grundlagen zur systematischen Konzipierung solcher Prozesse basierend auf physikalischen Modellen erarbeitet. Zu diesem Zweck kommen physikalische Isothermenmodellierungen gemäss Dubinin und Astakhov zum Einsatz. Als Auslegungswerkzeug wurde mit der Modellierungsumgebung Dymola®, die auf der Modellierungssprache Modelica® basiert, eine Design-Software implementiert. Diese Software ist in der Lage, einen Prozess so zu optimieren, dass eine vom Benutzer vordefinierte Zielfunktion wie beispielsweise die Abscheiderate oder der energetische Trennwirkungsgrad, erreicht werden. Die Optimierung der Zielfunktion erfolgt hierbei mithilfe der statistischen Versuchsplanung Design of Experiments (DoE). Beispielhaft ist diese Software auf zwei industrielle Sorptionsprozesse der Unternehmen **Givaudan International AG** und **Climeworks AG** angewendet worden. Die korrekte Funktionalität der Design-Software konnte dabei aufgezeigt werden. Bei konsequenter Anwendung zur systematischen Auslegung von industriellen Sorptionsprozessen leistet die Software einen wichtigen Beitrag zur Erhöhung der Effizienz industrieller Prozesse und damit zur Energiestrategie 2050. Die Beispielanwendungen zeigten dabei, dass durchaus ein Energieeinsparpotenzial im 2-stelligen Prozentbereich vorhanden ist. Allerdings müssen bei der Realisierung Zielkonflikte mit anderen Kriterien, wie z. B. der Wirtschaftlichkeit, beachtet werden. Um die Erkenntnisse des Projektes interessierten Fachgruppen zur Verfügung zu stellen, wurde eine Publikation im Springer-Verlag eingereicht. Weitere Publikationen sollen nach Projektabschluss folgen.



Abstract

Industrial sorption processes are characterized by a high degree of complexity in process control and product design. In this project, the fundamentals for the systematic design of such processes based on physical models were developed. For this purpose, physical isothermal models according to Dubinin and Astakhov are used. As a design tool, a design software was implemented with the modeling environment Dymola®, which is based on the modeling language Modelica®. This software is able to optimize a process in such a way that a user-defined target function such as the separation rate or the energetic separation efficiency is achieved. The optimization of the target function is carried out by means of the statistical Design of Experiments (DoE). As an example, this software has been applied to two industrial sorption processes of **Givaudan International SA** and **Climeworks SA**. The correct functionality of the design software was demonstrated. When applied consistently to the systematic design of industrial sorption processes, the software makes an important contribution to increasing the efficiency of industrial processes and thus to the Energy Strategy 2050. The sample applications showed that there is definitely a potential for energy savings in the 2-digit percentage range. However, it should be mentioned, that conflicting targets, i. e. economics, have to be addressed in order to harvest the potential. In order to make the findings of the project available to interested specialist groups, a publication was submitted to Springer-Verlag. Further publications are to follow after the project is completed.

Résumé

Les procédés industriels de sorption sont caractérisés par un degré élevé de complexité dans le contrôle des procédés et la conception des produits. Dans ce projet, les bases de la conception systématique de tels processus basés sur des modèles physiques ont été développées. Pour cela, on utilise des modèles physiques isothermes selon Dubinin et Astakhov. Comme outil de conception, un logiciel de conception a été mis en place avec l'environnement de modélisation Dymola®, qui est basé sur le langage de modélisation Modelica®. Ce logiciel est capable d'optimiser un processus de manière à obtenir une fonction cible définie par l'utilisateur, comme le taux de séparation ou l'efficacité de la séparation énergétique. L'optimisation de la fonction objectif est réalisée au moyen du plan d'expérience statistique (DoE). Par exemple, ce logiciel a été appliqué à deux procédés de sorption industrielle de **Givaudan International SA** et de **Climeworks SA**. La fonctionnalité correcte du logiciel de conception a été démontrée. Lorsqu'il est appliqué de manière cohérente à la conception systématique des processus de sorption industriels, le logiciel contribue de manière importante à l'augmentation de l'efficacité des processus industriels et donc à la stratégie énergétique pour 2050. Les exemples d'applications ont montré qu'il existe un potentiel à deux chiffres en pourcentage. Toutefois, les objectifs contradictoires avec d'autres critères, tels que l'efficacité économique, doivent être pris en compte lors de la mise en œuvre. Afin de mettre les résultats du projet à la disposition des groupes de spécialistes intéressés, une publication a été soumise au Springer-Verlag. D'autres publications suivront après la fin du projet.



Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis	6
1 Einleitung	8
1.1 Hintergrund und Motivation	8
1.2 Projektziele	8
2 Vorgehen und Methode	9
2.1 Designprozess – Ablaufdiagramm.....	9
2.2 Das V-Modell	10
2.3 Abbildung des Designprozesses im V-Modell	10
2.4 Kategorisierung der Pflichtenheftanforderungen.....	11
3 Modellbeschreibung	12
3.1 Physikalische Grundlagen	12
3.1.1 Gleichungssystem.....	12
3.1.2 Kinetik.....	12
3.1.3 Modellierung Stofftransport.....	13
3.1.4 Axiale Dispersion beim Energietransport.....	14
3.1.5 Physikalische Isothermenmodellierung.....	14
3.1.6 Mehrstoffisothermen	15
3.2 Modelica®-Modell.....	16
3.3 Basismodul	17
3.4 Gesamtmodell.....	18
4 Ergebnisse und Diskussion.....	19
4.1 Leitfaden zur Auslegung eines Sorptionsprozesses	19
4.2 Referenzfall «Sorptionsrotor».....	22
4.2.1 Übersicht	22
4.2.2 Lastenheft.....	24
4.2.3 Modelica®-Modell «Sorptionsrotor».....	25
4.2.4 Isothermenextrapolation.....	25
4.2.5 Validierung des Modells	31
4.2.6 Definition des Parameterraums.....	35
4.2.7 Sensitivitätsanalyse Referenzfall «Sorptionsrotor».....	36
4.2.8 Szenario 1: Zielfunktion «Druckverlust»	39
4.2.9 Szenario 1: Zielfunktion «Trennwirkungsgrad».....	42
4.3 Referenzfall «Festbett»	45
4.3.1 Generelle Erkenntnisse	45
5 Schlussfolgerungen und Fazit.....	47



6	Ausblick und zukünftige Umsetzung	49
7	Nationale und internationale Zusammenarbeit / Kommunikation	50
8	Publikationen.....	51
8.1	Basic One-Dimensional Modelica®-Model for Simulation of Gas-Phase Adsorber Dynamics	51
8.2	Weitere Publikationen.....	51
9	Nomenklatur.....	52
	Anhang A: Pflichtenheft.....	56
	Anhang B: Resultate der Validierung	62
	Anhang C: Interaktionsplots	65
	Anhang D: Ergebnisse der Sensitivitätsanalyse	68
	Anhang E: Berechnete Betriebspunkte	77



1 Einleitung

1.1 Hintergrund und Motivation

Das Fachgebiet industrieller Ad- und Desorptionsprozesse ist mit den komplexen fluid- und thermodynamischen Abhängigkeiten Gegenstand von Forschung und Entwicklung (FuE) [1], [2]. Sowohl die Grundlagenforschung und als auch die angewandte FuE beziehen sich vielfach auf die Untersuchung von Einzelaspekten wie beispielsweise Ad- und Desorptionsisothermen und -enthalpien, Ad- und Desorptionskinetik, Sorbensoptimierung und -funktionalisierung [3]. Wenn vollständige Systeme untersucht werden, dann sind es vielfach bereits gewählte Konzepte, deren Charakteristika in den Projekten bestimmt werden. In diesem Projekt liegt der Fokus hingegen auf der systematischen Herangehensweise bei der Konzipierung und Grobauslegung thermischer Adsorptionssysteme unter Berücksichtigung relevanter Einflussfaktoren und deren Wechselwirkung. Dabei steht insbesondere auch eine energetische Optimierung des Gesamtprozesses im Vordergrund.

Bereits bestehende Software wie beispielsweise CHEMCAD®, gPROMS®, ASPEN®, PROSIM DAC etc. dient insbesondere der Simulation bereits entworfener Konzepte, ist vielfach nur eingeschränkt adaptierbar und der Code der Programmierung ist teilweise nicht einsehbar. Vielfach werden nur stationäre Prozesse abgebildet, wohingegen Adsorptionsprozesse häufig ausgeprägt instationär sind.

1.2 Projektziele

Es soll eine auf der Modellierungsumgebung Dymola® basierende Design-Software verfügbar sein, die eine systematische Konzipierung und Grobauslegung thermischer Ad- und Desorptionssysteme gemäss Lastenheft des jeweiligen Prozesses unterstützt.

Der Aufbau und die Herleitung der mathematisch-physikalischen Korrelationen, die jeweils auf die wesentlichen Parameter reduzierte Prozessmodelle darstellen, werden ausführlich dokumentiert sowie deren Anwendung mit der Design-Software anhand von zwei repräsentativen Beispielen vorgestellt. Diese Beispiele sind Adsorptionssysteme der Unternehmen **Givaudan International SA** und **Climeworks AG**, welche wesentliche Herausforderungen der komplexen Sorptionssysteme, die innerhalb des Projektes nachvollziehbar überwunden werden müssen, vereinen.

Das mittel- und langfristig übergeordnete Ziel ist es, Energieeffizienzen zu erhöhen und einen Beitrag zur Energiestrategie 2050 zu leisten. Das energetische Potenzial bei Anwendung solcher Werkzeuge und Methoden zur Optimierung industrieller Adsorptionsprozesse ist enorm. Anwendungsgebiete von Relevanz sind beispielsweise:

1. Prozessgas-/Abgas-Reinigung Bsp.: Kehrlichtverbrennungsanlage KVA, VOC-Abtrennung nach Produktionsprozessen wie beispielsweise Kunststoff- oder Asphaltherstellung
2. Abluftreinigung Bsp.: Entfernung von Störstoffen aus der Abluft von Chemieanlagen, Ammoniak-Abtrennung in der Tiermast
3. Lösungsmittelrückgewinnung Bsp.: Lackiererei, Druckerei
4. Luftzerlegung Bsp.: N₂- und O₂-Gewinnung
5. Vorbehandlung von Prozessluft Bsp.: Reinigung von Umgebungsluft vor Eintritt in kryogener Luftzerlegungsanlage
6. CO₂-Abscheidung aus Abgasströmen und der Atmosphäre Bsp.: CO₂-Sequestrierung (und – Speicherung), Direct Air Capture DAC



2 Vorgehen und Methode

Um den Design-Prozess industrieller Adsorptionsprozesse systematisch unterstützen zu können, wurde zunächst der aktuelle Kenntnisstand «State of the Art» detailliert erfasst und dokumentiert. Dieser Arbeitsschritt wurde im Arbeitspaket 1 parallel zur Pflichtenhefterstellung (AP 2) ausgeführt. Der vollständige aktuelle Kenntnisstand ist Bestandteil der Dokumentation des Arbeitspaketes 1 [4]. Für detailliertere Informationen sei an dieser Stelle darauf verwiesen.

2.1 Designprozess – Ablaufdiagramm

Die Ergebnisse des AP 1 beinhalten unter anderem ein Prozessablauf-Diagramm, welches den Auslegungsprozess industrieller Sorptionsprozesse visualisiert. Dieses Ablauf-Diagramm ist eine hilfreiche Grundlage zur Strukturierung der Design-Software.

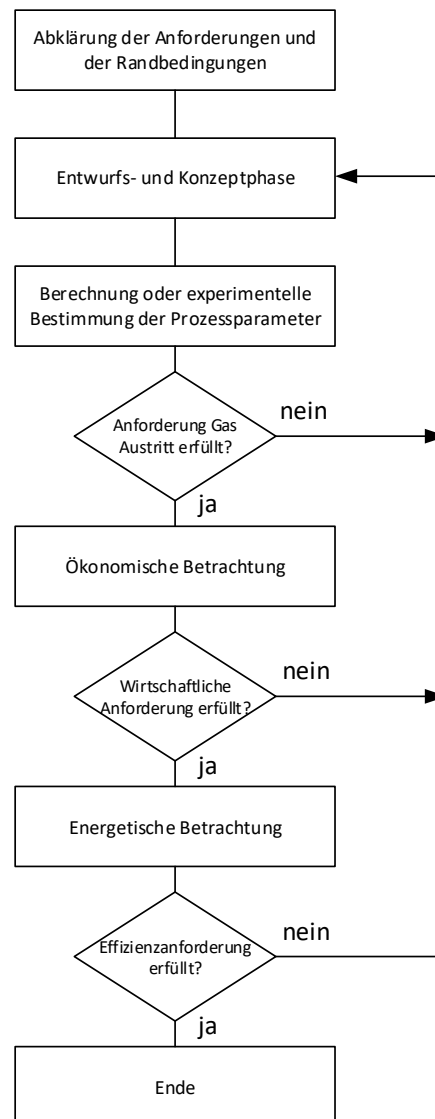


Abbildung 1: Vereinfachte Darstellung des Designprozesses in einem Prozessablauf-Diagramm



2.2 Das V-Modell

Das V-Modell beschreibt eine Methodik, welche unter anderem in der Software-Entwicklung verbreitet zur Anwendung kommt [5]. In Abbildung 2 ist sie schematisch dargestellt. Dabei wird die Grundidee verfolgt, dass die Anforderungen auf verschiedenen Ebenen von der Systemebene der Reihe nach bis zu Detailebene der Einzelfunktion definiert werden. Anschliessend erfolgt die Umsetzung in umgekehrter Reihenfolge, d. h. von der Detailebene hin zur Systemebene.

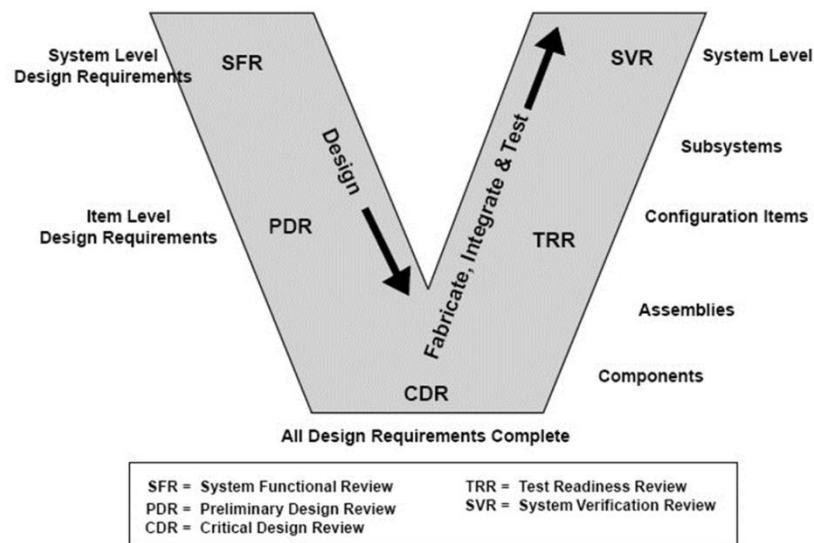


Abbildung 2: Methodik des V-Modells

2.3 Abbildung des Designprozesses im V-Modell

In einem nächsten Schritt ist der Designprozess für industrielle Ad- und Desorptionsprozesse in der Methodik des V-Modells abgebildet worden (vgl. Abbildung 3). Angewandt auf die Konzipierung solcher Prozesse, unterstützt durch eine Design-Software, sind verschiedene Berechnungsfunktionen strukturiert dargestellt und den verschiedenen Ebenen der V-Modell-Methodik zugewiesen worden.

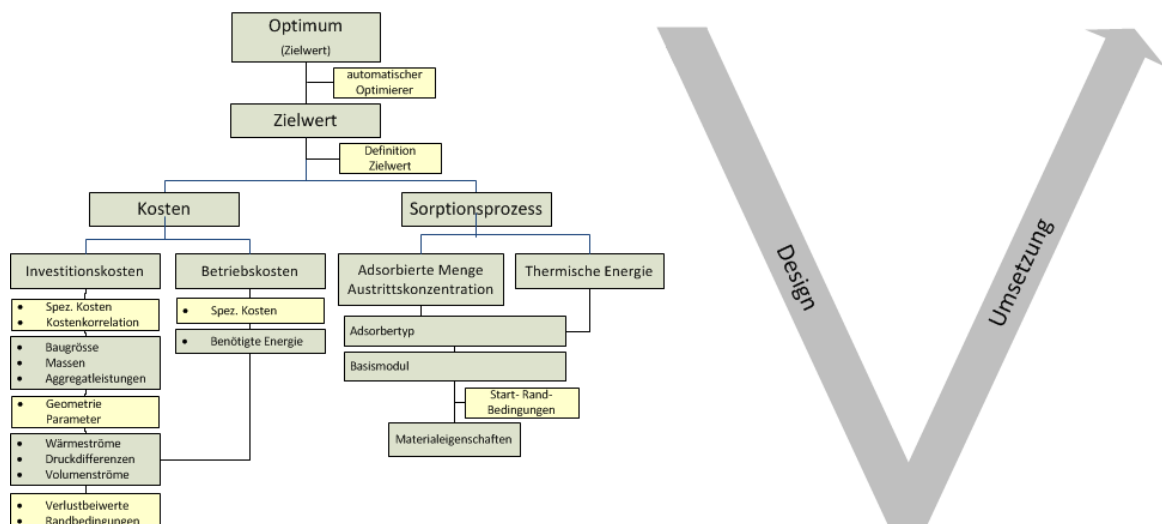


Abbildung 3: Vereinfachte Darstellung der Berechnungsfunktionen der Design-Software



Abbildung 3 visualisiert dieses in einer vereinfachten Darstellung. Die detaillierte Struktur des Funktionsumfanges der Design-Software ist im Anhang des Pflichtenheftes [6] dargestellt.

2.4 Kategorisierung der Pflichtenheftanforderungen

Abschliessend sind die Pflichtenheftanforderungen in die folgenden Kategorien eingeteilt worden:

- *must*
- *nice to have*
- *none*

Dabei bildet die Kategorie *none* die Abgrenzung der Funktionalität der Design-Software ab. Alle Kategorien, inklusive Einteilung sind im detaillierten Pflichtenheft im Anhang [6] dargestellt. Die zum Projektabschluss hin erfolgte Bewertung der Erreichung der einzelnen Pflichtenheftanforderungen ist im Anhang A dargestellt. Dabei wurden die Pflichtenheftanforderungen in die folgenden Kategorien eingeteilt:

- Vollständig erfüllt
- Funktionalität aufgezeigt

3 Modellbeschreibung

Dieser Abschnitt beinhaltet eine Übersicht über die mit der Modellierungsumgebung Dymola® erarbeitete Design-Software. Zunächst werden die für die Simulation notwendigen physikalischen Grundlagen erläutert, anschliessend wird auf die Software mit ihren Teilfunktionen eingegangen.

3.1 Physikalische Grundlagen

Die physikalischen Grundlagen für die Modellbildung sind in den Jahres- bzw. Zwischenberichten [7] sowie in der Masterthesis von S. Schneider [8] ausführlich beschrieben. In den nachfolgenden Abschnitten wird daher auf entsprechende Herleitungen verzichtet.

3.1.1 Gleichungssystem

Die Grundlage des Modells bildet ein System aus vier gekoppelten partiellen Differentialgleichungen:

- Massenbilanz über alle Stoffe (Inertgas und Sorptive) (3-1)
- Stoffmengenbilanz für jede Komponente (3-2)
- Impulsbilanz über die Gasphase (3-3)
- Energiebilanz über die Gas- und Festphase (3-4)

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = -\vec{\nabla} \cdot (\rho \vec{u}) \quad (3-1)$$

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = -\vec{\nabla} \cdot (c_i \cdot \vec{u}) + \varepsilon \vec{\nabla} \cdot (D_i \vec{\nabla} c_i) - \rho_s \frac{\partial q}{\partial t} (1 - \varepsilon) \quad (3-2)$$

$$\frac{\partial \rho u}{\partial t} = -\vec{\nabla} \cdot (\rho u \vec{u}) + \varepsilon \vec{\nabla} \cdot (\nu \vec{\nabla} u) - \vec{\nabla} p + s_{pu} \rightarrow s_{pu} \gg 1 \rightarrow \vec{\nabla} p = \text{Ergun}(\rho, \varepsilon, u, D_p) \quad (3-3)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial h}{\partial t} &= -\vec{\nabla} \cdot (h \cdot \vec{u}) + \varepsilon \vec{\nabla} \cdot (\alpha \vec{\nabla} h) - \rho_s \frac{\partial q}{\partial t} (1 - \varepsilon) \Delta H - \dot{Q}_{\text{Wand}} \\ \dot{Q}_{\text{Wand}} &= f(\lambda_w, \rho_w, T_w, T_g) \end{aligned} \quad (3-4)$$

Weitere Informationen, Herleitung etc. finden sich in [8].

3.1.2 Kinetik

Der Stofftransport wird über einen Linear-Driving-Force-Ansatz (LDF) beschrieben. Die Berechnung des LDF-Koeffizienten erfolgt schrittweise:

1. Berechnung eines materialspezifischen effektiven Diffusionskoeffizienten
2. Geometriespezifische Berechnung des Stoffdurchgangskoeffizienten im Adsorbenskorn
3. Definition eines strömungsabhängigen Stoffübergangskoeffizienten auf das Adsorbenskorn
4. Kombination des Stoffdurchgangs- und Stoffübergangskoeffizienten in einem LDF-Koeffizienten



In den Vorfaktor LDF fließen hierbei ein LDF-Koeffizient und eine spezifische Oberfläche ein.

$$k_{LDF} = \frac{k_s k_d}{k_s + k_d} \quad (3-5)$$

$$\frac{\partial q}{\partial t} = LDF \cdot (X_{GGW} - X) \quad (3-6)$$

Weitere Informationen hierzu finden sich ebenfalls in [8].

3.1.3 Modellierung Stofftransport

Die folgenden Erläuterungen beziehen sich auf ein Festbettadsorber mit Kugelschüttung. Das Modell kann auf andere Sorbensgeometrien und Adsorberbauarten adaptiert werden.

Für die Berechnung der axialen Dispersion wird eine Korrelation von Wakao und Funazkri für Kugelschüttungen verwendet [9]. Diese setzt die Reynolds-Zahl und die Schmidt-Zahl in Verbindung zur axialen Dispersion. Der molekulare Diffusionskoeffizient D_m kann über die Beziehung von Wakao und Funazkri in einen axialen Dispersionskoeffizienten D_{ax} umgerechnet werden [10].

$$\frac{\varepsilon_{bed} D_{ax}}{D_m} = \varepsilon_0 + 0.5 Sc Re \quad (3-7)$$

Für kleine Reynolds-Zahlen wird ε_0 mit 0.23 angenähert. Daher gilt

$$\begin{aligned} \frac{\varepsilon_{bed} D_{ax}}{D_m} &= 0.23 + 0.5 Sc Re & Re < 1 \\ \frac{\varepsilon_{bed} D_{ax}}{D_m} &= 20 + 0.5 Sc Re & Re > 5 \end{aligned} \quad (3-8)$$

Für die Modellierung im Rahmen dieser Arbeit wurde ε_0 auf dem Wert 0.23 festgelegt, da die Reynolds-Zahlen in Adsorptionsprozessen normalerweise klein sind.

$$D_{ax} = \frac{1}{\varepsilon_{bed}} \cdot \left(0.23 + 0.5 \cdot \left(\frac{\eta_g}{\rho_g D_m} \right) \cdot \left(\frac{ud}{v_g} \right) \right) \cdot D_m \quad (3-9)$$

Informationen zur Berechnung des molekularen Diffusionskoeffizienten D_m finden sich in [8]. Ab ternären Gemischen wird wie schon bei der axialen Dispersion eine Vereinfachung der Maxwell-Stefan-Diffusion mit formaler Ähnlichkeit zum Fick'schen Gesetz zur Mittelung der Diffusionskoeffizienten verwendet [11], [12].

$$D_{m,i} = \frac{1 - y_i}{\sum_{j \neq i} \frac{y_j}{D_{m,ij}}} \quad (3-10)$$

Zur Abbildung des Phasenzustandes der Adsorptive und dessen Einfluss auf den Stofftransport in der Gasphase, wurde eine Korrekturfunktion zur Berechnung eines effektiven Transportkoeffizienten eingeführt. Damit lässt sich der Transportkoeffizient für das Adsorptiv in einem variabel zu definierenden Bereich zwischen den jeweiligen verschiedenen Transportkoeffizienten der Flüssig- und der Gasphase beschreiben. Hierzu wird eine Fermifunktion verwendet. Beispielfhaft ist diese in Formel (3-11) für die Temperatur dargestellt.

$$f(T) = \frac{1}{1 + e^{-a(T - T_{mean})}} \quad (3-11)$$

3.1.4 Axiale Dispersion beim Energietransport

Der diffusive Effekt im Energietransport beruht auf der axialen Wärmeleitung. Die Berechnung erfolgt wiederum über eine Korrelation von Wakao und Funazkri [27]) und berechnet sich mithilfe der Reynolds-Zahl und der Prandtl-Zahl.

$$\lambda_{ax} = (7 + 0.5 Pr Re) \cdot \lambda \quad (3-12)$$

$$\lambda_{ax} = \left(7 + 0.5 \left(\frac{\eta_g c_{p,g}}{\lambda_g} \right) \cdot \left(\frac{ud}{\nu_g} \right) \right) \cdot \lambda_g \quad (3-13)$$

$$\alpha_{ax} = \frac{\lambda_{ax}}{\rho c_p} \quad (3-14)$$

3.1.5 Physikalische Isothermenmodellierung

Als Basis für eine systematische Konzipierung eines Adsorptionsprozesses sind, wenn immer möglich, physikalische Isothermenmodelle zu verwenden. Ein physikalisches Sorptionsisothermenmodell ist beispielsweise das Verfahren von Dubinin [13]. Dubinin hat die Potenzialtheorie von Polanyi mit einem Ansatz erweitert. Dieser geht davon aus, dass nicht die Oberfläche eines Adsorbens, sondern seine Porengeometrie für die Adsorption entscheidend ist. Unter der Annahme eines thermischen Gleichgewichtes zwischen Adsorptiv und Adsorpt, sowie dem Voraussetzen von Idealgasverhalten kann die Differenz zwischen dem chemischen Potenzial des Adsorptivs und Adsorpts mit dem von Dubinin neu definierten Adsorptionspotenzial A gleichgesetzt werden (Vgl. Formel (3-15)) (Detaillierte Herleitung in [8]).

$$\Delta\mu_{ad-g}(p, T) = [\mu_{ad}^0 - \mu_g^0] + \left[RT \ln \left(\frac{p_{ad}}{p_g} \right) \right] = -RT \ln \left(\frac{p_{ad}}{p_g} \right) = -\Delta G = A \quad (3-15)$$

Das Prinzip von Dubinin beruht darauf, dass sich die Adsorptionsisothermen für unterschiedliche Temperaturen auf eine einzelne charakteristische Kurve reduzieren lassen. Diese charakteristische Kurve entspricht dem funktionellen Zusammenhang des eingelagerten Adsorptivolumens W vom Adsorptionspotenzial A ($W=f(A)$) und wird in Abbildung 4 als Dubinin-Kurve, am Beispiel der Stoffpaarung CO_2 / Zeolith, beschrieben.

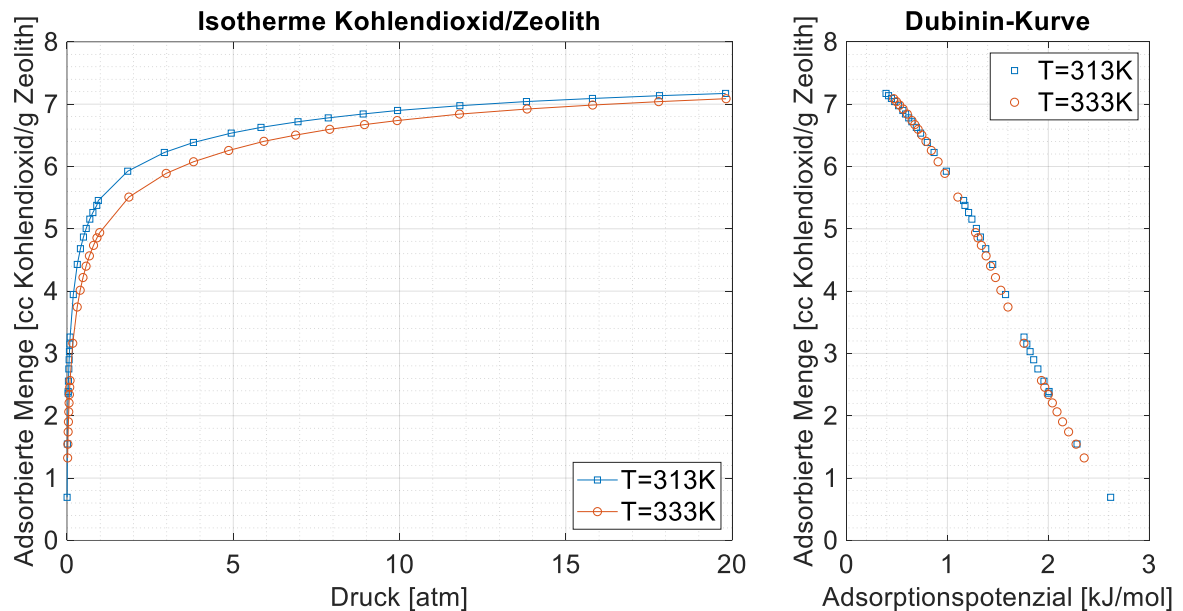


Abbildung 4: Links: Isothermen von Kohlendioxid auf Zeolith für 313 K (Quadrate) und 333 K (Kreise), rechts: Charakteristische Dubinin-Kurve

Um nun den funktionalen Zusammenhang $W=f(A)$ zu erhalten, kann der Datensatz mit einem polynomialen Ansatz gefittet werden:

$$W = f(A) = a_0 + a_1 \cdot A^1 + a_2 \cdot A^2 \dots + a_n \cdot A^n \quad (3-16)$$

Dieses Fitting gelingt gut, für die Bildung der Isothermen wird allerdings die Umkehrfunktion benötigt. Für Polynome höheren Grades wird es zunehmend schwierig bzw. nahezu unmöglich mit vertretbarem Rechenaufwand eine Umkehrfunktion zu bestimmen. Aus diesem Grund schlägt Astakhov [14] ein Fitting mit einem exponentiellen Ansatz vor:

$$W = f(A) = W_0 \cdot e^{\left(\frac{R \cdot T}{E} \cdot \ln \left(\frac{p_{sat}}{p} \right)^k \right)} \quad (3-17)$$

Hierbei wird nun das Adsorptivolumen mit dem Adsorptionspotenzial funktional verknüpft, wobei die Parameter W_0 , R und k als freie Fittingparameter zur Verfügung stehen. Das Finden einer Umkehrfunktion geschieht bei dieser Formulierung deutlich einfacher.

Diese Formulierung ist jedoch für den überkritischen Zustand nicht definiert. Hierzu muss das Druckverhältnis angepasst werden:

$$\frac{p_{sat}}{p} = \frac{p}{p_k} \cdot \left(\frac{T_k}{T} \right)^{\gamma} \quad (3-18)$$

3.1.6 Mehrstoffisothermen

In technisch relevanten Anwendungen sind oft mehrere Adsorptive vorhanden, die parallel adsorbiert werden. In diesem Fall muss das Konzept der Adsorptionsisothermen auf Mischungen verschiedener



Adsorptive ausgedehnt werden. Für die Beschreibung von Mehrstoffisothermen gibt es mehrere Ansätze, die sich in Ihrer Komplexität zum Teil stark unterscheiden.

- IAS-Methode (Ideal Adsorbed Solution)
- RAS-Methode (Real Adsorbed Solution)
- Methode von Nitta
- IE-Methode (Integral Equation)
- Erweiterung von Einstoffisothermen

Im Rahmen dieser Arbeit wird die IE-Methode verwendet. Die Mehrstoffisotherme wird dabei als Lösung einer Integralgleichung gewonnen. Dieses Verfahren ist allgemein anwendbar und kann alle Einstoffisothermen zu Mehrstoffisothermen kombinieren. Dies ermöglicht eine allgemeine Programmierung des Adsorptionsmodells, unabhängig von der verwendeten Isothermenart, einzige Voraussetzung ist eine explizite Beschreibbarkeit der dimensionslosen Beladung.

Gemäss Nieszporek [15] erfolgt die Bildung der Mischisotherme mit der Integral Equation-Methode gemäss Formel (3-19) (Wojciechowski-Mischisotherme).

$$\theta_{i,mix} = - \left(1 - \sum_{j \neq i}^n \theta_{j,mix} \right) \theta_i \quad (3-19)$$

Wojciechowski geht davon aus, dass zwischen den Adsorptionsenergien der einzelnen Komponenten keine Wechselwirkung besteht. Das heisst, die Adsorptive weisen ein ausreichend unterschiedliches Adsorptionsverhalten auf.

3.2 Modelica®-Modell

In Abbildung 5 ist das Grundmodell der implementierten Adsorptionskolonne dargestellt. Die Kolonne besteht aus einem Eintritts- sowie einem Austrittsvolumen, sowie einer beliebigen Anzahl (Diskretisierung) sogenannter Basismodule (Element 1 bis N). Eine Beschreibung des Basismoduls findet sich in Abschnitt 3.3.

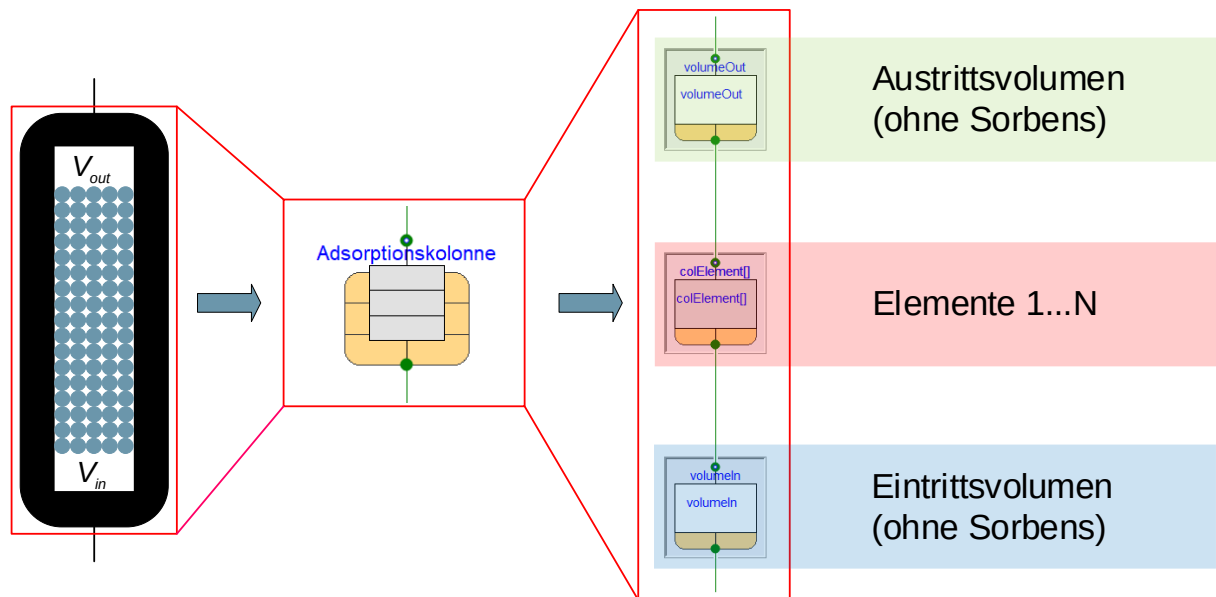


Abbildung 5: Kolonnenmodell der Design-Software mit Eintrittsvolumen (blau), diskretisierte Kolonne (rot) und Austrittsvolumen (grün)

3.3 Basismodul

Das Basismodul ist das Herzstück der Design-Software. Im Basismodul werden die in Abschnitt 3.1 genannten Erhaltungsgleichungen eindimensional gelöst. Durch ein Verknüpfen mehrerer Basismodule kann beispielsweise ein Festbettadsorber oder ein Rotationsadsorber diskretisiert werden. Dadurch wird es möglich, auch Dispersionseffekte in Strömungsrichtung zu beachten.

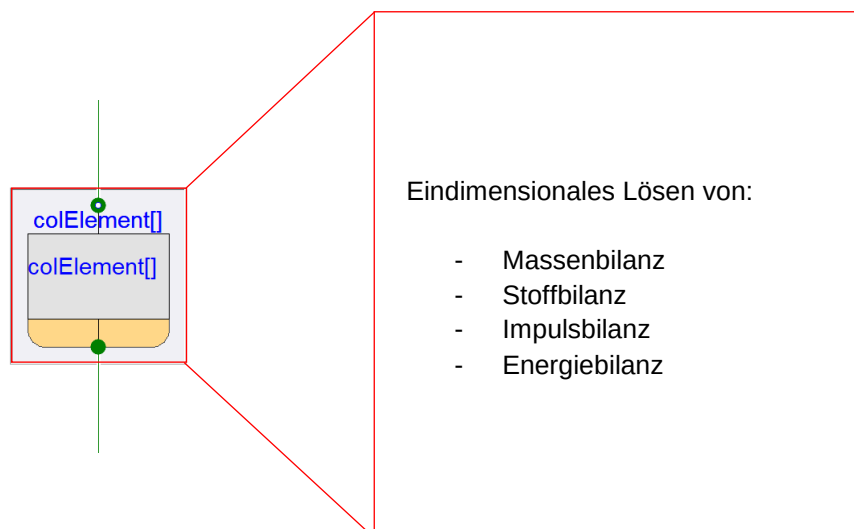


Abbildung 6: Eindimensionales Basismodul der Modelica®-Design Software



3.4 Gesamtmodell

Eine Gesamtübersicht der Modelica®-Design Software ist in Abbildung 7 dargestellt. Im Block 1 werden die Zusammensetzung und der Massenstrom, sowie weitere Parameter des Adsorptivs vorgegeben. Die Austrittsrandbedingung in Block 3 gibt die Gegebenheiten am Austritt vor. Während des Adsorptionsvorganges strömt das Adsorptiv in Richtung des grünen Pfeils durch die Adsorberkolonne (Block 2). Ist der Adsorptionsvorgang abgeschlossen, werden die Randbedingungen getauscht, und der Desorptionsvorgang in Richtung des roten Pfeils beginnt. Das Modell kann für abweichende Randbedingungen und Strömungsrichtungen beliebig angepasst werden. Die Anpassung der Randbedingungen an vordefinierten Zeitpunkten erfolgt innerhalb des Blocks 4 (State-Machine). Im Block 5 erfolgt eine Erfassung der maximalen Austrittskonzentration nach der Adsorberkolonne (Erkennen von Durchbrüchen). Der Block 6 dient der energetischen und ökonomischen Bewertung des Prozesses.

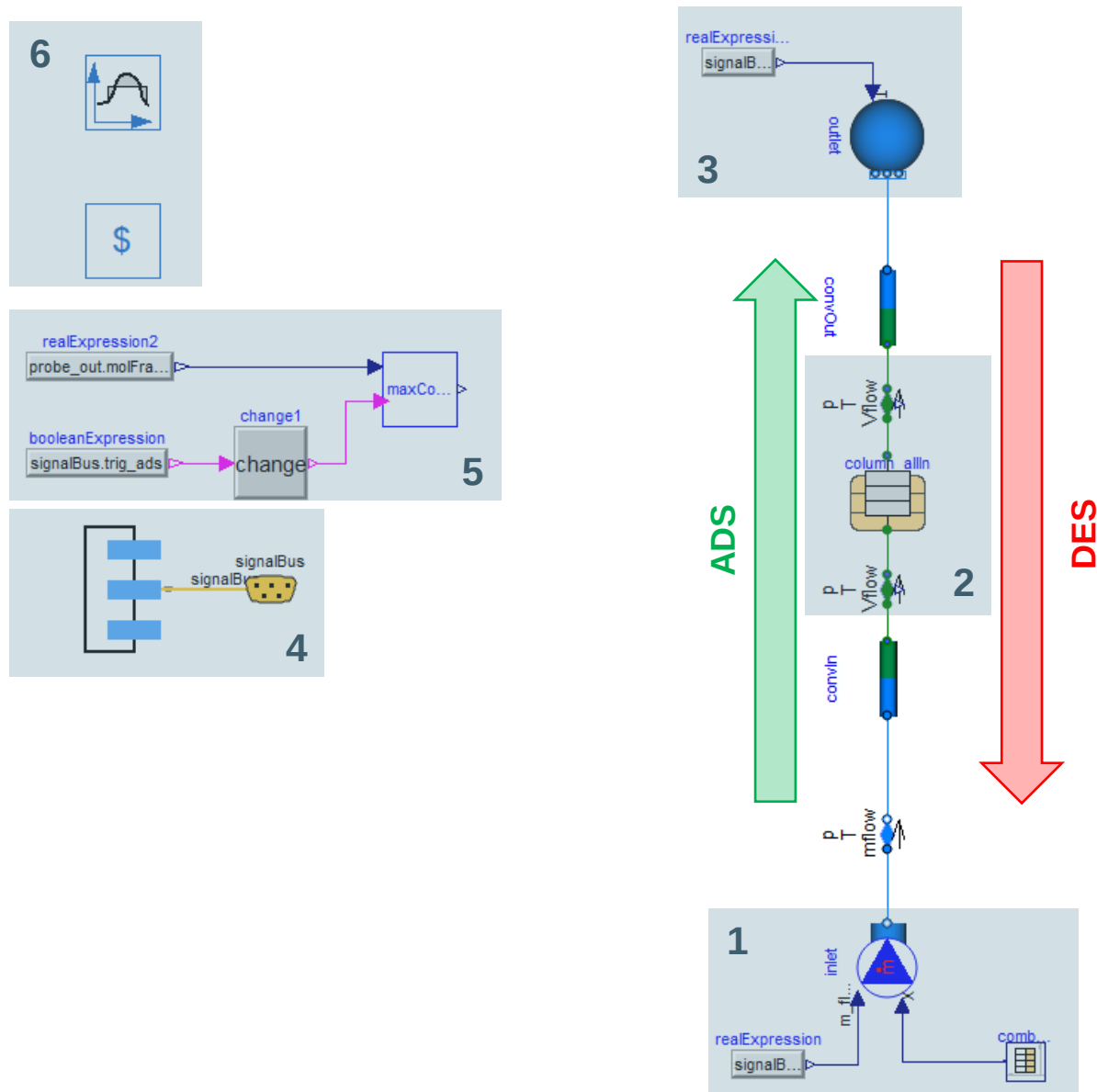


Abbildung 7: Gesamtmodell der Design-Software, implementiert mit Modelica®

4 Ergebnisse und Diskussion

Die erarbeitete Modelica®-Design Software ist, wie oben bereits beschrieben, auf zwei Referenzfälle angewendet worden. In diesem Kapitel wird zunächst ein Leitfaden zur Konzipierung erläutert. Anschliessend werden die durchgeführten Arbeiten und Ergebnisse der beiden Fälle werden erläutert.

4.1 Leitfaden zur Auslegung eines Sorptionsprozesses

Zur Unterstützung der Konzipierung von industriellen Ad- und Desorptionsprozessen wurde ein Leitfaden erstellt. Dieser Leitfaden soll als Hilfsmittel für die Auslegung unterschiedlichster Sorptionsprozesse dienen. Die Konzipierung erfolgt dabei unter Zuhilfenahme des Werkzeuges SYSKON.

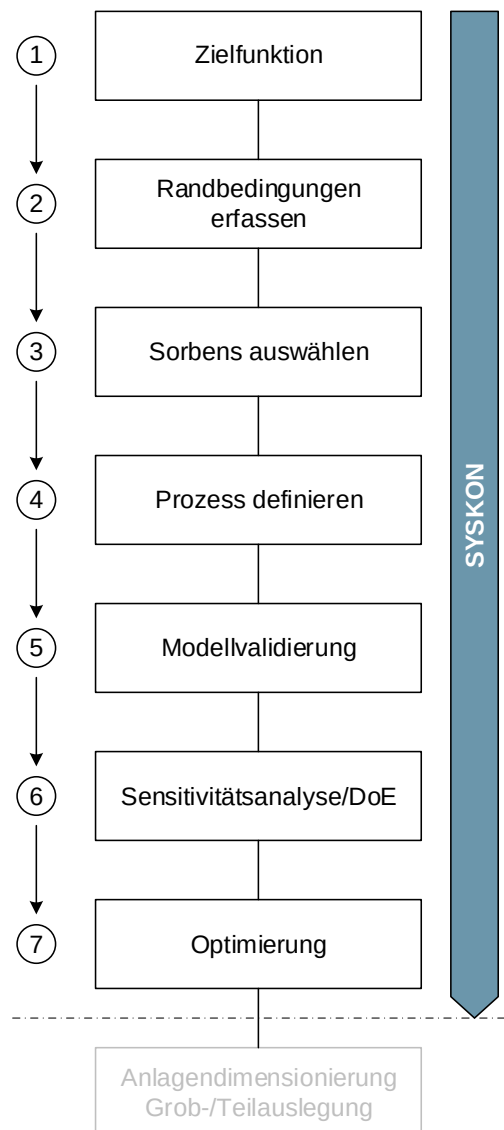


Abbildung 8: Leitfaden zur systematischen Konzipierung industrieller Ad- und Desorptionsprozesse

- (1) Zunächst ist eine Zielfunktion zu definieren. Diese Zielfunktion kann multikriteriell sein und somit aus verschiedenen, gewichteten Kriterien, wie beispielsweise Energiebedarf, Anlagen- und Betriebskosten, Funktionserfüllung / Abscheidegrad, Grösse etc., zusammengesetzt sein.
- (2) Anschliessend ist die Sorptionsaufgabe detailliert zu erfassen und als Randbedingungen bzw. Eingangsbedingungen innerhalb der Modelica®-Design Software zu hinterlegen. Dies können Adsorptive, Adsorptivkonzentrationen, Umgebungsbedingungen, Prozessparameter etc., sein.
- (3) Im dritten Schritt erfolgt die Auswahl des Sorbens. Dabei kann die folgende Grafik unterstützend dienen:

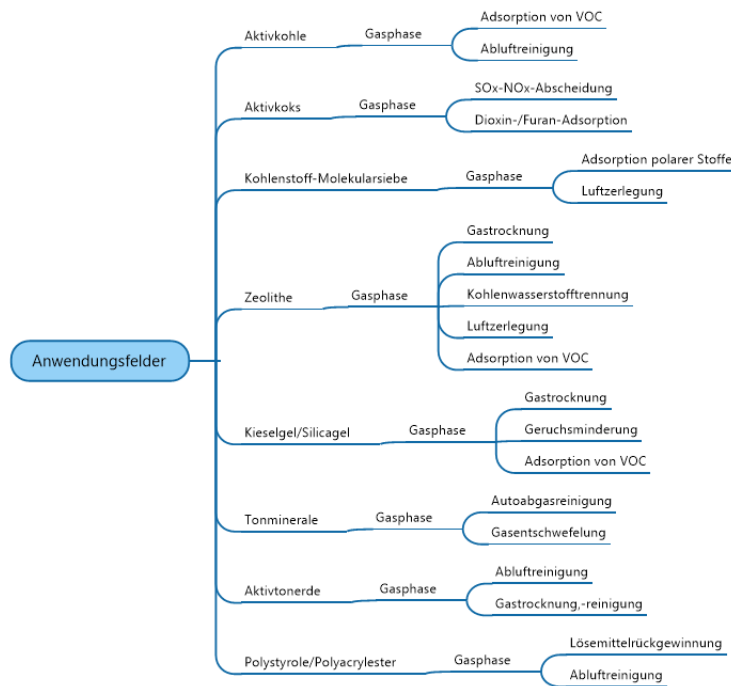


Abbildung 9: Anwendungsfelder verschiedener Adsorbentien

Eng verknüpft mit der Sorbensauswahl sind Überlegungen zur Prozessführung und der Bauart der Sorptionseinrichtung. Prozessführung und Bauart sollten dabei kombiniert betrachtet werden, da in der Regel eine starke Wechselwirkung zwischen diesen beiden Punkten vorhanden ist. Daten zur Beschreibung der Gleichgewichtsbeladung der Sorbens-Sorptiv-Paarungen, sowie Daten zur Kinetik sind zusammenzutragen (vorzugsweise Herstellerangaben bzw. Literatur). Sind diese Daten nicht bekannt, kann eine Isothermen-Extrapolation, basierend auf anderen Sorptiven bei gleichem Sorbens, innerhalb der SYSKON-Arbeitsumgebung erfolgen. Anschliessend werden die Isothermen mithilfe physikalischer Isothermen-Modelle (Dubinin-Astakhov) abgebildet.

- (4) Im vierten Schritt erfolgt die Prozessdefinition. Dazu zählen beispielsweise die Bauart des Adsorbers (Festbett, Rotor, Wirbelschicht etc.), sowie die Prozessführung, insbesondere das Desorptionsverfahren. Dabei muss im ersten Schritt die Prozessführung definiert werden. Die



Bauart folgt, aufgrund der unter Punkt 3 genannten Abhängigkeiten, im nächsten Schritt. Unter Umständen ist dieser Vorgang iterativ durchzuführen.

- (5) Anschliessend folgt die Modellvalidierung. Vorzugsweise geschieht die Modellvalidierung anhand eines Referenzfalles, welcher durch ausreichend vorhandene Messdaten eine Validierung/Kalibrierung des Modells ermöglicht. Sind keine ausreichenden Messdaten, besonders zur Beschreibung der Gleichgewichtsbeladung der Sorbens-Sorptiv-Paarungen, sowie Daten zur Kinetik vorhanden, können experimentelle Untersuchungen zur Bereitstellung der Daten durchgeführt werden. Die Hochschule Luzern verfügt mit dem dynamischen Sorptionsanalysator MixSorb L[®] von **3P Instruments** über die nötige Infrastruktur und Kompetenzen zur Durchführung entsprechender Untersuchungen.
- (6) Nach abgeschlossener Validierung und Kalibration wird zur Bestimmung der einflussreichen Parameter eine Sensitivitätsanalyse durchgeführt. Die Sensitivitätsanalyse erfolgt mithilfe eines vollautomatischen MATLAB[®]-Skripts, welches über eine Schnittstelle mit der Modelica[®]-Design Software in Verbindung steht.
- (7) Sind die einflussreichsten Parameter gefunden, können damit systematische Parameterstudien (DoE) durchgeführt werden. Eine automatisierte Optimierungsumgebung ermöglicht schliesslich das Finden der Parameterkombination, welche zu einer bestmöglichen Erfüllung der Zielfunktion führt.

Im Anschluss an eine Konzipierung erfolgt die Grob- und Feinauslegung der Sorptionsanlage. Auch diese Schritte können durch das Werkzeug *SYSKON* unterstützt werden. Gemäss dem Leitfaden wurden am Ende der Konzipierung allen wesentlichen Einflussparameter des Sorptionsprozesses festgelegt, wobei deren Wechselwirkung untersucht und nach einer definierten Zielfunktion optimiert wurde. Für eine Anlagengestaltung sind zum Beispiel geometrische Dimensionen der zur Verfügung stehende Standardkomponenten, detaillierter zu berücksichtigen. Diese haben eine Auswirkung auf die Anlagenkosten und auch eine Rückwirkung auf die Energieeffizienz. Im Werkzeug *SYSKON* lassen sich diese veränderten Parameter wiederum einpflegen und erneut anhand einer definierten Zielfunktion optimieren. Damit wird das Finden einer optimierten Anlagengestaltung im Kontext von konkurrierenden Zielen unterstützt.

4.2 Referenzfall «Sorptionsrotor»

4.2.1 Übersicht

Das Unternehmen **Givaudan International SA** stellt unter anderem synthetische Geruchsstoffe her. Um die Abluft der Prozesse und Gebäude von Geruchsstoffen zu reinigen, wird ein Sorptionsrotor, wie in Abbildung 10 dargestellt, verwendet. Der Sorptionsrotor enthält eine wabenförmige Struktur, auf welcher ein Adsorbens aufgetragen ist. Von dieser Struktur existieren die in Abbildung 11 gezeigten Bohrproben. Der Sorptionsrotor wird mit der beladenen Abluft (Punkt 1) des Industrieprozesses in seinem Adsorptionsteil durchströmt. Der Sorptionsrotor wird kontinuierlich von Desorptionsluft (Punkt 4) sowie Kühlluft (Punkt 5) durchströmt. Aus Geheimhaltungsgründen werden an dieser Stelle relevante Angaben nicht gemacht. Das Sorbens des Sorptionsrotors wurde dem Industriepartner vom Hersteller des Rotors nicht mitgeteilt.

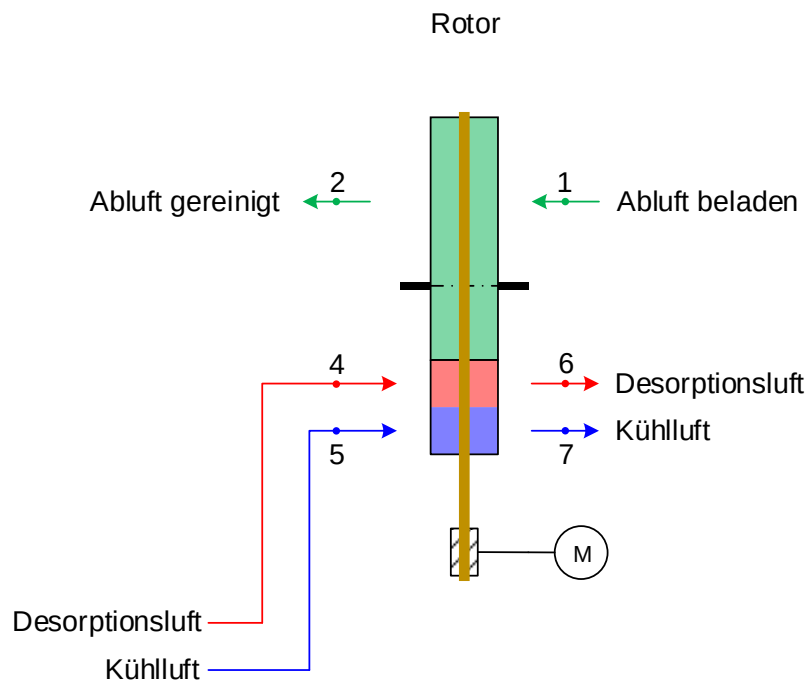


Abbildung 10: Übersicht der Abluftreinigungsanlage von **Givaudan International SA** mit Sorptionsrotor



Tabelle 1: Prozessdaten Referenzfall «Sorptionsrotor», Sorptionsrotor Seibu Giken®

Parameter	Zustandspunkt	Wert
Prozess		
Temperatur beladene Abluft	1	25°C
Temperatur vorgereinigte Abluft	2	k.A.
Temperatur gereinigte Abluft	3	k.A.
Temperatur Desorptionsluft Eintritt	4	200°C (kurzzeitig 300°C)
Temperatur Kühlluft	5	25°C
Temperatur Desorptionsluft Austritt	6	k.A.
Temperatur Kühlluft	7	k.A.
Volumenstrom beladene Abluft	1	50'000 m ³ /h
Volumenstrom Desorptionsluft	4	5'000 m ³ /h
Volumenstrom Kühlluft	5	5'000 m ³ /h
Gesamtdruck System	-	1 bar
Rotordurchmesser	-	2 m
Rotortiefe	-	0.5 m
Flächenanteil Adsorption	-	3/4
Flächenanteil Desorption	-	1/8
Flächenanteil Kühlung	-	1/8
Zykluszeit (pro Umdrehung)	-	22 h
Sorbens		
Art	-	k.A.
Hersteller	-	Seibu Giken DST AB
Porendurchmesser	-	k.A.
Tortuosität	-	k.A.
Porosität	-	k.A.
Adsorbensform	-	Beschichtung
Sorptive		
Summenformel	-	C ₂ H ₆ S, Dimethylsulfid
	-	C ₉ H ₉ N, Skatol
	-	C ₅ H ₆ OS, Furfurylmercaptan
	-	H ₂ O, Wasser
	-	C ₂ H ₆ O, Ethanol
	-	C ₁₀ H ₁₆ , Limonen
Lennard-Jones-Potenzial	-	k.A.
Wärmeleitfähigkeit	-	k.A.
Spez. Wärmekapazität	-	k.A.
Dichte	-	k.A.
Viskosität	-	k.A.
Eintrittskonzentrationen	1	5 ppm resp. 30 ppm

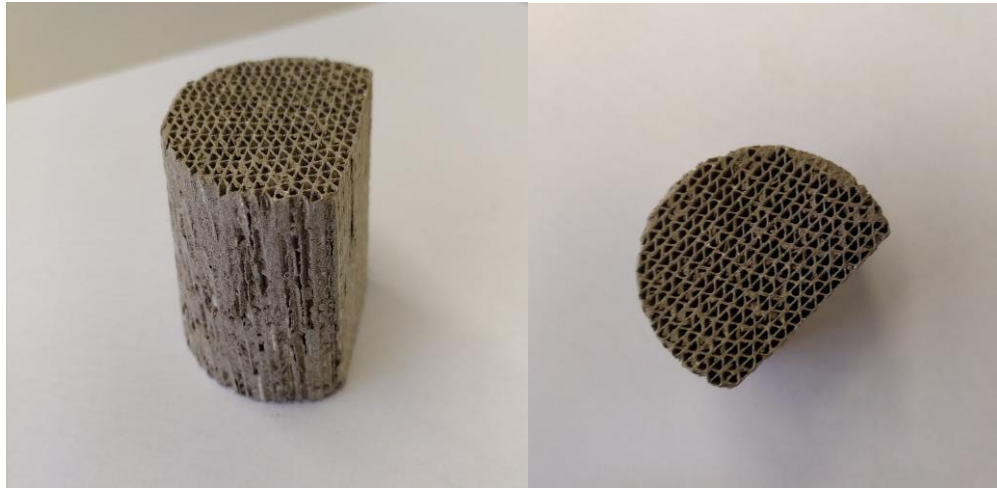


Abbildung 11: Bohrkern der Wabenstruktur des Sorptionsrotors von **Givaudan International SA**

4.2.2 Lastenheft

Vom Industriepartner wurde ein Lastenheft mit 6 verschiedenen Szenarien definiert. Die Tabelle 2 zeigt eine Übersicht über diese Szenarien mit den jeweiligen Randbedingungen. Die Szenarien beinhalten jeweils unterschiedliche Adsorptive (Geruchsträgerstoffe und Lösemittel), mit denen der Sorptionsrotor, zusammen mit einem Inertgas, durchströmt wird. Die Geruchsträgerstoffe werden jeweils mit einer Konzentration von 5 vppm modelliert, die Lösemittel mit 30 vppm. Stellvertretend für die Kontaminierung der Prozessabluft wurden die Stoffe Dimethylsulfid, Skatol und Furfurylmercaptan definiert, für die Lösemittel H₂O-Dampf, Ethanol und Limonen.

Tabelle 2: Szenarien mit Randbedingungen

	Geruchsträgerstoffe			Lösemittel		
	<i>Tiefsieder</i>	<i>Hochsieder</i>		<i>Anorganisch</i>	<i>Organisch</i>	
	Dimethylsulfid	Skatol	Furfurylmercaptan	H ₂ O-Dampf	Ethanol	Limonen
Formel	C ₂ H ₆ S	C ₉ H ₉ N	C ₅ H ₆ OS	H ₂ O	C ₂ H ₆ O	C ₁₀ H ₁₆
CAS	75-18-3	83-34-1	98-02-2	7732-18-5	64-17-5	5989-27-5
T _s	35°C	265°C	155°C	100°C	78°C	176°C
m _{mol}	62.14 g/mol	131.17 g/mol	114.16 g/mol	18 g/mol	46.07 g/mol	136.24 g/mol
dh _v	53.6 kJ/kg	93 kJ/kg	79.6 kJ/kg	2257 kJ/kg	73.4 kJ/kg	77.2 kJ/kg
dh _{ads}	26.8 kJ/kg	46.5 kJ/kg	39.8 kJ/kg	47 kJ/kg	36.7 kJ/kg	38.6 kJ/kg
V _{diff}	61.88	172	116.86		50.36	196.68
S1			5 vppm			
S2			5 vppm	50 % r.F.		
S3			5 vppm	80 % r.F.		
S4	5 vppm					
S5	5 vppm				30 vppm	
S6	5 vppm					30 vppm

4.2.3 Modelica®-Modell «Sorptionsrotor»

Abbildung 12 zeigt das Modelica®-Modell des Referenzfalls «Sorptionsrotor». Der in Kapitel 4.2.1 beschriebene Prozess verwendet eine Temperaturwechseldesorption (TSA). Aus diesem Grund mussten keine nennenswerten Änderungen an der Modelica®-Design Software vorgenommen werden.

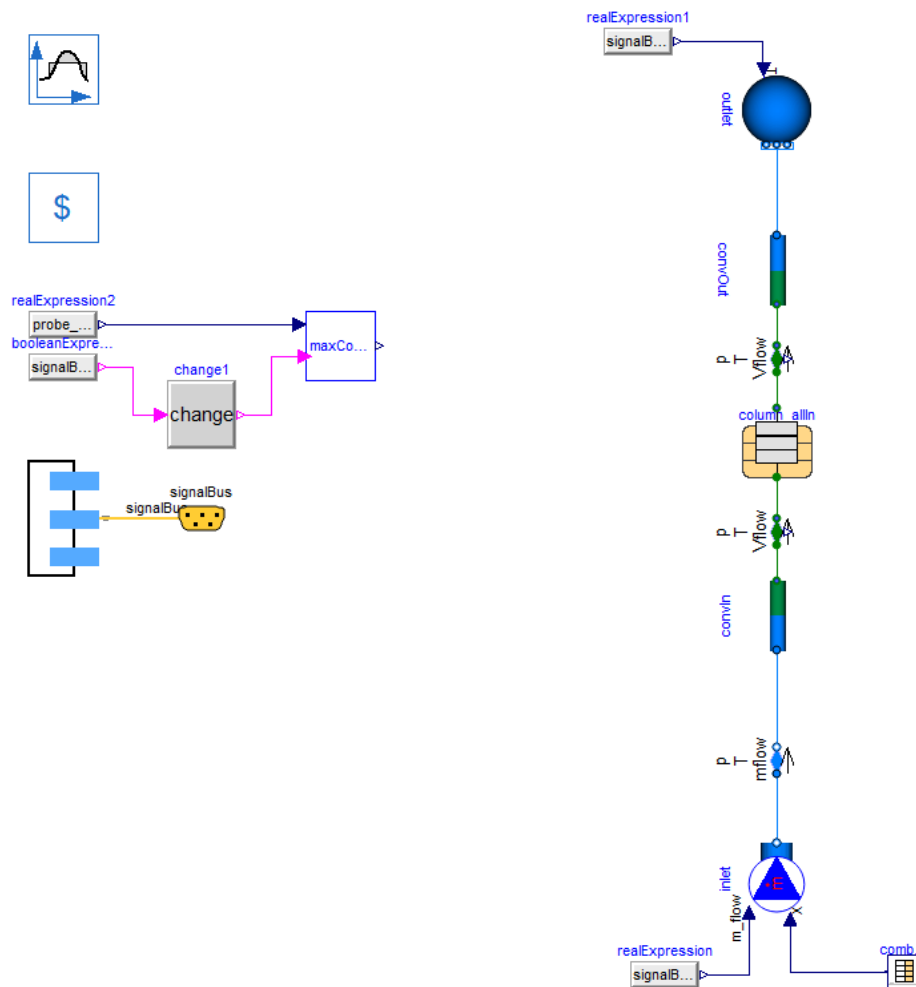


Abbildung 12: Modelica®-Modell des Referenzfalls «Sorptionsrotor»

4.2.4 Isothermenextrapolation

Bei Modellierungen dieser Art wird grundsätzlich angestrebt, sowohl die Isothermen, als auch die Durchbruchskurven der Stoffpaarungen experimentell zu ermitteln, sofern sie nicht in der Literatur verfügbar sind. In diesem Anwendungsfall hingegen, ist das Sorbens des Rotors nicht bekannt, da der Lieferant diese Information als proprietär einstuft. Als Folge wurden das Sorbens auf der Grundlage begründeter Annahmen eingegrenzt und die notwendigen Daten mittels des unten beschriebenen Vorgehens bestimmt, was mit entsprechendem Aufwand verbunden war.

Zunächst wurde ein mögliches Sorbens anhand von Isothermen und Stoffeigenschaften gesucht. Ein mögliches Sorbens ist Zeolith. Zeolithe sind unter anderem anhand ihres Moduls gemäss Formel (4-1) klassifizierbar [3].



$$n = \frac{N_{\text{SiO}_2}}{N_{\text{Al}_2\text{O}_3}} \quad (4-1)$$

Der Modul beschreibt das Verhältnis von Silizium zu Aluminium. Je mehr Silizium und je weniger Aluminium ein Zeolith enthält, desto weniger dicht ist die negative Ladung in seinem Gitter und desto apolarer ist auch seine innere Oberfläche. Apolarität kann also mit Hydrophobizität und einem hohen Modul gleichgesetzt werden. Hydrophobe Zeolithe adsorbieren im Gegensatz zu hydrophilen Zeolithen weniger H₂O-Dampf. Stattdessen sind sie in der Lage, aus feuchter Luft organische Moleküle zu adsorbieren.

Gemäss [3] lassen sich die folgenden Zeolithe unterscheiden:

Tabelle 3: Modul bei Zeolithen nach [3]

Zeolith	Modul n
Typ A	1
Typ X	1-2
Typ Y	2-5

Für die Abtrennung von VOCs aus einem feuchten Abluftstrom eignet sich deshalb der Zeolith Typ Y am besten, da er angemessen apolar ist. Um die VOC-Trennleistung weiter zu verbessern, kann der Y-Zeolith noch dealuminiert werden. Er wird dann Zeolith DaY (Dealuminated Y-Zeolite) genannt. Zeolith DaY wird oft für die Abluftreinigung verwendet. Dealuminierte Y-Zeolithe besitzen ein grosses Adsorptionsvermögen für organische Stoffe bei einer, im Vergleich zu den üblichen hydrophilen Zeolithen, deutlich verminderten Adsorption von H₂O-Dampf. Sie sind also für die Reinigung von Abgasströmen, die mit organischen Stoffen und H₂O-Dampf beladen sind, geeignet. Ausserdem sind sie gut einsetzbar bei der Desorption von Zeolithen mit einem heissen Gas (z. B. N₂, He), wobei die Adsorptive im Desorptionsgasgemisch in einer Kühlfalle kondensieren. Dadurch lassen sich die kondensierten Stoffe zurückgewinnen [16].

Aufgrund der oben genannten Überlegungen wird nachfolgend angenommen, dass der Sorptionsrotor mit einem DaY-Zeolith beschichtet ist. In der Veröffentlichung [17] sind Isothermen von n-Butan auf DaY-Zeolith zu finden. Es existieren jedoch keine Isothermendaten für die in Tabelle 1 genannten Adsorptive auf DaY-Zeolith. Daher erfolgte zunächst eine Isothermenextrapolation der in Abbildung 13 gezeigten Isothermen von n-Butan auf DaY-Zeolith.

Verfahren von Dubinin-Astakhov

Mit dem Verfahren von Dubinin-Astakhov kann der Isothermensatz aus [16] gefittet werden (Siehe Abbildung 13). Im Falle von n-Butan ist das Adsorptiv unterkritisch, wodurch die Satttdampfkurve zur Bestimmung der Sättigungsdrücke und Dichten verwendet wird. Die Sättigungszustände von n-Butan sind in Tabelle 4 dargestellt, Die Ergebnisse des Fittings sind in Tabelle 5 zu finden.

Tabelle 4: Sättigungszustände von n-Butan

Temperatur	Druck	Dichte
45°C	4.5 bar	570.15 kg/m ³
65°C	7.12 bar	537.8 kg/m ³
80°C	10 bar	510 kg/m ³

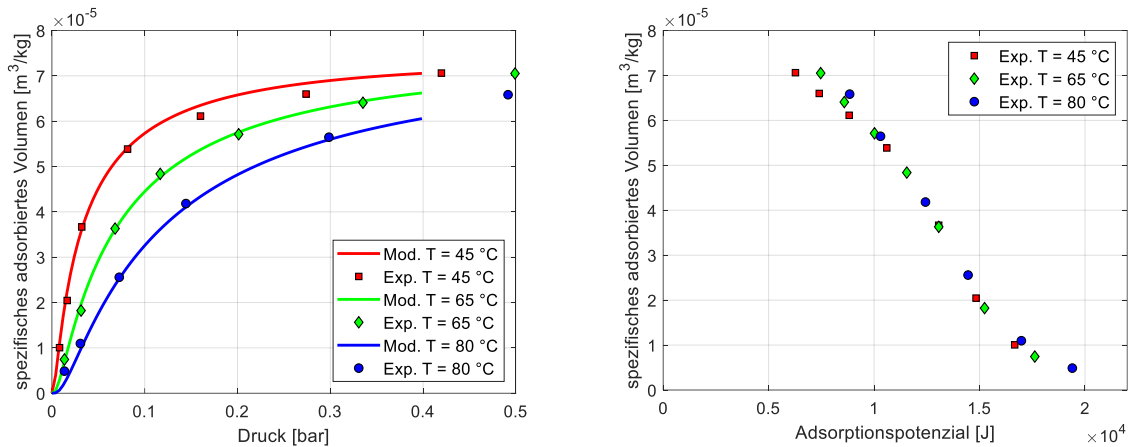


Abbildung 13: Links: Isothermen von n-Butan auf DaY-Zeolith für 45°C, 65°C und 80°C, gefittet mittels Dubinin-Astachov. Rechts: Charakteristische Kurve von n-Butan auf DaY-Zeolith

Tabelle 5: Fitting-Parameter n-Butan auf DaY-Zeolith mit Dubinin-Astachov

Parameter	
W_0	$7.3 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3/\text{kg}$
βE_0	14'227 J
n	4.03

Berechnung der Adsorptivparameter

Dimethylsulfid besteht gemäss Summenformel aus 2 ($-\text{CH}_3$)-Gruppen und einer ($-\text{S}-$)-Gruppe. Damit lassen sich die Gruppenbeiträge der beiden doppelten Gruppen berechnen. Die funktionalen Gruppen von Dimethylsulfid sind in Tabelle 6 dargestellt. Hierbei entsprechen T_c , p_c und V_c den kritischen Parametern, T_b der Normsiedetemperatur und T_m der Schmelztemperatur.

Tabelle 6: Funktionale Gruppen von Dimethylsulfid

Gruppenanzahl	Beschreibung	T_c	p_c	V_c	T_b	T_m
1	-S-	0.0119	0.0049	54	68.78	34.40
2	$-\text{CH}_3$	0.0141	-0.0012	65	23.58	-5.10
Summe	$\sum G_i$	0.0401	0.0025	184	115.94	24.2

Anhand der Gleichungen aus der Tabelle 7 folgen direkt die Stoffgrössen (Gl. (4-2) bis (4-10)).

$$T_b = 198.2 + \sum G_i = 314.1 \text{ K} \quad (4-2)$$

$$T_m = 122.5 + \sum G_i = 146.7 \text{ K} \quad (4-3)$$

$$T_c = T_b \left[0.584 + 0.965 \sum G_i - \left(\sum G_i \right)^2 \right]^{-1} = 505.8 \text{ K} \quad (4-4)$$

$$p_c = \left[0.113 + 0.0032 \cdot N_A - \sum G_i \right]^{-2} = 51.5 \text{ bar} \quad (4-5)$$



$$V_c = 17.5 + \sum G_i = 201.5 \frac{\text{cm}^3}{\text{mol}} \quad (4-6)$$

$$T_r = \frac{T_b}{T_v} = \frac{314.1 \text{ K}}{505.8 \text{ K}} = 0.62 \quad (4-7)$$

$$\alpha = -\ln(51.5) - 5.92714 + \frac{6.09648}{0.62} + 1.28862 \cdot \ln(0.62) - 0.169347 \cdot 0.62^6 = -0.675 \quad (4-8)$$

$$\beta = 15.2518 - \frac{15.6875}{0.62} - 13.4721 \cdot \ln(0.62) + 0.43577 \cdot 0.62^6 = -3.57 \quad (4-9)$$

$$\omega = \frac{-0.675}{-3.57} = 0.189 \quad (4-10)$$

Die Ergebnisse dieser Berechnungen werden in Tabelle 7 mit Werten aus der Literatur verglichen (Literaturwerte aus [18]).

Tabelle 7: Vergleich der abgeschätzten Stoffeigenschaften von Dimethylsulfid mit Literaturwerten

Parameter	Literatur	Joback-Methode	Rel. Fehler
T_b	310.66 K	314.1 K	1.1%
T_m	174.9 K	146.7 K	-16.1%
T_c	503.3 K	505.8 K	0.5%
p_c	55 bar	51.5 bar	6.4 %
V_c	202.9 cm ³ /mol	201.5 cm ³ /mol	0.7%
	Literatur	Lee-Kesler-Methode	Rel. Fehler
ω	0.191	0.189	0.9%

Die vorhandenen Daten am kritischen Punkt genügen, um ein Phasendiagramm zu erzeugen (vgl. Abbildung 14). An dieser Stelle muss gemäss Wood [19] die Annahme getroffen werden, dass der Affinitätsfaktor proportional zur kritischen Temperatur ist. Wood [19] hat diverse Korrelationen für den Affinitätsfaktor hergeleitet. Für die Abhängigkeit von der kritischen Temperatur folgt:

$$\beta = aT_c^m \quad (4-11)$$

Einsetzen der Parameter liefert:

$$\beta = 0.00178 \cdot T_c^1 \quad (4-12)$$

Damit folgen Gl. (4-13) bis (4-15).

$$\frac{\beta_{\text{Dimethylsulfid}}}{\beta_{n\text{-Butan}}} = \frac{0.00178 \cdot T_{c,\text{Dimethylsulfid}}}{0.00178 \cdot T_{c,n\text{-Butan}}} \quad (4-13)$$



$$\frac{\beta_{\text{Dimethylsulfid}}}{\beta_{n\text{-Butan}}} = \frac{T_{c,\text{Dimethylsulfid}}}{T_{c,n\text{-Butan}}} \cdot \beta_{n\text{-Butan}} = \frac{505.8 \text{ K}}{425.6 \text{ K}} \cdot \beta_{n\text{-Butan}} = 1.19 \cdot \beta_{n\text{-Butan}} \quad (4-14)$$

$$(\beta E_0)_{\text{Dimethylsulfid}} = 1.19 \cdot (\beta E_0)_{n\text{-Butan}} = 1.19 \cdot 14'227 \text{ J} = 16'907.9 \text{ J} \quad (4-15)$$

Unter der Annahme eines konstanten Porenvolumens lässt sich die Beladung extrapolieren. Die Sättigungszustände sind in Tabelle 8 dargestellt:

Tabelle 8: Sättigungszustände Dimethylsulfid

Temperatur	Druck	Dichte
45°C	1.3 bar	835 kg/m ³
65°C	2.4 bar	804.9 kg/m ³
80°C	3.7 bar	785 kg/m ³

Abbildung 14 beinhaltet die Phasendiagramme von Dimethylsulfid.

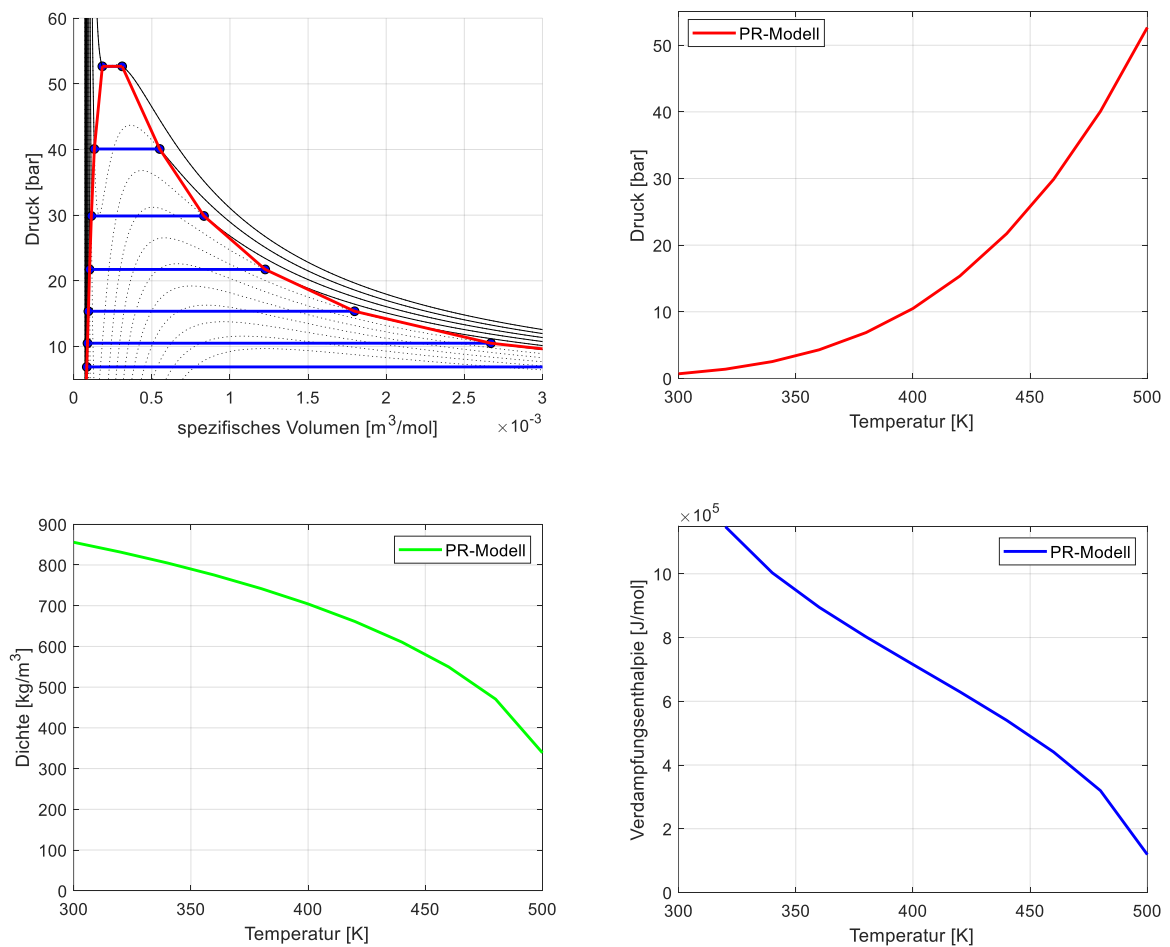


Abbildung 14: Phasendiagramme berechnet mittels Peng-Robinson-Zustandsgleichung. Links oben: Phasendiagramm von Dimethylsulfid. Rechts oben: Sättigungslinie von Dimethylsulfid. Links unten: Sättigungsdichte (Flüssigphase) von Dimethylsulfid. Rechts unten: Verdampfungsenthalpie von Dimethylsulfid.

Das spezifische Porenvolumen sowie der Heterogenitätsparameter bleiben identisch, da diese nur vom Adsorbens abhängig sind. Die Dubinin-Astakhov-Parameter sind in Tabelle 9 zu finden. Die Isothermen für Dimethylsulfid auf DaY-Zeolith sind in Abbildung 15 dargestellt.

Tabelle 9: Dubinin-Astakhov-Parameter für Dimethylsulfid auf DaY-Zeolith

Parameter	
W_0	$7.3 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3/\text{kg}$
βE_0	16'907.9 J
n	4.03

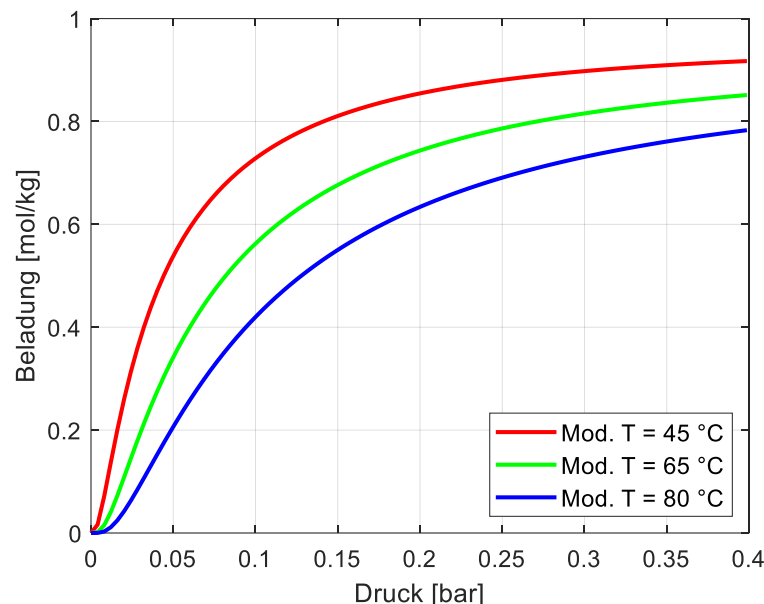


Abbildung 15: Isothermen von Dimethylsulfid auf DaY-Zeolith

Es ist ersichtlich, dass diese Isothermen in Abbildung 15 bei kleinen Partialdrücken einen S-förmigen Verlauf zeigen (Gleichgewichtsbeladung ist bei sehr kleinen Adsorptivpartialrücken sehr niedrig). Solche Isothermen sind für die Adsorption von Adsorptivkonzentrationen im zweistelligen ppm-Bereich daher ungeeignet. Aus diesem Grund wurden weitere, infrage kommende, Adsorbentien gesucht. Von **Givaudan International SA** wurden Isothermen von Dimethylsulfid, Ethanol und Furan auf Aktivkohle EcoSorb CS, sowie EcoSorb GXB zur Verfügung gestellt.

Mit diesen Daten wurden ebenfalls über das eingehend beschriebene Extrapolationsverfahren die Isothermen der 5 relevanten Adsorptive auf EcoSorb CS berechnet. Als Ausgangslage dienten dabei die Isothermen von Dimethylsulfid auf EcoSorb CS (Siehe Abbildung 16 links). In Abbildung 16 rechts sind beispielhaft die extrapolierten Isothermen für vier verschiedene Temperaturen dargestellt. Weitere extrapolierte Isothermen sind im Anhang des Meilensteinberichts 4 [20] zu finden.

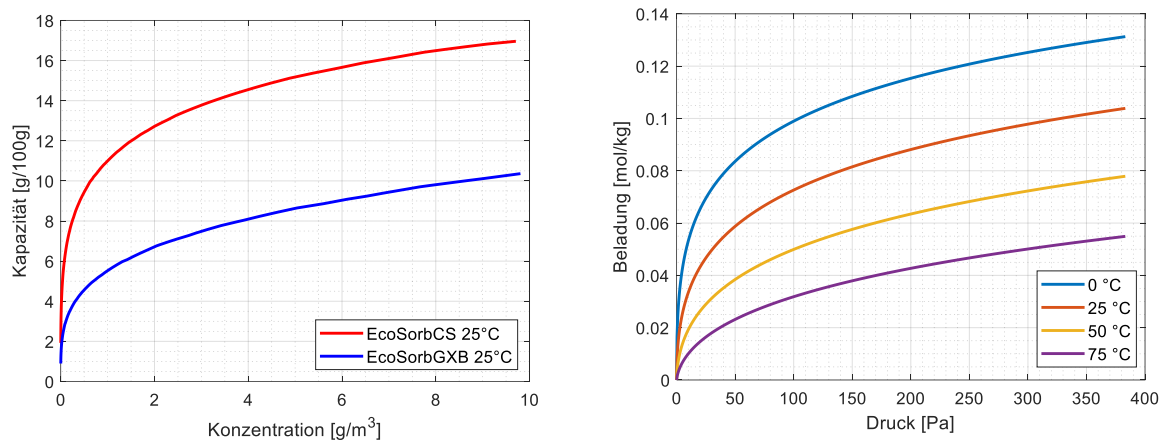


Abbildung 16: Links: Zur Verfügung gestellte Rohdaten für Dimethylsulfid auf EcoSorb CS sowie EcoSorb GXB bei 25°C, rechts: Extrapolierte Isothermen für Dimethylsulfid auf EcoSorb CS bei 0°C, 25°C, 50°C und 75°C

Diese Isothermen weisen keinen S-förmigen Verlauf bei kleinen Partialdrücken auf. Da die Gleichgewichtscharakteristik von DaY-Zeolith nicht plausibel war, sind schlussendlich die von Givaudan International SA zur Verfügung gestellten Gleichgewichtsdaten von Aktivkohle EcoSorb CS für die Modellierung verwendet worden.

Fazit

Obwohl die Joback-Methode deutliche Schwächen aufweist und nur zur Abschätzung von Moleküleigenschaften taugt, ist sie eine gute Methode für die Abschätzung der Isothermen [21]. Die Zustandsgleichung von Peng-Robinson erlaubt (zumindest bezüglich des untersuchten n-Butans) eine sehr genaue Vorhersage der für die Isothermen benötigten Sättigungslinien.

Generell hat sich auch hier gezeigt, wie entscheidend die Kenntnis der Adsorbentien und der Isothermen bzw. Durchbruchkurven der Stoffpaarungen für die Modellierung und Simulation sind. Experimentelle Untersuchungen der thermodynamischen Gleichgewichte und Kinetik sollten vielfach den Ausgangspunkt von Prozessanalysen darstellen.

4.2.5 Validierung des Modells

Für die Validierung des Modells erfolgte eine Implementierung der Szenarien 1, 4, 5 und 6 in Modelica®. Die Randbedingungen sind entsprechend der Tabelle 11 nachgebildet worden. Diese Werte entsprechen dem «Ist-Zustand» der Anlage (Vgl. Kapitel 4.2.6). Der Ist-Zustand wurde für die Modellvalidierung gewählt, da er das Modell am zuverlässigsten zu bewerten vermag. Hierbei sei allerdings angemerkt, dass nur wenige Anlagedaten für die Validierung zur Verfügung standen.

Die folgende, aus 3 Diagrammen bestehende Abbildung 31 enthält im ersten Diagramm die Beladung des Adsorbens für jedes Diskretisierungselement gemäss Kapitel 3.2. Für die Interpretation eines Sorptionsprozesses ist die treibende Beladungsdifferenz von grossem Interesse. Im zweiten Diagramm ist daher die Differenz der Gleichgewichts- und der Sorbensbeladung dargestellt. Im letzten Diagramm ist die Austrittskonzentration nach dem Sorptionsrotor dargestellt. Diese Austrittskonzentration wurde mit der Eintrittskonzentration normiert: nimmt sie den Wert 1 an, ist das Adsorptiv vollständig durchgebrochen. Die Diagramme der Szenarien 4, 5, und 6 befinden sich im Anhang B.



In den letzten beiden Abbildungen sind aus Gründen der besseren Übersichtlichkeit – es handelt sich um Mehrkomponenten-Adsorption – nur die entsprechenden Werte der Diskretisierungselemente #1 und #5 dargestellt.

Diese Diagramme zeigen, dass der Prozess mit dem Sorptionsrotor schnell einschwingt. Bei dem ersten Szenario werden ab dem 4. Zyklus nahezu keine Veränderungen mehr festgestellt. Bei den weiteren Szenarien liegt ein nahezu eingeschwungener Zustand bereits nach dem ersten Zyklus vor. Dies bedeutet, dass nach der thermischen Regeneration das Sorbens, wie vor dem ersten Einsatz des Rotors, eine sehr geringe Beladung aufweist. Ebenfalls bedeutet dies, dass die Adsorption nach dem ersten Zyklus kaum durch die Erhitzung während der Regeneration beeinflusst ist. Würde der Teil des Rotors, der von der zu reinigenden Luft durchströmt wird, auch vor dem nächsten Eintritt in den Regenerationsbereich, noch eine merklich erhöhte Temperatur aufweisen, würde damit eine geringere Trennwirkung im Vergleich mit dem ersten Zyklus einhergehen.

Die Simulation des Szenarios 1 zeigt im eingeschwungenen Zustand trotz des Teildurchbruches dauerhaft eine Trennwirkung. Die Ausgangskonzentration des Furfurylmercaptans übersteigt nie 30% der Eintrittskonzentration, siehe unteres Diagramm in Abbildung 31. Dass auch vor dem Eintritt des adsorbierenden Materials in den Regenerationsteil des Rotors noch eine Adsorption stattfindet, ist auch in dem oberen Diagramm erkennbar: insbesondere die Elemente 4 und 5 sind, kurz bevor die Regeneration wieder beginnt, noch nicht annähernd so stark beladen wie die ersten Elemente.

Bei den übrigen Szenarien im Anhang B gibt es vollständige Durchbrüche: die Austrittskonzentrationen entsprechen früh wieder den Eintrittskonzentrationen.

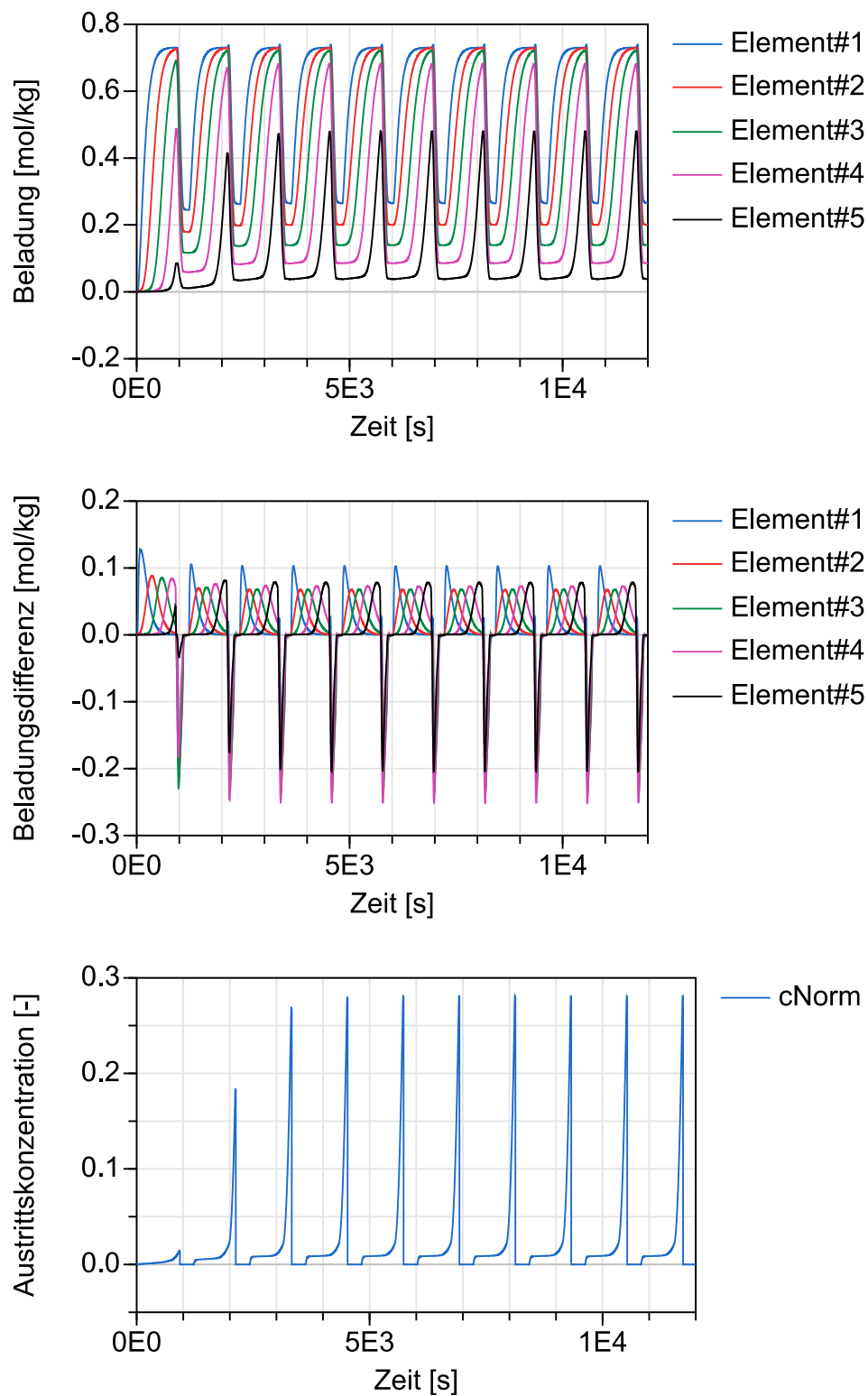


Abbildung 17: Szenario 1 (Adsorptiv C_5H_6OS). Oben: Adsorbensbeladung während 10 Zyklen mit 5 Diskretisierungselementen. Mitte: Treibende Beladungsdifferenz zwischen Gleichgewichts- und Sorbensbeladung während 10 Zyklen mit Diskretisierungsgrösse 5 Elemente. Unten: Austrittskonzentration normiert mit Eintrittskonzentration während 10 Zyklen.



Um die Unterschiede der einzelnen Szenarien besser beurteilen zu können, werden nachfolgend die Beladungen und die Durchbruchkurven der Szenarien 1 und 4 gegenübergestellt. Die Szenarien unterscheiden sich lediglich im gewählten Adsorptiv (Szenario 1: C_5H_6OS , Szenario 4 C_2H_6S). Daraus resultieren jedoch unterschiedliche Adsorptionsverhalten. In der Abbildung 18 sind links jeweils die Beladung und rechts die normierte Austrittskonzentration dargestellt. Es ist ersichtlich, dass der vollständige Durchbruch, also der Zeitpunkt, an dem die normierte Austrittskonzentration den Wert 1 annimmt, im Szenario 4 wesentlich früher erfolgt. Daraus lässt sich schlussfolgern, dass das gewählte Adsorbens eine wesentlich höhere Affinität gegenüber C_5H_6OS aufweist als gegenüber C_2H_6S . Dieser Sachverhalt ist ebenfalls in den linken Diagrammen ersichtlich. Während sich die rote Kurve im unteren Diagramm bereits nach dem ersten Zyklus der blauen annähert (gesamtes Adsorbens gesättigt), erfährt das Adsorbens im oberen Diagramm im ersten Zyklus nur eine kleine Beladung. Konkret bedeutet dies, dass die Adsorption von C_2H_6S prozesslimitierend ist. Auch wenn der Sorptionsrotor noch in der Lage wäre, mehr C_5H_6OS aufzunehmen, ist die Abluft bereits mit C_2H_6S kontaminiert. Anzumerken ist hierbei, dass bei sämtlichen Berechnungen keine konkurrierende Adsorption betrachtet wurde.

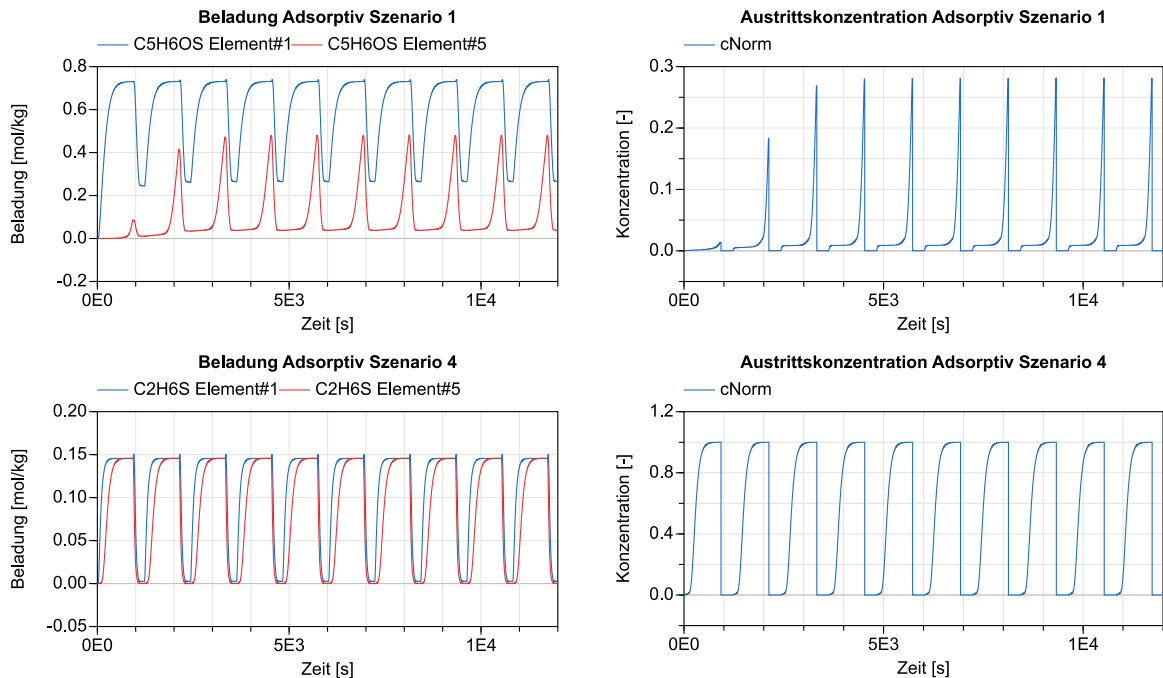


Abbildung 18: Beladung und Austrittskonzentration der Szenarien 1 und 4

Weitere Variationen

In Absprache mit dem Industriepartner wurden, um ein grundlegendes Verständnis der vorherrschenden physikalischen Phänomene zu erreichen, weitere Parametervariationen definiert. Für eine genauere Betrachtung des Verhaltens des Rotors wurden die beiden Parameter «Volumenstrom Desorption», sowie «Flächenanteil Desorption» variiert. Dazu wurden drei Betriebspunkte (BP) gemäss Tabelle 10 definiert.

Tabelle 10: Betriebspunkte für die Parametervariation

Parameter	BP1	BP2	BP3
$\dot{V}_{des}$	7500 m ³ /h	5000 m ³ /h	2500 m ³ /h
$frac_{des}$	1/4	3/16	1/8

Die weiteren Parameter dieser Berechnung entsprachen dem Ist-Zustand gemäss Tabelle 11. Die drei definierten Betriebspunkte wurden für die Szenarien 1, 4, 5 und 6 berechnet. Die Resultate der Parametervariation sind nachfolgend am Beispiel des Szenario 1 dargestellt (Vgl. Abbildung 19). Die Resultate der weiteren drei Szenarien befinden sich im Anhang E. In den rechten Diagrammen ist der Einfluss des Flächenanteils der Desorption ersichtlich. Der Flächenanteil der Desorption ist im untersten Diagramm am kleinsten (1/8). Es kommt bei keinem der drei Betriebspunkte zu einem vollständigen Durchbruch. Jedoch ist der Einfluss des kleineren Desorptions-Flächenanteils beim untersten Diagramm deutlich sichtbar. Während im ersten Betriebspunkt die Austrittskonzentration lediglich ca. 5% der Eintrittskonzentration erreicht, sind es im Betriebspunkt 3 über 80%. Der Einfluss des kleineren Desorptions-Flächenanteils sowie des Desorptionsvolumenstroms sind ebenfalls in den linken Diagrammen sichtbar. Weil, aufgrund des verkleinerten Flächenanteils und des kleineren Volumenstroms, eine kleinere Desorptionsleistung erreicht wird, ist die Beladungsbreite zwischen Adsorption und Desorption im Betriebspunkt 1 deutlich grösser als im Betriebspunkt 3. Mit einer Beladungsbreite von lediglich ca. 0.1 mol/kg im Betriebspunkt 3 ist einerseits das Adsorbens nicht optimal ausgenutzt und andererseits wird so keine optimale Trennleistung erreicht.

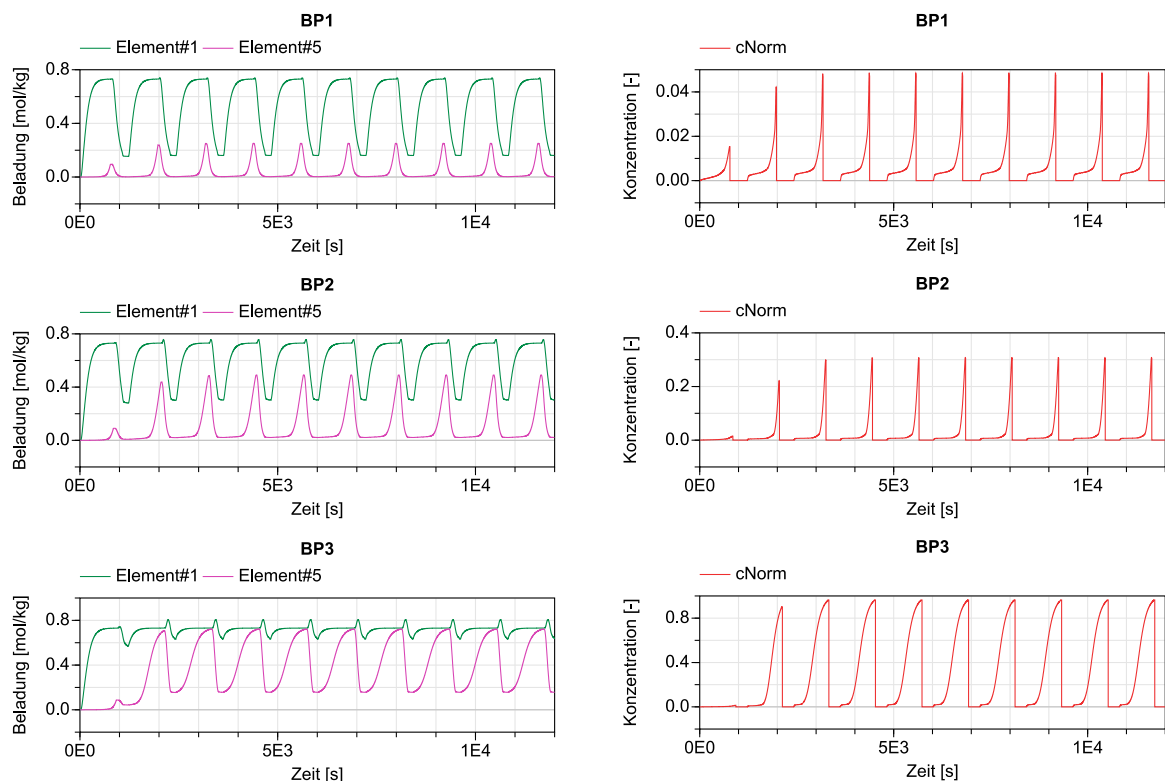


Abbildung 19: Szenario 1. Beladung und normierte Austrittskonzentration für drei Betriebspunkte

4.2.6 Definition des Parameterraums

Die Optimierung des Referenzfalls «Sorptionsrotor» soll für die zwei Zielfunktionen «Druckverlust Desorption» und «Energetischer Trennwirkungsgrad» durchgeführt werden. Da es sich nicht um die Auslegung eines neuen, sondern um die Optimierung eines bereits bestehenden Prozesses handelt und dieser Prozess bereits modelliert und validiert wurde, kann gemäss dem Leitfaden des Kapitels 4.1 direkt mit dem 6. Schritt fortgefahren werden. Um nun also den Einfluss von Parametern auf die Zielfunktion detektieren zu können, wird die statistische Versuchsplanung (Design of Experiments, DoE) als Analysewerkzeug der Sensitivitäten verwendet. Hierzu wird zunächst ein Parameterraum definiert. In Absprache mit dem Industriepartner Givaudan International SA wurden die Parameter in Tabelle 11 definiert. Die so mit der Sensitivitätsanalyse bestimmten Einflussparameter werden anschliessend für die Optimierung der beiden Zielfunktionen verwendet.



Diese Parameter wurden zum einen gewählt, weil über diese Parameter direkt Einfluss auf den bestehenden Prozess genommen werden kann (Volumenstrom Desorption, Desorptionstemperatur, Zykluszeit), zum anderen auch, um ein besseres Verständnis der Abhängigkeiten der Parameter untereinander zu erlangen. Ein besseres Verständnis dieser Prozesse soll den Vertretern der Givaudan International SA ermöglichen, Angebote von Anbietern dieser thermischen Trennanlagen zukünftig besser beurteilen zu können.

Tabelle 11: Parameter für die Parametervariation (in Klammern Formelzeichen, die in den Abb. des DoEs verwendet wurden)

Betriebsparameter			
Grösse	Minimum	Ist-Zustand	Maximum
Adsorbensmasse	0.6 kg	6.6 kg	60 kg
Volumenstrom Adsorption	25'000 m ³ /h	50'000 m ³ /h	100'000 m ³ /h
Volumenstrom Desorption	2'500 m ³ /h	5'000 m ³ /h	7'500 m ³ /h
Desorptionstemperatur (T_{Des})	150°C	200°C (300°C)	300°C
Adsorptivkonzentration	0.5 ppm	5 ppm	50 ppm
Zykluszeit (t_{cyc})	10 min	20 min	40 min
Abmessungen			
Grösse	Minimum	Ist-Zustand	Maximum
Rotortiefe (L)	0.25 m	0.5 m	0.75 m
Rotordurchmesser (D)	1.5 m	2 m	2.5 m
Flächenanteil Adsorption	1/2	3/4	–*
Flächenanteil Desorption ($frac_{Des}$)	–*	1/8	1/4

* Bei der Parametervariation wurde der Ist-Zustand des Flächenanteils der Adsorption als Maximum, der Flächenanteil der Desorption als Minimum gewählt

4.2.7 Sensitivitätsanalyse Referenzfall «Sorptionsrotor»

Der folgende Abschnitt beinhaltet eine Beschreibung der durchgeführten Arbeitsschritte für die Sensitivitätsanalyse und die anschliessende Optimierung der Zielfunktionen.

Sensitivitätsanalyse

Die Sensitivitätsanalyse wurde zunächst mit den 5 Parametern Zykluszeit (t_{cyc}), Rotortiefe (L) und –durchmesser (D), Desorptionstemperatur (T_{Des}) und Flächenanteil der Desorption ($frac_{Des}$) durchgeführt. Als Zielfunktion wurden, wie oben erwähnt, der Druckverlust während der Desorption sowie der energetische Trennwirkungsgrad definiert. Die Resultate des zweistufigen 5-Parameter-DoE für das Szenario 1 sind in Abbildung 20 und Abbildung 21 dargestellt. Die Diagramme für die restlichen Szenarien befinden sich im Anhang C. In den Diagrammen ist jeweils die Beeinflussung der Parameter auf die entsprechende Zielfunktion, sowie die gegenseitige Beeinflussung der Parameter dargestellt. Möchte man z. B. die Beeinflussung der Zielfunktion von der Zykluszeit und dem Rotordurchmesser bestimmen, muss jeweils vom Feld Durchmesser (D) nach oben und nach rechts vom Feld Zykluszeit (t_{cyc}) bis zum Schnittpunkt verschoben werden, um auf das entsprechende Diagramm zu treffen. Sind die Linien dieses Diagramms horizontal, besitzen also keine Steigung, haben diese Parameter bei entsprechender Variation keinen Einfluss auf die Zielfunktion. Es wird jeweils nur ein Parameter variiert, in diesem Fall ist es der Rotordurchmesser. Ob sich die beiden Parameter gegenseitig beeinflussen, lässt sich anhand der Nichtparallelität der Linien ermitteln. Die Beeinflussung ist umso stärker je konvergenter oder divergenter die Linien sind.

Für die Zielfunktion «Druckverlust Desorption» zeigt sich, dass die Querkorrelationen zwischen dem Rotordurchmesser und der Desorptionstemperatur, dem Rotordurchmesser und dem Flächenanteil der



Desorption, sowie der Desorptionstemperatur und dem Flächenanteil der Desorption am grössten sind. Diese Korrelationen sind bei unverändertem Volumenstrom der Desorptionsluft plausibel. Daher werden diese Parameter für die Optimierung der Zielfunktionen vorgeschlagen.

Für die Zielfunktion «energetischer Trennwirkungsgrad» zeigen sich zwischen dem Rotordurchmesser und der Zykluszeit, der Rotortiefe und der Zykluszeit, sowie der Desorptionstemperatur und der Zykluszeit die stärkste Querkorrelation. Daher werden diese Parameter ebenfalls für die Optimierung der Zielfunktionen vorgeschlagen.

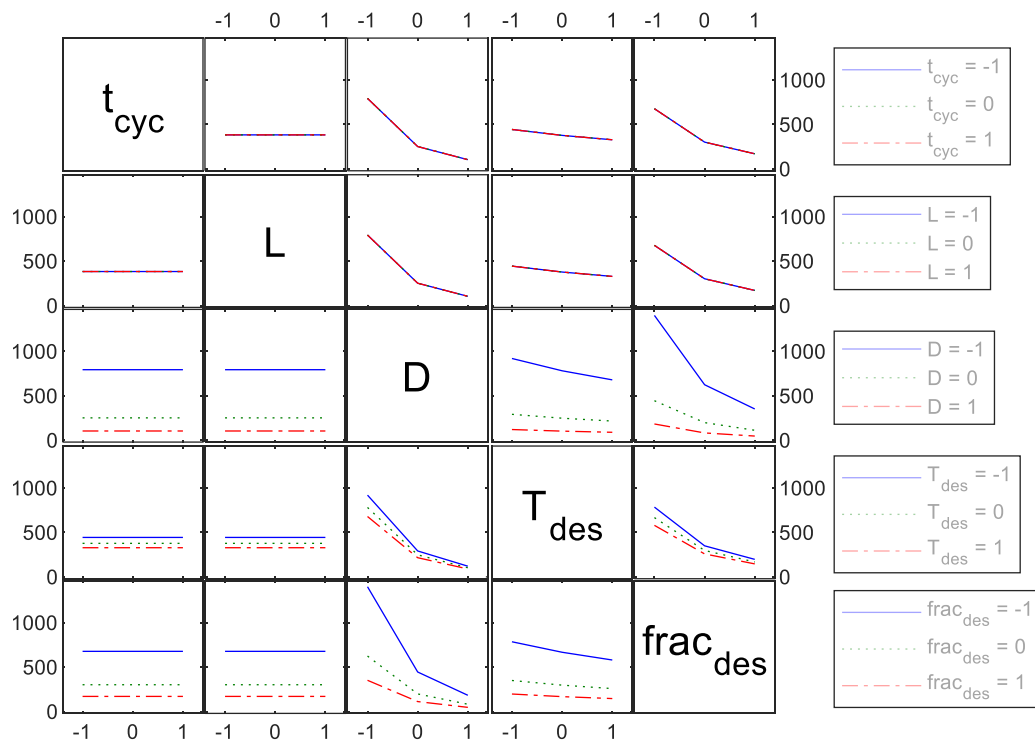


Abbildung 20: Szenario 1: Interaktionsplot des 5-Parameter-DoEs mit Zielfunktion «Druckverlust Desorption»

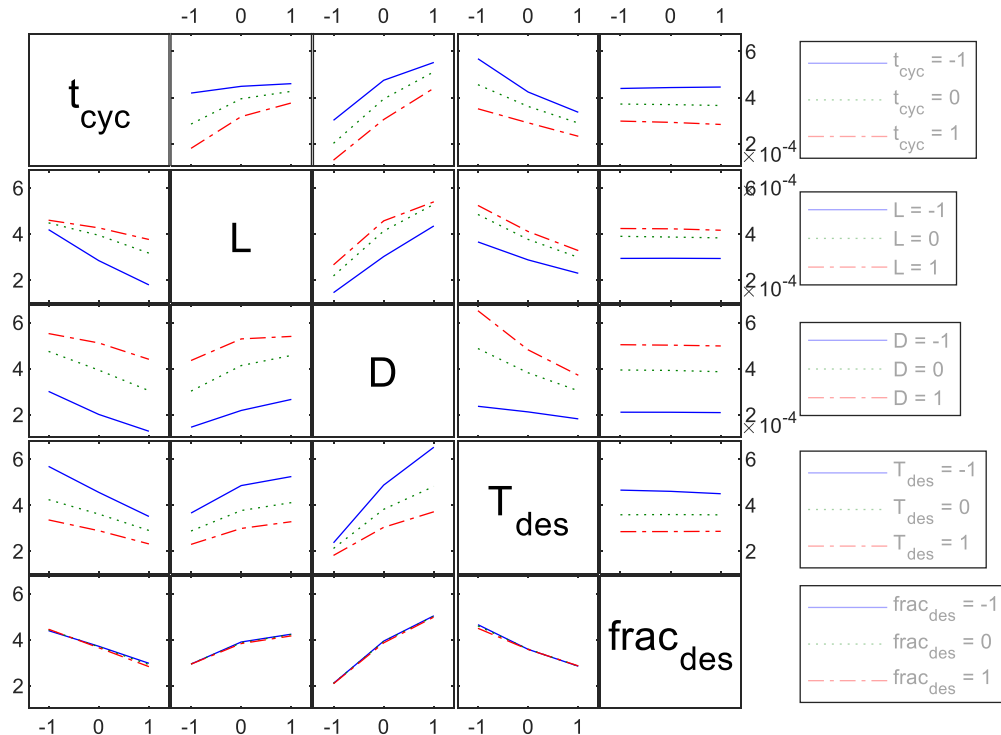


Abbildung 21: Szenario 1: Interaktionsplot des 5-Parameter-DoEs mit Zielfunktion «energetischer Trennwirkungsgrad»

Erreichung der Zielfunktionen

Für die Erreichung der Zielfunktionen wurde anschliessend jeweils mit zwei Parametern in einem Intervall von 6 Schritten eine Parametervariation durchgeführt. Die folgende Tabelle 12 zeigt die Abstufungen der entsprechenden Eingangsparameter.

Tabelle 12: Parameter-Abstufung für die Parametervariation mit 6 Intervallen

Parameter	Int. 1	Int. 2	Int. 3	Int. 4	Int. 5	Int. 6
Zykluszeit (t_{cyc}) [s]	600	960	1320	1680	2040	2400
Desorptionstemperatur (T_{Des}) [°C]	150	180	210	240	270	300
Rotortiefe (L) [m]	0.25	0.35	0.45	0.55	0.65	0.75
Rotordurchmesser (D) [m]	1.5	1.7	1.9	2.1	2.3	2.5
Flächenanteil Desorption ($frac_{Des}$) [-]	0.125	0.15	0.175	0.2	0.225	0.25

Da bei der Abluftreinigungsanlage die Austrittskonzentration als kritischer Parameter betrachtet werden muss, darf diese einen bestimmten Wert nicht überschreiten. Im Postprocessing-Skript wurden daher die Betriebspunkte anhand eines Penalisierungskriteriums untersucht. Das Penalisierungskriterium wurde wie folgt festgelegt:

$$c_{out} \leq 0.1 \cdot c_{in} \quad (1-16)$$

Wird dieses Penalisierungskriterium erreicht, wird der entsprechende Datenpunkt im Diagramm rot gefärbt, wird es nicht erreicht, wird der Punkt schwarz gefärbt.

Effizienzbewertung

Die Effizienzbewertung erfolgt anhand eines Vergleichsprozesses. Der Vergleichsprozess entspricht einem Prozess, welcher für die Abluftreinigung lediglich die molare Trennarbeit benötigt. Die molare Trennleistung berechnet sich zu:

$$P_{rev,sep,in} = R \cdot T_{amb} \cdot \left(\bar{x}_{in} \cdot \ln \left(\frac{1}{\bar{x}_{in}} \right) + (1 - \bar{x}_{in}) \cdot \ln \left(\frac{1}{1 - \bar{x}_{in}} \right) \right) \cdot \dot{V}_{ads} \cdot (\bar{c}_{in} + \bar{c}_{inL}) \quad (1-17)$$

$$P_{rev,sep,out} = R \cdot T_{amb} \cdot \left(\bar{x}_{out} \cdot \ln \left(\frac{1}{\bar{x}_{out}} \right) + (1 - \bar{x}_{out}) \cdot \ln \left(\frac{1}{1 - \bar{x}_{out}} \right) \right) \cdot \dot{V}_{ads} \cdot (\bar{c}_{out} + \bar{c}_{outL}) \quad (1-18)$$

Nun kann der Gütegrad der Abluftreinigung (energetischer Trennwirkungsgrad) definiert werden zu:

$$\eta_{sep} = \frac{P_{rev,sep,in} - P_{rev,sep,out}}{P_{tot}} \quad (1-19)$$

Die folgenden Abschnitte beinhalten die Resultate der Parameterstudien. Die Szenarien gemäss Tabelle 2 wurden gewählt, um einen Vergleich zwischen hoch- bzw. tiefsiedenden Geruchsstoffen zu erhalten. Die Diagramme enthalten jeweils die entsprechende Zielfunktion des Szenario 1 gemäss Tabelle 2 in Abhängigkeit zweier Parameter. Die Ergebnisse der Szenarien 4, 5 und 6 befinden sich im Anhang D. Die errechneten Betriebspunkte sind jeweils durch eine Funktionsebene verbunden. Auf dieser Ebene entsprechen die schwarzen Linien den Höhenlinien der Zielfunktion gemäss der folgenden Formulierung:

$$f_{Ziel} = const. \quad (1-20)$$

An den Betriebspunkten ist zusätzlich die maximale Austrittskonzentration des Adsorptivs angegeben. Aufgrund der hohen Informationsdichte sind die folgenden Grafiken relativ unübersichtlich. Dem Industriepartner sind die Grafiken daher als HTML-Files, in einer interaktiven Form, zur Verfügung gestellt worden.

4.2.8 Szenario 1: Zielfunktion «Druckverlust»

In Abbildung 22 ist der Druckverlust während der Desorption als Funktion des Flächenanteils der Desorption und des Rotordurchmessers dargestellt. Hierbei ist ersichtlich, dass der Druckverlust maximal wird, wenn der Rotordurchmesser und der Flächenanteil der Desorption klein sind. Plausibilisieren lässt sich diese Erkenntnis dadurch, dass der Desorptionsvolumenstrom in dieser Betrachtung konstant gehalten wurde. Wird dementsprechend der Rotordurchmesser verkleinert, bzw. der Flächenanteil der Desorption verkleinert, wird auch der vom Desorptionsgas durchströmte Querschnitt kleiner. Dadurch steigt die Strömungsgeschwindigkeit durch die Wabenstruktur des Rotors und dementsprechend steigt auch der Druckverlust. Ersichtlich ist zudem, dass das Penalisierungskriterium nur in den Punkten mit einem Rotordurchmesser ≥ 1.9 m erreicht wird. In Abbildung 24 ist dieser Sachverhalt dargestellt als Projektion der XY-Ebene von Abbildung 22.

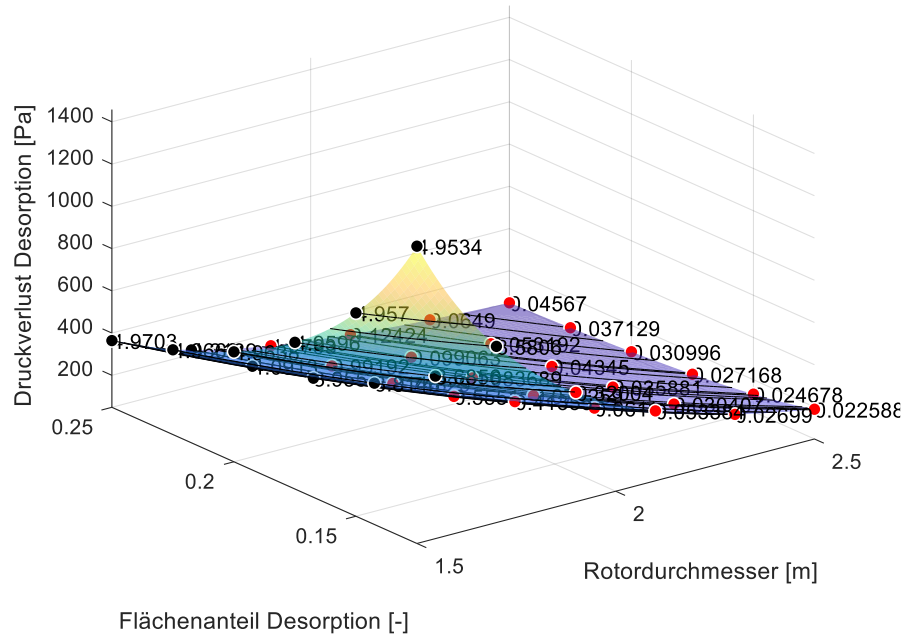


Abbildung 22: Szenario 1: Ausschnitt aus einer interaktiven Darstellung des Druckverlustes als Funktion des Rotordurchmessers und des Flächenanteils für die Desorption

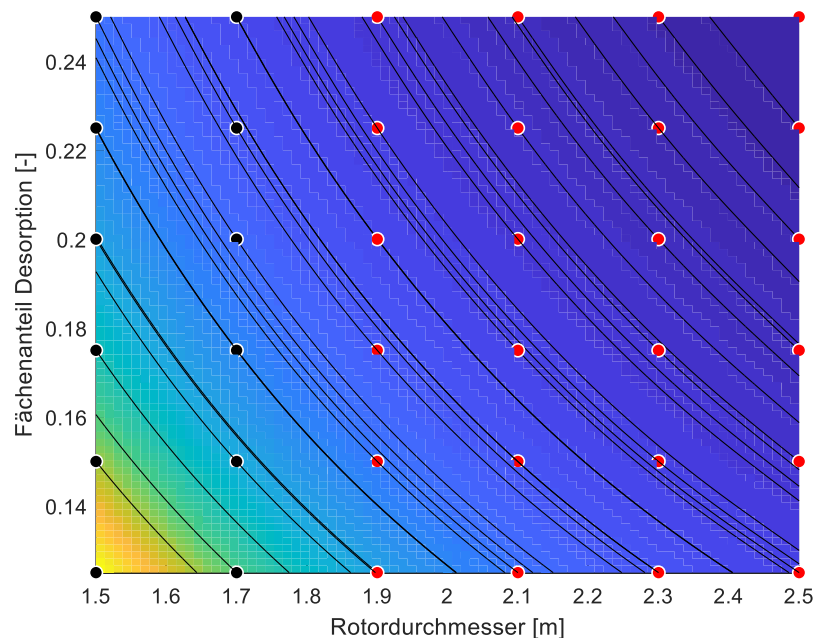


Abbildung 23: Szenario 1: Ausschnitt aus einer interaktiven Darstellung des Druckverlustes als Funktion des Rotordurchmessers und des Flächenanteils für die Desorption, projizierte Ansicht der XY-Ebene

Anschliessend wurden für die Zielfunktion Druckverlust die Desorptionstemperatur und der Rotordurchmesser variiert. Daraus ergeben sich die Abhängigkeiten gemäss Abbildung 24. Auch hier wird der Druckverlust maximal, wenn beide Parameter möglichst klein sind. Bei dieser Betrachtung zeigt sich jedoch, dass der Einfluss der Desorptionstemperatur auf den Druckverlust wesentlich geringer ist, als der Einfluss des Rotordurchmessers auf den Druckverlust.

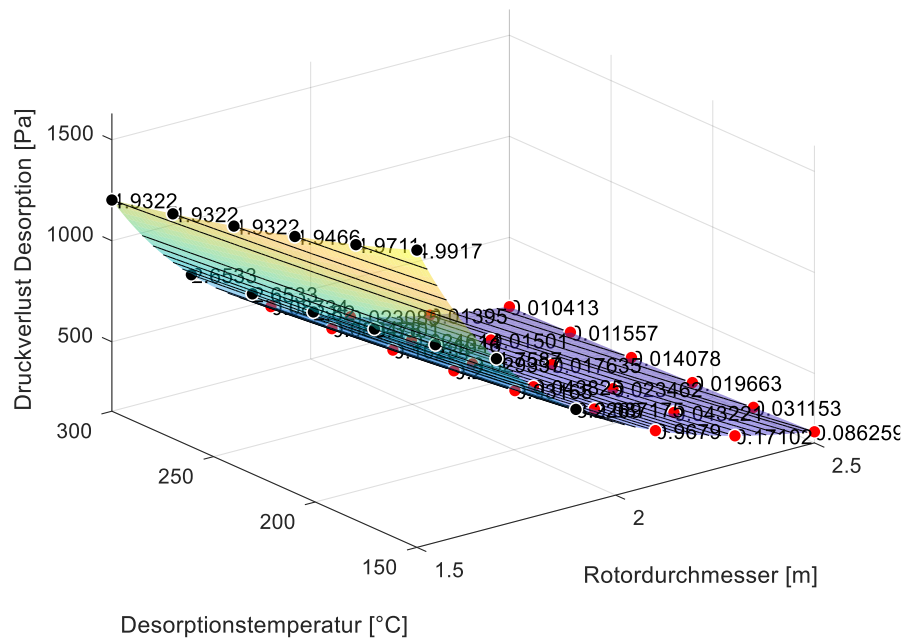


Abbildung 24: Szenario 1: Ausschnitt aus einer interaktiven Darstellung des Druckverlustes als Funktion des Rotordurchmessers und der Desorptionstemperatur

Ein ähnliches Resultat liefert die Parameterstudie mit den Parametern Flächenanteil Desorption und Desorptionstemperatur (Vgl. Abbildung 25). Der Einfluss des Flächenanteils der Desorption auf den Druckverlust ist im Vergleich zum Einfluss der Desorptionstemperatur vorherrschend. Interessant hierbei ist, dass das Penalisierungskriterium über den gesamten Parameterraum erreicht wird.

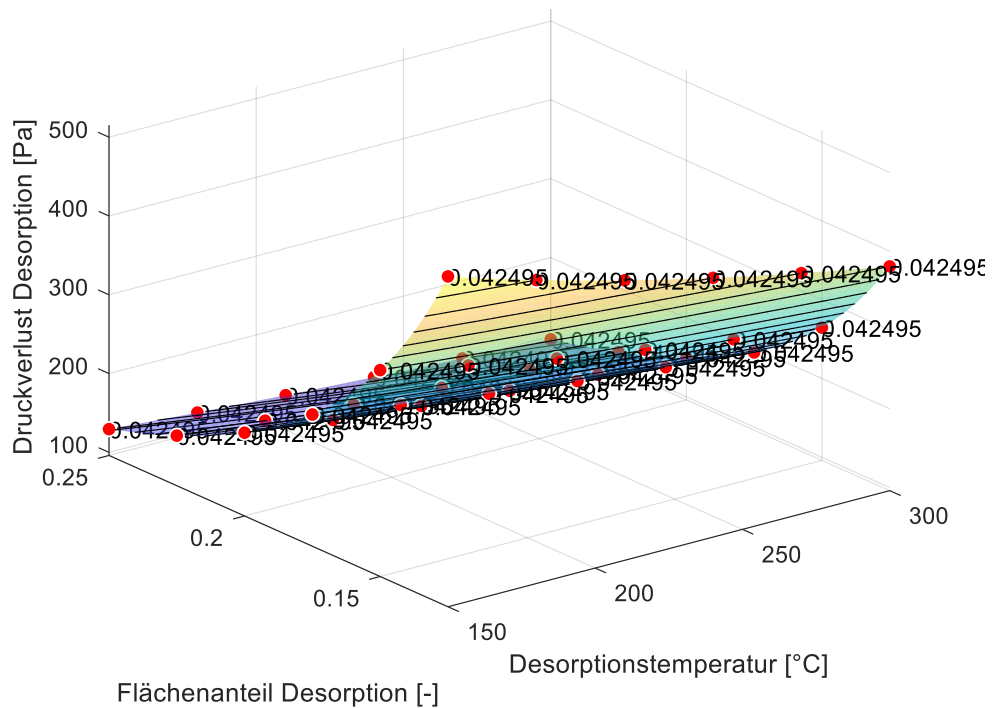


Abbildung 25: Szenario 1: Ausschnitt aus einer interaktiven Darstellung des Druckverlustes als Funktion der Desorptionstemperatur und des Flächenanteils der Desorption

4.2.9 Szenario 1: Zielfunktion «Trennwirkungsgrad»

Eine weitere Parameterstudie wurde für die Zielfunktion «energetischer Trennwirkungsgrad» durchgeführt. In Abbildung 26 ist der energetische Trennwirkungsgrad als Funktion der Desorptionsdauer und der Rotortiefe dargestellt. Dabei zeigt sich, dass die Rotortiefe für grosse Desorptionsdauern einen grösseren Einfluss auf den energetischen Trennwirkungsgrad hat, als für kleinere Desorptionsdauern. Umgekehrt ist der Effekt der Desorptionsdauer für kleinere Rotortiefen wesentlich stärker als für grössere Rotortiefen. Dementsprechend bildet sich ein Optimum in Form eines diagonalen Plateaus aus. Für die grösste Rotortiefe und die kleinste Desorptionsdauer wird der energetische Trennwirkungsgrad maximal.

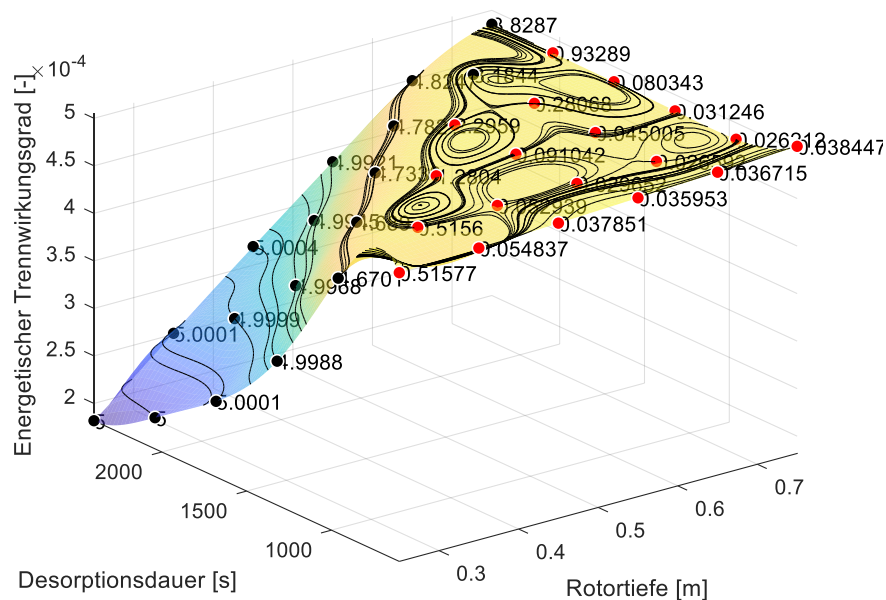


Abbildung 26: Szenario 1: Ausschnitt aus einer interaktiven Darstellung des energetischen Trennwirkungsgrades als Funktion der Rotortiefe und der Desorptionsdauer

Auch für diese Studie befindet sich in Abbildung 27 eine projizierte Darstellung der XY-Ebene. Darin ist ersichtlich, dass das Penalisierungskriterium lediglich in den Betriebspunkten mit einem hohen energetischen Trennwirkungsgrad erreicht wird.

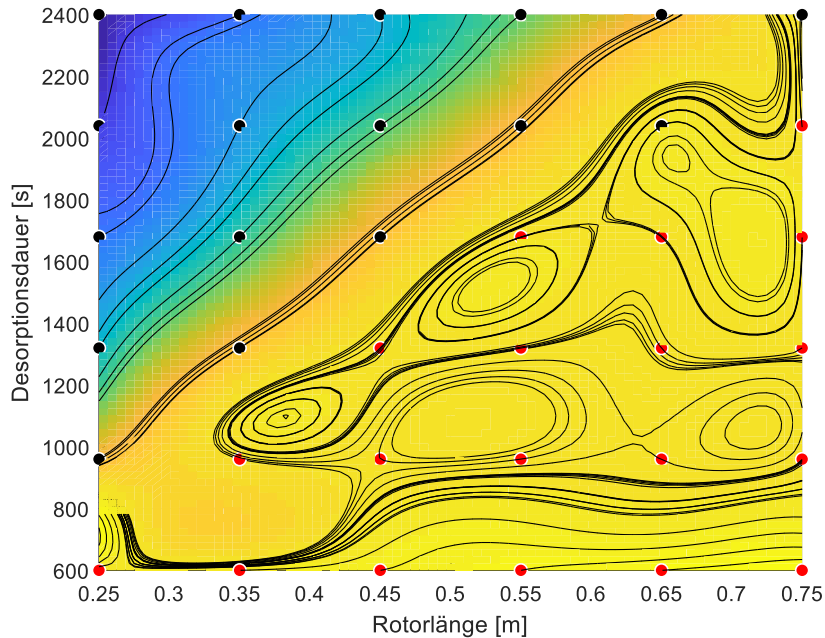


Abbildung 27 Szenario 1: Ausschnitt aus einer interaktiven Darstellung des energetischen Trennwirkungsgrades als Funktion der Rotortiefe und der Desorptionsdauer, projizierte Ansicht der XY-Ebene

Die gleiche Betrachtung wurde ebenfalls mit den Parametern Desorptionsdauer und Desorptionstemperatur durchgeführt. In der Darstellung in Abbildung 28 lässt sich am Einfluss der Desorptionsdauer ein Optimum des energetischen Trennwirkungsgrades vermuten. Um den Wert dieses Optimums besser bestimmen zu können, ist in Abbildung 29 eine Projektion der YZ-Ebene dargestellt.

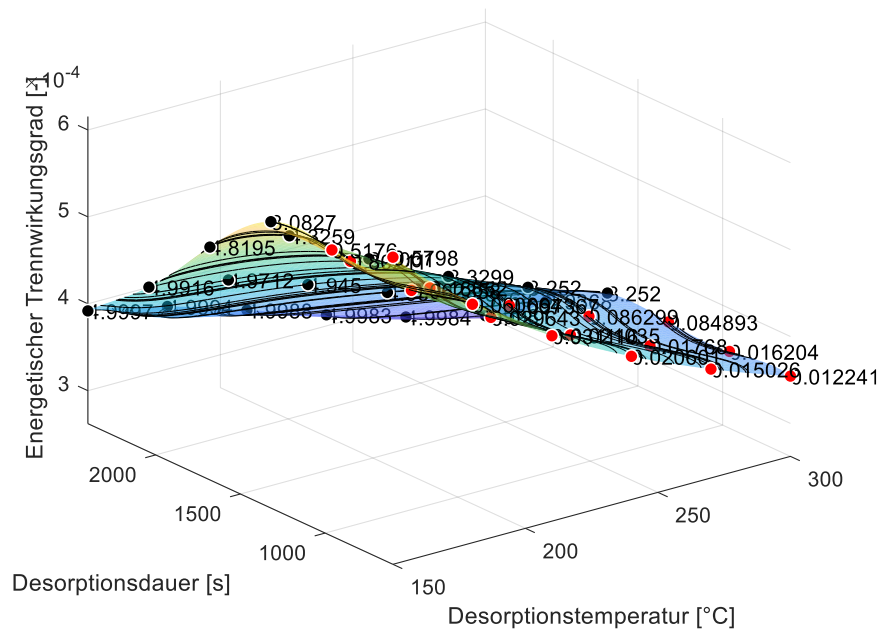


Abbildung 28: Szenario 1: Ausschnitt aus einer interaktiven Darstellung des energetischen Trennwirkungsgrades als Funktion der Desorptionstemperatur und der Desorptionsdauer

In Abbildung 29 ist nun ersichtlich, dass es sich bei dem vermuteten Punkt mit dem Optimum (angedeutet in Abbildung 29) lediglich um einen Sattelpunkt handelt. Das Optimum befindet sich auch hier bei der minimalen Desorptionsdauer und der minimalen Desorptionstemperatur.

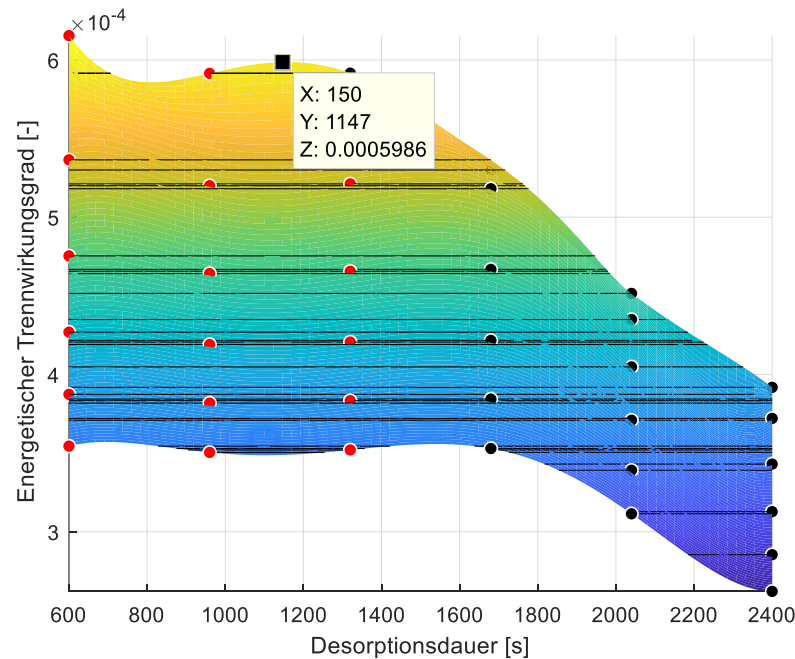


Abbildung 29: Szenario 1: Ausschnitt aus einer interaktiven Darstellung des energetischen Trennwirkungsgrades als Funktion der Desorptionstemperatur und der Desorptionsdauer, projizierte Ansicht der YZ-Ebene

Aus der Studie wird für die Zielfunktion «Energetischer Trennwirkungsgrad» und den betrachteten Parameterraum ein Einsparpotenzial von bis 50% indiziert. Hierbei gilt es genauer zu analysieren, inwieweit konkurrierende Zieldimensionen, wie Funktionserfüllung (Trennaufgabe) und die Kosten jeweils beeinflusst werden. Durch die vollständige physikalische Abbildung des Prozesses, ist das Werkzeug in der Lage, diese wechselseitigen Abhängigkeiten zu quantifizieren und damit wurde die Voraussetzung geschaffen, die bestmögliche Erfüllung einer multikriteriellen Zielfunktion zu erreichen. Es ist zu erwarten, dass unter Berücksichtigung aller Zieldimensionen, das energetische Einsparpotenzial nicht vollständig ausgeschöpft werden kann. Dennoch scheint ein 2-stelliger Prozentbetrag möglich. Dieses sollte in zukünftigen Arbeiten genauer analysiert werden.



4.3 Referenzfall «Festbett»

Da es sich beim Sorptionsprozess (Direct Air Capture, DAC) der Fa. **Climeworks AG** um eine kommerzielle Anwendung handelt, unterliegen die Angaben zur Anlagengestaltung und insbesondere der Prozessführung der Geheimhaltung. Aus diesem Grund wird in diesem Abschnitt nur auf die generell gewonnenen Erkenntnisse, bezogen auf die Anwendung des Werkzeuges auf eine Festbett-Sorptionsanlage eingegangen, welche übertragbar auf andere Anwendungen sind.

Inhaltlich wurde eine vergleichbare Vorgehensweise angewandt, wie beim oben beschriebenen Referenzfall Sorptionsrotor.

Zur generellen Abbildung eines Festbettes waren keine weiteren Modifikationen am, im Kapitel 3 beschriebenen Basismoduls, notwendig. Allerdings wurden Erweiterungen nötig, um den DAC-Prozess der Fa. **Climeworks AG** abbilden zu können. Um eine Druck- und Temperaturwechsel-Desorption (DWS und TWS) physikalisch korrekt zu modellieren, wurde ein Wärmeeintrag/-austrag aus der Kolonne berücksichtigt, zudem ist der Zustand und die Zusammensetzung des Eingangsgases zeitlich variabel gestaltet worden.

4.3.1 Generelle Erkenntnisse

Es hat sich gezeigt, dass insbesondere die Modellierung des Desorptionsvorganges (DWS und TWS) äusserst anspruchsvoll ist. Dabei interagieren eine Reihe verschiedener physikalischer Prozesse, welche auf ähnlichen Zeitskalen ablaufen. Die Folge ist, dass der Anspruch an die Genauigkeit der physikalischen Modellierung steigt, um auch die Wechselwirkung der einzelnen Teilprozesse genügend genau abzubilden. Diese Erkenntnis ist nicht nur auf einen Sorptionsprozess in einem Festbett zu reduzieren, sondern lässt sich auch auf andere Adsorbergeometrien übertragen.

Die oben beschriebene Wechselwirkung zeigte deutlich die Bedeutung der Qualität der Daten zur Beschreibung des Gleichgewichtes und der Kinetik der Sorbens-Sorptiv-Paarung. Lücken oder zu grosse Ungenauigkeiten führen unweigerlich zu einer erheblichen Veränderung des modellierten Desorptionsvorganges. Dies weil während des DWS/TWS-Prozesses Quellterme und Konvektions-/Diffusionsterme in den Transportgleichungen der Komponenten häufig von gleicher Grössenordnung sind und miteinander in Konkurrenz stehen. Ein vergleichsweise kleiner Fehler im Quellterm kann somit den Desorptionsprozess beispielweise fast vollständig zum Erliegen bringen.

Eine weitere Erkenntnis ist, in Folge der oben beschriebenen Bedeutung der Daten zum Gleichgewicht und der Kinetik von Sorbens-Sorptiv-Paarungen, dass sich die Situation für eine Mehrstoffsorption noch verschärft. Zwar verfügt das Werkzeug *SYSKON* über die Funktionalität Mischisothermen zu generieren, jedoch ist der Anspruch an die Genauigkeit so hoch, dass unweigerlich weitere experimentelle Daten oder Literaturdaten zur Abbildung der Mischisothermen, erforderlich sind.

Ähnlich zum Sorptionsrotor, lassen sich auch aus den durchgeführten Analysen des Festbettes erste Erkenntnisse zur möglichen Steigerung der Energieeffizienz ableiten. Es hat sich gezeigt, dass ein Zielkonflikt Energieeffizienz vs. Gesamtkosten für Anlage und Betrieb besteht. Die Variation der gewählten Parameter für eine Sensitivitätsstudie (DoE) deutete auf einen 2-stelligen Prozentbetrag für die Steigerung der Energieeffizienz hin. Dieses Potenzial gilt es genauer zu analysieren und gemeinsam mit anderen Zielsetzungen den bestmöglichen Satz an Parametern zu identifizieren, um alle Ziele möglichst gleichzeitig erfüllen zu können. Diese Analyse hat im Rahmen dieses Projektes nicht mehr stattfinden können. Es wird angeregt, diese zukünftig anzugehen.



Abschliessend kann festgehalten werden, dass insbesondere diese Anwendung gezeigt hat, dass zur Abbildung einer konkreten Sorptionsaufgabe bzw. eines konkreten Sorptionsprozesses jeweils Erweiterungen am Werkzeug *SYSKON* erforderlich sein können. Damit steigt die universelle Anwendbarkeit des Werkzeuges mit weiteren Anwendungen stetig an.



5 Schlussfolgerungen und Fazit

Die Zielsetzung des Projektes *SYSKON*, die Erstellung einer auf der Modellierungsumgebung Modelica® basierenden Design-Software, welche eine systematische Konzipierung und Grobauslegung thermischer Ad- und Desorptionssysteme, gemäss Lastenheft der jeweiligen Sorptionsaufgabe, unterstützt, wurde erreicht. Die Modelica® Design-Software ist in der Lage, einen industriellen Sorptionsprozess physikalisch abzubilden und den Erfüllungsgrad einer definierten Zielfunktion selbständig zu optimieren. Innerhalb der Zielfunktion kann insbesondere auch der energetische Trennwirkungsgrad abgebildet und somit optimiert werden. Die Definition dieses Trennwirkungsgrades entspricht dem Verhältnis der Energieeinträge eines Vergleichsprozesses, welcher den Stoffstrom unter Aufwendung der molaren Trennarbeit trennt und dem Energieeintrag des realen Prozesses. Dadurch leistet das Werkzeug *SYSKON*, bei konsequenter Anwendung zur Konzipierung von Sorptionsprozessen, einen wichtigen Beitrag zur Energiestrategie 2050 und der damit verbundenen Erhöhung der Energieeffizienz von industriellen Prozessen. Der wesentliche Vorteil bei der Anwendung des Werkzeuges besteht darin, dass durch die physikalische Modellierung die Wechselwirkung verschiedener Anlagen- und Prozessparameter detailliert analysiert werden kann. Dies führt zu einem deutlich vertieften Verständnis des Sorptionsprozesses und der speziellen Sorptionsaufgabe. Damit ist eine Grundlage geschaffen worden, häufig konkurrierende Zieldimensionen, wie Energieeffizienz und Gesamtkosten, bestmöglich zu optimieren. Zur Dissemination der Forschungsergebnisse, wurde eine Publikation verfasst. Weitere Publikationen sollen nach Projektabschluss folgen.

Die korrekte Funktionalität der Modelica® Design-Software wurde durch die Implementierung und anschliessenden Validierung, anhand zweier Sorptionsaufgaben, der Unternehmen **Givaudan International SA** (Sorptionsrotor) und **Climeworks AG** (Festbett), nachgewiesen. Eine Quantifizierung des möglichen energetischen Einsparpotenziales ist abschliessend noch nicht möglich. Die Sensitivitätsanalysen beider Anwendungen zeigten ein Potenzial, das im 2-stelligen Prozentbereich liegt. Allerdings gilt es hier die oben angesprochenen Zielkonflikte zu beachten. Es ist anzustreben dies in zukünftigen Forschungsvorhaben genauer zu analysieren und konkrete Handlungsempfehlungen daraus abzuleiten.

Bei der Erstellung des Werkzeuges *SYSKON* wurde stets darauf geachtet, dass eine möglichst universelle, physikalische Abbildung von Sorptionsprozessen erfolgt. Das so entstandene Basismodul des Modells dient als Kernbaustein zur Abbildung weiterer Sorptionsprozesse. Im Rahmen der beiden Anwendungen, Sorptionsrotor und Festbett, des Werkzeuges *SYSKON*, welche in diesem Projekt erarbeitet wurden, zeigte sich, dass es zur Abbildung eines neuen Sorptionsprozesses jeweils Ergänzungen am Werkzeug *SYSKON* bedurfte. Es wurde deutlich, dass besonders die Beschreibung der Gleichgewichtsbeladung der Sorbens-Sorptiv-Paarungen, sowie Daten zur Kinetik von grosser Bedeutung sind, da sie die Ergebnisse der Modellierung massgeblich beeinflussen. Diese Daten sind nur in wenigen Fällen vollständig und in ausreichender Qualität vorhanden. So auch in den hier betrachteten Anwendungen. Es erforderte einen erheblichen Mehraufwand innerhalb dieses Projektes diese Daten zu beschaffen und die physikalische Modellierung zu erweitern, um aus den zur Verfügung stehenden Daten eine hinreichend abgesicherte Grundlage für eine belastbare Modellierung des Sorptionsprozesses zu schaffen. Als Kriterium der Güte der Modellierung wurde stets ein Referenzprozess mit entsprechenden Messresultaten als Vergleich herangezogen. Erst wenn dieser Referenzprozess hinreichend genau abgebildet werden konnte, erfolgte die weiterführende Untersuchung/Optimierung. Eine Beurteilung erfolgte in Abstimmung mit den jeweiligen Industriepartnern.

Es ist absehbar, dass für zukünftige Konzipierungen industrieller Sorptionsprozesse mithilfe des Werkzeuges *SYSKON*, der experimentellen Bestimmung von der Gleichgewichtsbeladung der Sorbens-



Sorptiv-Paarungen, sowie Daten zur Kinetik eine entscheidende Rolle zu kommt. Aus diesen Grund hat die Hochschule Luzern ihre experimentelle Labor-Infrastruktur, durch die Beschaffung eines dynamischen Sorptionsanalysator MixSorb L[®] der Firma **3P-Instruments**, erweitert. Damit ist für zukünftige Konzipierungen von industriellen Sorptionsprozessen eine sehr gute Ausgangslage geschaffen worden.



6 Ausblick und zukünftige Umsetzung

Zur Unterstützung der Konzipierung und Optimierung energieintensiver industrieller Sorptionsprozesse steht mit *SYSKON* ein leistungsfähiges Werkzeug zur Verfügung. Die Hochschule Luzern wird die entsprechenden Industrieunternehmen im Schweizer Wirtschaftsraum aktiv über die Möglichkeiten informieren und den weiteren Einsatz des Werkzeuges begleitend unterstützen. Dies wird zu einer stetigen Weiterentwicklung der Modellierungsumgebung führen und somit auch den Bereich zukünftiger Anwendungsgebiete erweitern.

Neben der Gasphasen-Adsorption ist die Adsorption aus Flüssigkeiten ein Anwendungsgebiet, wo das Werkzeug *SYSKON* einen signifikanten Beitrag zur energetischen und ökonomischen Optimierung der Sorptionsprozesse leisten kann. Hier sind die Abtrennung von Mikro-Schadstoffen, wie z. B. Arzneimittelrückstände, aus industriellem Abwasser und insbesondere auch innerhalb der ARAs prominente zukünftige Anwendungsgebiete.



7 Nationale und internationale Zusammenarbeit / Kommunikation

Die nationale Zusammenarbeit der HSLU erfolgte mit den Unternehmen Givaudan International SA und Climeworks AG. Dabei erfolgte ein reger Austausch von Wissen, getätigte Implementierungen sind kritisch hinterfragt worden und Ergebnisse detailliert besprochen bzw. auf Richtigkeit geprüft worden. Von dem Unternehmen TLK Energy Systems GmbH, Franz Lanzerath in Aachen DE ist eine Lizenz für die SorpLib-Bibliothek erworben worden. Mit dieser Modelica®-Bibliothek sollte ein effizientes Modellieren der Reaktoren ermöglicht werden. Da Änderungen an dieser Bibliothek jedoch alleinig von der Forschungsgruppe SorpLib durchgeführt werden können und die Bibliothek eine eingeschränkte Funktionalität aufweist, wurde auf Basis der SorpLib eine eigene Bibliothek (SyskonLib) erstellt. Wertvolle, grundlegende Informationen konnten aus der erworbenen SorpLib-Bibliothek entnommen werden.

In der Veröffentlichung von Siqueira et al. [22] wurden messtechnische Untersuchungen, sowie Simulationen an einer Festbettversuchsanlage mit Druckwechseladsorption durchgeführt. Die Resultate dieser Arbeit dienten u. a. als Benchmark für die Kontrolle des erstellten Basismoduls. Für die Validierung stand die Hochschule Luzern in engem Kontakt mit den brasilianischen Urhebern dieser Arbeit.



8 Publikationen

8.1 Basic One-Dimensional Modelica[®]-Model for Simulation of Gas-Phase Adsorber Dynamics

Für diese Publikation wurde das Journal of the International Adsorption Society des Springer-Verlags gewählt. Die Einreichung zum Peer-Review erfolgte Mitte Februar. In diesem Paper wird der Aufbau des 1D-Basismoduls zur Diskretisierung von Festbettadsorbern thematisiert. Eine Validierung des Modells erfolgt mit einem Vergleichsfall von Siqueira et al. [22].

8.2 Weitere Publikationen

Eine weitere Publikation mit Schwerpunktthema «Rotoradsorber» ist in Bearbeitung. Dabei wird die Anwendung des 1D-Basismoduls zur Simulation eines Rotoradsorbers thematisiert. Diese Publikation soll ebenfalls im Journal of the International Adsorption Society des Springer-Verlags erscheinen.



9 Nomenklatur

Lateinische Buchstaben

A	Adsorptionspotenzial	-
a	Parameter der Fermifunktion	-
a	Fittingparameter des Polynomfits	-
c	Konzentration	mol/m ³
c_p	Spezifische Wärmekapazität	J/kgK
D	Diffusionskoeffizient	m ² /s
d	Durchmesser	m
E	Fittingparameter der Dubinin-Astakhov Gleichung	-
G	Gibbs Energie	kgm ² /s ²
G	Gruppenbeitrag (Joback-Methode)	-
H	Enthalpie	J
h	Spezifische Enthalpie	J/kg
k	Fittingparameter der Dubinin-Astakhov Gleichung	-
k_{LDF}	LDF-Koeffizient	-
M	Molare Masse	-
P	Parachor	kgm ³ /s ² mol
P	Leistung	W
p	Druck	Pa
Q	Wärmestrom	W
q	Beladung	mol/kg
R	Universelle Gaskonstante	J/molK
S	Spezifische Entropie	J/kgK
T	Absoluttemperatur	K
t	Zeit	s
u	Geschwindigkeit	m/s
V	Molares Volumen	m ³ /mol
$\dot{V}$	Volumenstrom	m ³ /s
W	Adsorptvolumen	m ³
W_0	Fittingparameter der Dubinin-Astakhov Gleichung	-
X	Absolute Beladung	kg/kg
x	Stoffmengenanteil der Flüssigphase	-
y	Stoffmengenanteil der Gasphase	-

Griechische Buchstaben

α	Wärmeübergangskoeffizient	W/m ² K
β	Affinitätsfaktor	Pa
γ	Fittingparameter der Dubinin-Astakhov Gleichung	-
ε	Porosität	-
η	Dynamische Viskosität	-
η	Wirkungsgrad	-
θ	Beladung der Mischisotherme	mol/kg
λ	Wärmeleitfähigkeit	W/mK
μ	Chemisches Potenzial	J/mol
ν	Kinematische Viskosität	m ² /s



ρ	Dichte	kg/m ³
ω	Azentrischer Faktor	-

Kennzahlen

Pr	Prandtl Zahl
Re	Reynolds Zahl
Sc	Schmidt Zahl

Abkürzungen

ADS	Adsorption
AP	Arbeitspaket
CC	Kompetenzzentrum
DAC	Direct Air Capture
DES	Desorption
DoE	Design of Experiments
KVA	Kehrichtverbrennungsanlage
LDF	Linear Driving Force
SYSKON	Systematische Konzipierung industrieller Ad- und Desorptionsprozesse



Referenzen

- [1] "Adsorption", *Journal of the International Adsorption Society*, 2020.
- [2] "Adsorption Science & Technology", *Journal of the Multi-Science Publishing House*, 2020.
- [3] D. Bathen und M. Breitbach, *Adsorptionstechnik*. Springer Berlin Heidelberg, 2001.
- [4] R. Blättler, A. Rettig, T. Sergi Yanez, S. Tresch, R. Waser, D. Widmer, U.C. Müller, M. Kleingries, *Systematische Konzipierung industrieller Ad- und Desorptionsprozesse - AP1 State of the Art*, 2018. Verfügbar unter: <https://www.aramis.admin.ch/Texte/?ProjectID=40680>
- [5] M. Friedrich, M. Sihling, U. Hammerschall, *Das V-Modell XT - Für Projektleiter und QS-Verantwortliche kompakt und übersichtlich*, Berlin Heidelberg: Springer Verlag, 2009.
- [6] M. Reich, A. Rettig, T. Sergi Yanez, S. Tresch, R. Waser, D. Widmer, U.C. Müller, M. Kleingries, *Systematische Konzipierung industrieller Ad- und Desorptionsprozesse - AP2 Pflichtenheft*, 2018. Verfügbar unter: <https://www.aramis.admin.ch/Texte/?ProjectID=40680>
- [7] R. Blättler, M. Fill, A. Rettig, S. Schneider, R. Tamburini, R. Waser, D. Widmer, M. Kleingries, U.C. Müller, *SYSKON - Zwischenbericht, Stand März 2019*, 2019.
- [8] S. Schneider, *Modellierung eines Adsorptionsprozesses aus der Gasphase*, Master-Thesis, 2019.
- [9] N. Wakao und T. Funazkri, *Effect of fluid dispersion coefficients on particle-to-fluid mass transfer coefficients in packed beds: Correlation of sherwood numbers*, 1978, doi: [https://doi.org/10.1016/0009-2509\(78\)85120-3](https://doi.org/10.1016/0009-2509(78)85120-3).
- [10] N. Wakao und S. Kagei, *Heat and Mass Transfer in Packed Beds*. 1982.
- [11] R.A.M. Ospino, *Assessment of Temperature Swing Adsorption Configurations for CO₂ Capture on Zeolite 13x*, 2018.
- [12] K. Sutton und P. A. Gnoffo, *Multi-Component Diffusion with Application To Computational Aerothermodynamics*, 1998.
- [13] M.M. Dubinin, *Adsorption in Micropores*, (in English), *Journal of Colloid and Interface Science*, pp. 487 - 499, 1967, doi: [http://dx.doi.org/10.1016/0021-9797\(67\)90195-6](http://dx.doi.org/10.1016/0021-9797(67)90195-6).
- [14] M.M. Dubinin und V.A. Astakhov, *Development of the Concepts of Volume Filling of Micropores in the Adsorption of Gases and Vapors by Microporous Adsorbents*, *Bulletin of the Academy of Sciences of the USSR Division of Chemical Science*, 1971.
- [15] K. Nieszporek, *On the correct use of the Dubinin-Astakhov equation to study the mixed-gas adsorption equilibria*, (in English), *Adsorption-Journal of the International Adsorption Society*, journal article vol. 8, no. 1, pp. 45 - 57, 2002, doi: <https://doi.org/10.1023/A:1015218507088>.
- [16] A. Schönbucher, *Thermische Verfahrenstechnik: Grundlagen und Berechnungsmethoden für Ausrüstungen und Prozesse ; mit 103 Tabellen*, Springer Berlin Heidelberg, 2002.
- [17] M. Bülow und D. Shen, *Sorption Equilibria and Kinetics of n-Butane, Propane, Carbon Dioxide and Water on Y-type Zeolite Extrudates*, 2017.



- [18] "n-Butan." Babel. Verfügbar unter: <https://www.unternehmensberatungbabel.de/industriegase-lexikon/industriegase-lexikon-a-bis-m>.
- [19] G. O. Wood, *Affinity coefficients of the polanyi/dubinin adsorption isotherm equations*, Carbon, 2001.
- [20] R. Tamburini, S. Schneider, M. Kleingries, U.C. Müller, *SYSKON - Zwischenbericht Stand Februar 2020*, 2020.
- [21] "Joback-methode." Verfügbar unter: <https://de.wikipedia.org/wiki/Joback-Methode>.
- [22] R. M. Siqueira, G.R. Freitas, H.R. Peixoto, J.F. Nascimento, A.P.S. Musse, A.E.B. Torres, D.C.S. Azevedo, M. Bastos-Neto, *Carbon Dioxide Capture by Pressure Swing Adsorption*, Energy Procedia, vol. 114, pp. 2182 - 2192, 2017, doi: <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2017.03.1355>.



Anhang A: Pflichtenheft

Software und Benutzeroberfläche:	must	nice to have	none	Ergänzung/Anmerkung	Projektstatus
Die fertige Design-Software soll öffentlich und unentgeltlich zugänglich sein (Open Source)		x		Open Source anzustreben	Nicht im Projektumfang
Der Benutzer verfügt über eine abgeschlossene Design-Software mit Benutzeroberfläche (GUI)			x	Wird nicht weiter verfolgt	Nicht im Projektumfang
Die Software ist ohne Modelica® Kenntnisse bedienbar			x	Wird nicht erfüllt werden	Nicht im Projektumfang
Die Software funktioniert mit Linux Betriebssystem			x	Kann bei Bedarf umgesetzt werden	Nicht im Projektumfang
Die Software funktioniert mit Windows Betriebssystem	x				Vollständig erfüllt
Benutzersprache Englisch	x				Vollständig erfüllt
Die Software kann einen vom Benutzer definierten Zielwert (Zielfunktion) berechnen	x			Individuell vom Benutzer definierbar	Funktionalität aufgezeigt
Die Software kann einen Zielwert automatisch optimieren	x			MATLAB®-gesteuerte Optimierung mithilfe des DoE-Ansatzes	Funktionalität aufgezeigt
Die Software kann eine möglichst energieeffiziente Lösung berechnen	x			Funktionalität über die Gewichtung einer Zielfunktion erreichbar	Funktionalität aufgezeigt
Die Software kann eine Sensitivitätsanalyse automatisch durchführen und die Ergebnisse darstellen	x			DoE-Ansatz beinhaltet Sensitivitätsanalyse, Parameterraum muss vom Benutzer individuell definiert werden	Funktionalität aufgezeigt
Die Software kann die Unterschiede von verschiedenen Konfigurationsvarianten eigenständig vergleichen			x	nur parametrisierbare Konfigurationen, über DoE unterstützt	Funktionalität aufgezeigt



Output:					
Protokoll mit allen berechneten und relevanten Eingabe-Berechnungsparametern sowie ein Vergleich mit einer Referenzkonfiguration	x			Referenzkonfiguration dient als Startkonfiguration für eine Analyse/Optimierung, eine vergleichende Bewertung kann individuell erstellt werden	Funktionalität aufgezeigt
Durchbruchskurve	x			Bei Festbett-Adsorber und teilweise Rotoradsorber (Schüttung)	Vollständig erfüllt
Adsorptionszeit	x			Referenzprozess	Funktionalität aufgezeigt
Desorptionszeit	x			Referenzprozess	Funktionalität aufgezeigt
Ad- und desorbierte Menge pro Zyklus (oder Zeiteinheit)	x			Referenzprozess	Funktionalität aufgezeigt
Thermische Energie (detaillierte Informationen)	x			Referenzprozess	Funktionalität aufgezeigt
Elektrische Energie (detaillierte Informationen)	x			Referenzprozess	Funktionalität aufgezeigt
Investitionskosten (detaillierte Informationen)	x			individuell vom Benutzer zu hinterlegen	Funktionalität aufgezeigt
Betriebskosten (detaillierte Informationen)	x			individuell vom Benutzer zu hinterlegen	Funktionalität aufgezeigt
Dokumentation:					
Die in der Software implementierten Funktionalitäten und Formeln sind dokumentiert	x			Anhand dokumentierten Referenzprozess	Funktionalität aufgezeigt
Es gibt Best-Practice-Richtlinien zur Auslegung eines Sorptionsprozesses		x		Informationsgrundlage wächst mit Zahl der Anwendungen	Nicht im Projektumfang
Es gibt Best-Practice-Richtlinien zur Anwendung der Software		x		Informationsgrundlage wächst mit Zahl der Anwendungen	Nicht im Projektumfang
Es gibt eine Dokumentation bezüglich der Genauigkeit und Grenzen von Funktionalitäten		x		Informationsgrundlage wächst mit Zahl der Anwendungen	Nicht im Projektumfang
Sorbens/Sorptiv Datenbank:	must	nice to have	none	Ergänzung/Anmerkung	
Automatisches Generieren von Isothermen			x	Isothermen basierend auf Messdaten standardisiert generiert	Funktionalität aufgezeigt
Isothermen für Sorbentien können in einer Datenbank als Funktion hinterlegt werden	x			Für Referenzanwendungen bereits im AP3 und AP4 hinterlegt	Vollständig erfüllt



Charakteristische Isothermen für Sorbentien sind in einer Bibliothek hinterlegt		x		Überprüfung der Anwendbarkeit liegt in der Verantwortung des Nutzers, Bibliothek wächst mit Zahl der Anwendungen	Funktionalität aufgezeigt
Isothermen für Sorbentien können in einer Datenbank als Kurvenschar hinterlegt werden			x	Die Isothermen werden in einer vorgelagerten Aufbereitung in eine Funktion überführt (Freundlich & Co.) -> Die Aufbereitung erfolgt durch den Benutzer, nicht in der zu entwickelnden Software	Funktionalität aufgezeigt
Durchmesserverteilung kann hinterlegt und daraus charakteristischer Durchmesser berechnet werden		x		Über gewichteten Mittelwert erreichbar	Funktionalität gegeben
Partikel-Durchmesser als freier Parameter wählbar	x				Vollständig erfüllt
Isothermen für Mehrstoffadsorption können hinterlegt werden	x			Zumindest Wasser + min. ein weiteres Sorptiv	Vollständig erfüllt
Zeitlich veränderliche Materialeigenschaften können berücksichtigt werden (Alterung; Verschmutzung, Aufquellen.)		x		Wünschenswerte Funktionalität, da hohe praktische Relevanz (Einfluss auf Gleichgewichtsbeladung und LDF-Koeffizient)	Funktionalität gegeben
Parametersatz zur Beschreibung der Kinetik (z. B. Diffusionskoeffizient) kann hinterlegt werden	x				Vollständig erfüllt
Gas Datenbank:					
Gasgemisch kann konfiguriert werden	x			Nutzung der NIST-Datenbank	Vollständig erfüllt
Gemisch-Dichte wird berechnet	x			Nutzung der NIST-Datenbank	Vollständig erfüllt
Gemisch-Viskosität wird berechnet	x			Nutzung der NIST-Datenbank	Vollständig erfüllt
Gemisch-Wärmekapazität wird berechnet	x			Nutzung der NIST-Datenbank	Vollständig erfüllt
Änderung der Gaseigenschaft aufgrund geänderter Zusammensetzung			x	Thermodynamische Grössen wie Dichte, spez. Wärmekapazitäten etc. werden für eine fixe Gaszusammensetzung berechnet; Abhängigkeit von Druck und Temperatur wird für diese fixe Zusammensetzung berücksichtigt	Vollständig erfüllt



1D-Basismodul (Ad- und Desorptionsprozess):					
Ad-/Desorptionsprozess zwischen Gasphase und Feststoff kann simuliert werden	x			nur diese Kombination	Vollständig erfüllt
Wärmetransport Gas zu Sorbens wird berücksichtigt	x			vereinfachtes Modell	Vollständig erfüllt
Wärmetransport Sorbens zu Struktur wird berücksichtigt	x			vereinfachtes Modell Im Moment Annahme eines Temperaturgleichgewichtes zwischen Gas/Sorbens und Wärmetransport über $T_{\text{gas}} - T_{\text{wand}}$	Funktionalität aufgezeigt
Wärmestrahlung wird berücksichtigt			x	Kann bei Bedarf erweitert werden	Nicht im Projektumfang
Das Beladungsgleichgewicht gemäss Isotherme wird berechnet	x				Vollständig erfüllt
Stofftransport in die Porenstruktur wird berücksichtigt	x			vereinfachtes Modell, LDF-Ansatz, dabei werden verschiedene Transporteffekte innerhalb des LDF-Koeffizienten berücksichtigt	Vollständig erfüllt
Die Sorptionsenthalpie wird berücksichtigt	x				Vollständig erfüllt
Zustandsgrössen X, T, P _A werden berechnet	x				Vollständig erfüllt
Die Zustände im Sorbens werden als Funktion des Radius berechnet		x		Kann bei Bedarf erweitert werden	Nicht im Projektumfang
Inhomogene Materialeigenschaften können berücksichtigt werden			x	Innerhalb eines 1D-Basismoduls nicht ohne weiteres möglich	Nicht im Projektumfang
Adsorber-Unit (Kolonne):					
Der Adsorber wird in Strömungsrichtung räumlich diskretisiert	x				Vollständig erfüllt
Der Adsorber wird in einer weiteren Raumrichtung diskretisiert (z. B. in radialer Richtung)		x		Ist bei der Aufintegration des 1D-Basismoduls zu einem Prozessmodell zu berücksichtigen	Funktionalität gegeben
Wandeffekte werden berücksichtigt		x		Unter Berücksichtigung einer mittleren repräsentativen Durchströmungsgeschwindigkeit und Kolonnentemperatur	Funktionalität gegeben
Zeitlich veränderliche Randbedingungen können berücksichtigt werden		x			Vollständig erfüllt



Bauarten:	must	nice to have	none	Ergänzung/Anmerkung	
Festbett	x				Vollständig erfüllt
Rotor	x			Für Schüttung implementiert, für extrudierte Strukturen Funktionalität aufgezeigt	Funktionalität aufgezeigt
Wanderbett		x		Kann bei Bedarf umgesetzt werden	Nicht im Projektumfang
Wirbelbett		x		Kann bei Bedarf umgesetzt werden	Nicht im Projektumfang
Flugstrom		x		Kann bei Bedarf umgesetzt werden	Nicht im Projektumfang
Festbett-Adsorber:					
Desorption mit Druckwechsel-Sorptionsverfahren (DWS)	x			Anhand Referenzfall aufgezeigt (Siqueira et al.)	Funktionalität aufgezeigt
Desorption mit Temperaturwechsel-Sorptionsverfahren (TWS)	x			Anhand Referenzfall aufgezeigt (Siqueira et al.)	Funktionalität aufgezeigt
Desorption mit Konzentrationswechsel-Sorptionsverfahren (KWS)	x				Vollständig erfüllt
Rotor-Adsorber:					
Sorbens als Film auf Trägerstruktur	x				Funktionalität aufgezeigt
Sorbens als Kugeln (rotierendes Festbett)			x	Rotierende Festbettschüttung	Vollständig erfüllt
Desorption mit Druckwechsel-Sorptionsverfahren (DWS)			x	Analog Festbettadsorber	Funktionalität aufgezeigt
Desorption mit Temperaturwechsel-Sorptionsverfahren (TWS)	x			Analog Festbettadsorber	Funktionalität aufgezeigt
Desorption mit Konzentrationswechsel-Sorptionsverfahren (KWS)	x			Analog Festbettadsorber	Funktionalität aufgezeigt
Hilfskomponenten (Pumpen, Ventilatoren, Wärmeübertrager, Ventile etc.)	must	nice to have	none	Ergänzung/Anmerkung	
Kennlinie kann hinterlegt werden	x			Standardbibliothek Modelica®	Funktionalität gegeben
Leistungsbedarf kann berechnet werden	x			Referenzprozess	Funktionalität aufgezeigt
Druckverlust:					
Druckverlust wird durch eine Verkettung von Verlustkoeffizienten berechnet	x			In Standardbibliothek hinterlegt	Funktionalität gegeben
Einfluss einer Wärmeübertragerstruktur wird beim Druckverlust berücksichtigt		x		Über Erweiterung der Ergun-Korrelation	Funktionalität gegeben



Einfluss des Partikeldurchmessers wird beim Druckverlust berücksichtigt	x			In Ergun berücksichtigt	Vollständig erfüllt
Einfluss Ungleichverteilung auf den Druckverlust wird berücksichtigt		x		Kann bei Bedarf umgesetzt werden	Nicht im Projektumfang
Volumenstrom und Druckverlust kann über Ventilator Kennlinie gekoppelt sein	x			Referenzprozess	Funktionalität aufgezeigt
Volumenstromverteilung:					
Eine Ungleichverteilung des Volumenstroms kann abgebildet werden		x		Kann bei Bedarf umgesetzt werden	Nicht im Projektumfang
Investitionskosten:					
Kosten für Apparatebau können berücksichtigt werden	x			Referenzprozess	Funktionalität aufgezeigt
Kosten für Zusatzaggregate können berücksichtigt werden (Heizelemente; Ventilatoren; Pumpen..)	x			Referenzprozess	Funktionalität aufgezeigt
Kosten für Sorbens kann berücksichtigt werden	x			Referenzprozess	Funktionalität aufgezeigt
Betriebs- und Unterhaltskosten:					
Elektrische Energie kann berücksichtigt werden	x			Referenzprozess	Funktionalität aufgezeigt
Thermische Energie kann berücksichtigt werden	x			Referenzprozess	Funktionalität aufgezeigt
Wartungskosten können berücksichtigt werden	x			Referenzprozess	Funktionalität aufgezeigt
Ersatz & Fixkosten können berücksichtigt werden	x			Referenzprozess	Funktionalität aufgezeigt
Zeiten:					
Adsorptionszeit kann berechnet werden	x			Referenzprozess	Funktionalität aufgezeigt
Desorptionszeit kann berechnet werden	x			Referenzprozess	Funktionalität aufgezeigt
Prozessfixzeiten können berücksichtigt werden	x			Kann bei Bedarf umgesetzt werden	Funktionalität gegeben
Zielwert:					
Ein Zielwert kann als Funktion mehrerer unterschiedlich gewichteter Parameter definiert werden	x			Darstellung als Paretofront	Funktionalität aufgezeigt



Anhang B: Resultate der Validierung

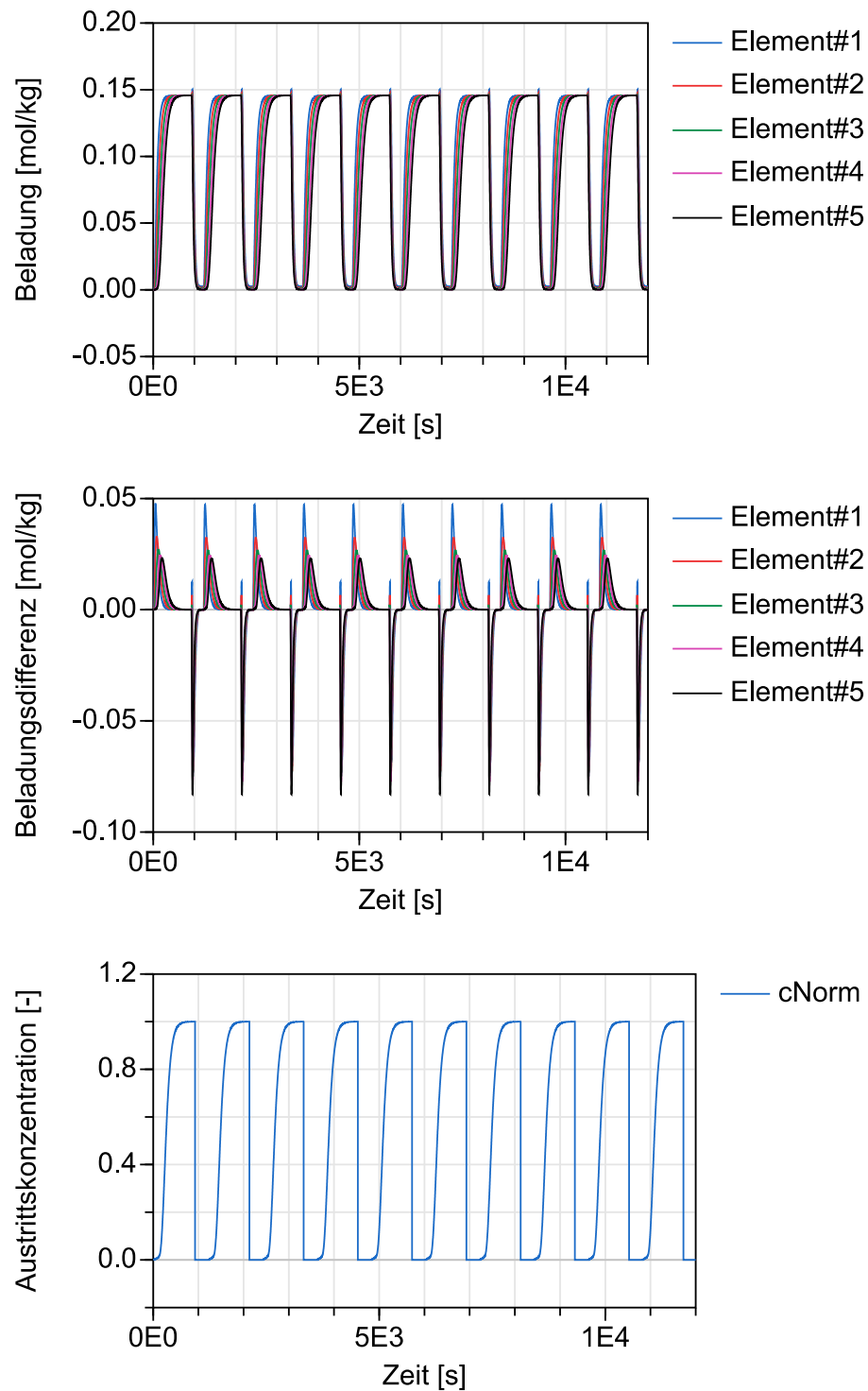


Abbildung 30: Szenario 4 (Adsorptiv C_2H_6S). Oben: Adsorbensbeladung während 10 Zyklen mit 5 Diskretisierungselementen. Mitte: Treibende Beladungsdifferenz zwischen Gleichgewichts- und Sorbensbeladung während 10 Zyklen. Unten: Austrittskonzentration normiert mit Eintrittskonzentration während 10 Zyklen.

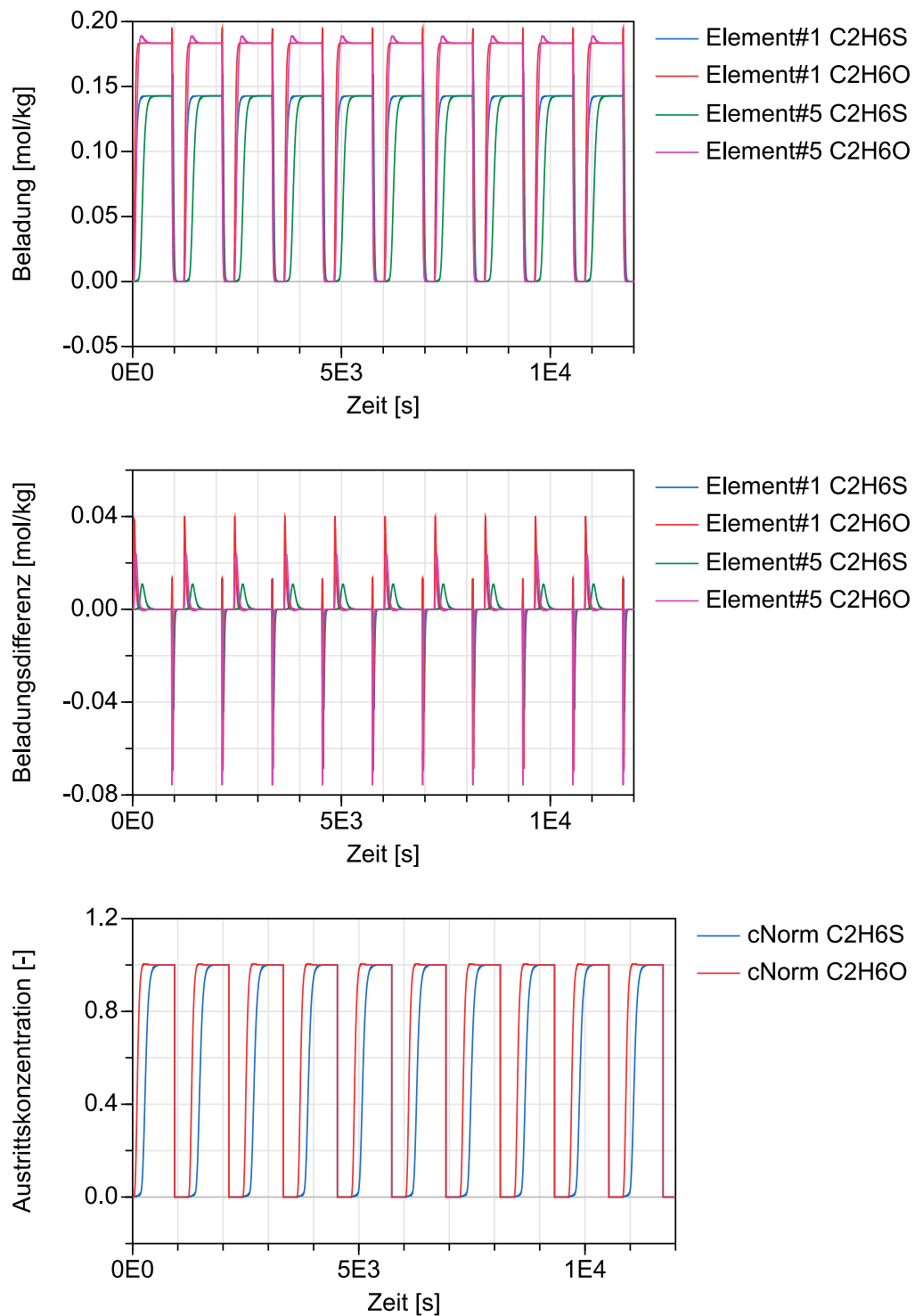


Abbildung 31: Szenario 5 (Adsorptive C_2H_6S und C_2H_6O). Oben: Adsorbensbeladung während 10 Zyklen mit 5 Diskretisierungselementen. Mitte: Treibende Beladungsdifferenz zwischen Gleichgewichts- und Sorbensbeladung während 10 Zyklen. Unten: Austrittskonzentration normiert mit Eintrittskonzentration während 10 Zyklen. Dargestellt sind nur die Elemente #1 und #5.

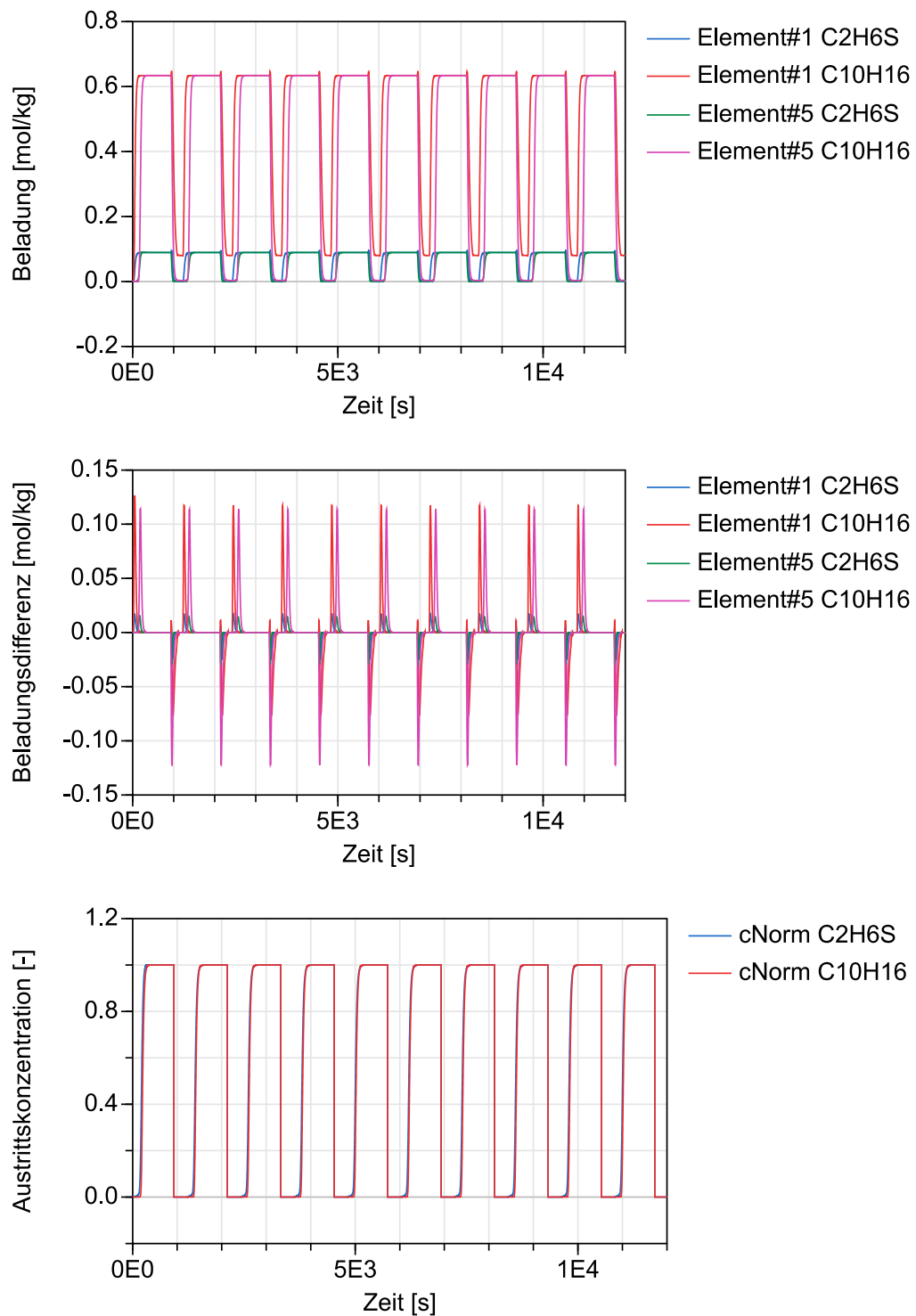


Abbildung 32: Szenario 6 (Adsorptive C_2H_6S und $C_{10}H_{16}$). Oben: Adsorbensbeladung während 10 Zyklen mit 5 Diskretisierungselementen. Mitte: Treibende Beladungsdifferenz zwischen Gleichgewichts- und Sorbensbeladung während 10 Zyklen. Unten: Austrittskonzentration normiert mit Eintrittskonzentration während 10 Zyklen. Dargestellt sind nur die Elemente #1 und #5.



Anhang C: Interaktionsplots

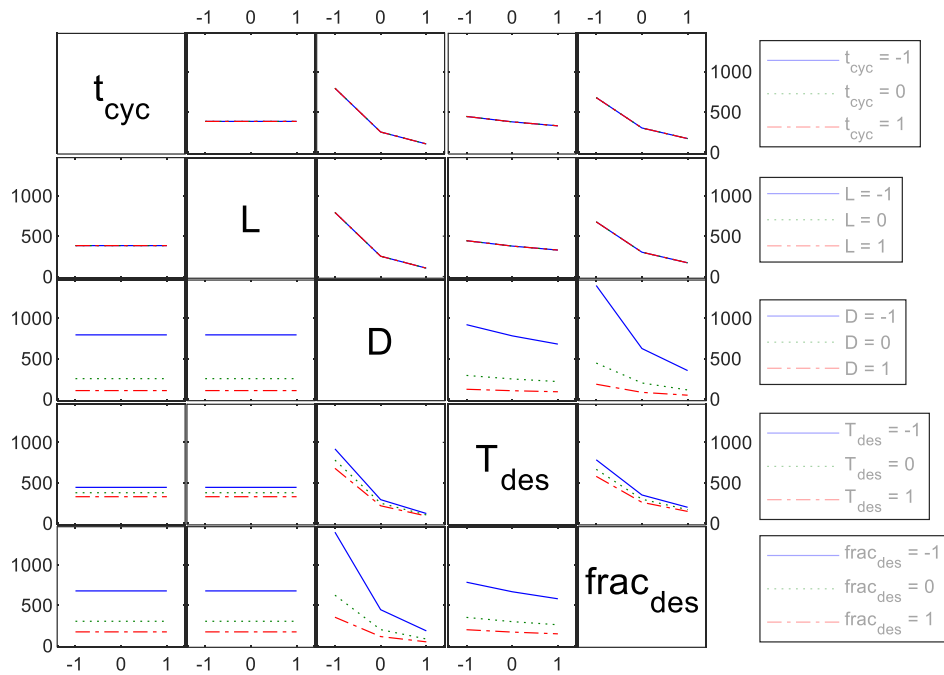


Abbildung 33: Szenario 4: Interaktionsplot des 5-Parameter-DoEs mit Zielfunktion «Druckverlust Desorption»

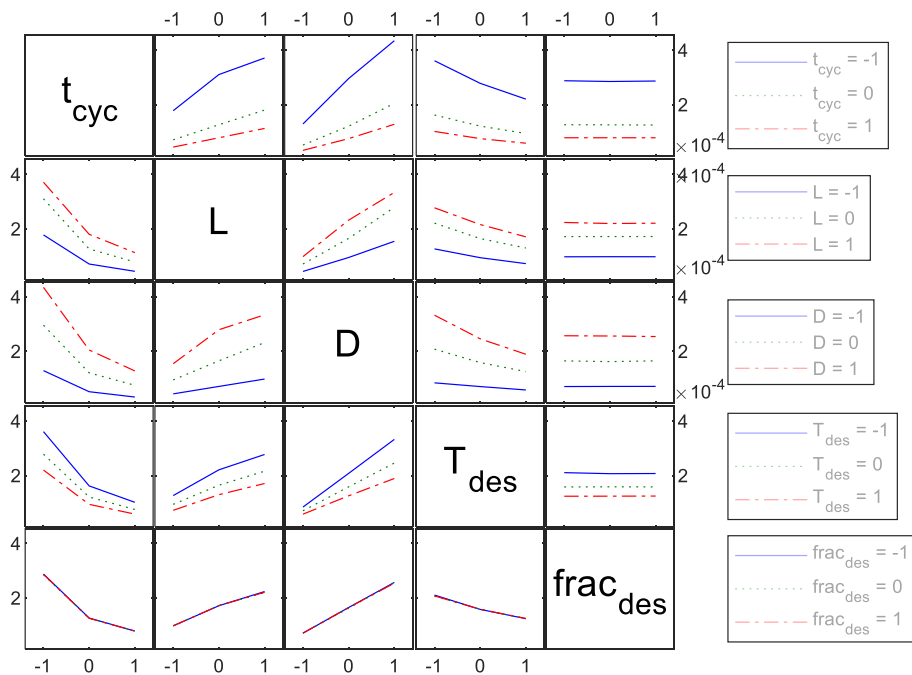


Abbildung 34: Szenario 4: Interaktionsplot des 5-Parameter-DoEs mit Zielfunktion «energetischer Trennwirkungsgrad»

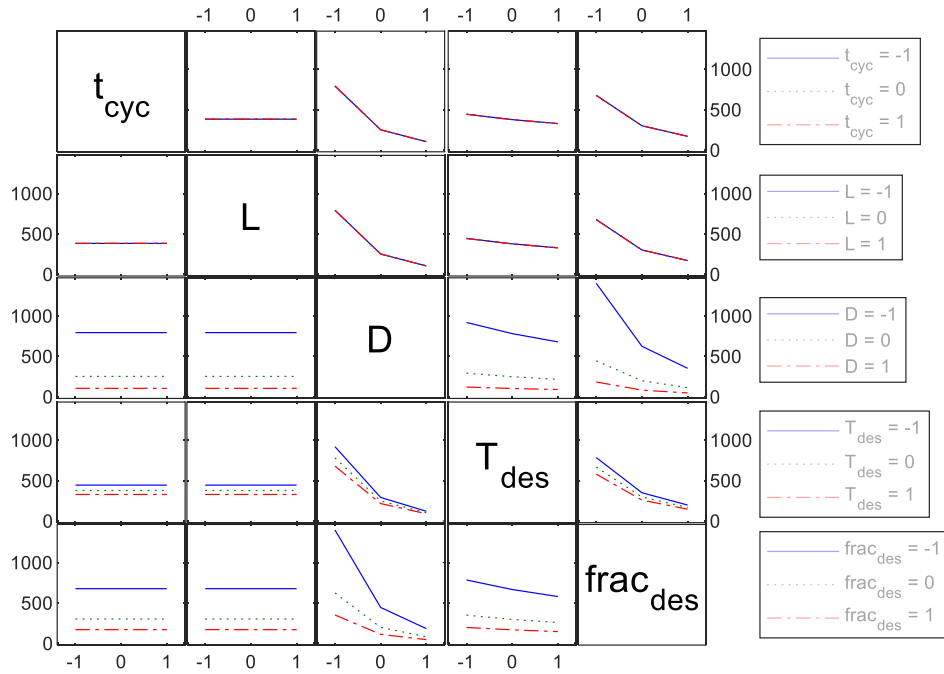


Abbildung 35: Szenario 5: Interaktionsplot des 5-Parameter DoE-s mit Zielfunktion «Druckverlust Desorption»

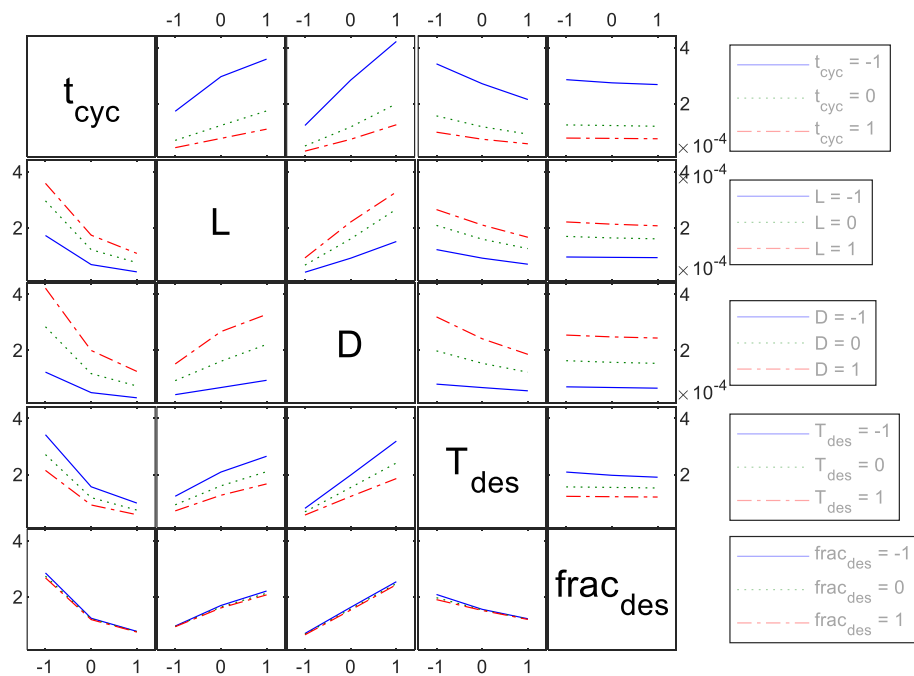


Abbildung 36: Szenario 5: Interaktionsplot des 5-Parameter-DoEs mit Zielfunktion «energetischer Trennwirkungsgrad»

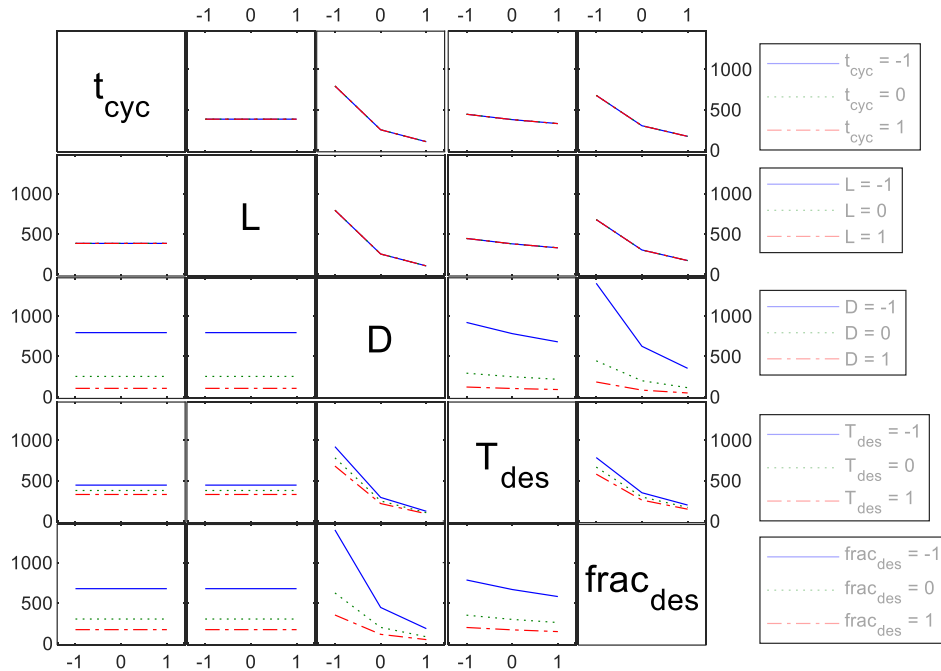


Abbildung 37: Szenario 6: Interaktionsplot des 5-Parameter-DoEs mit Zielfunktion «Druckverlust Desorption»

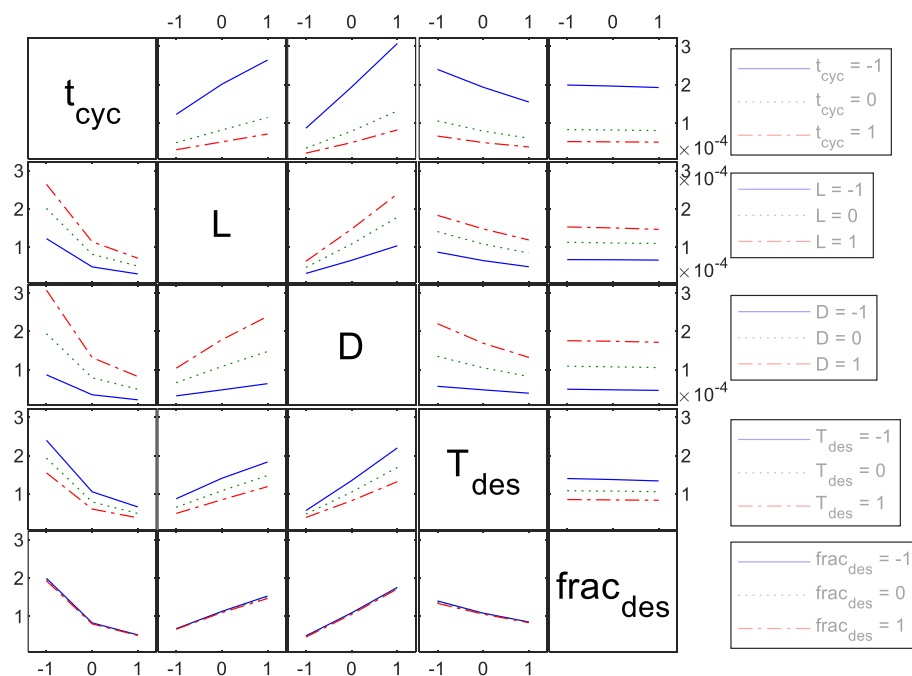


Abbildung 38: Szenario 6: Interaktionsplot des 5-Parameter-DoEs mit Zielfunktion «energetischer Trennwirkungsgrad»

Anhang D: Ergebnisse der Sensitivitätsanalyse

Szenario 4: Zielfunktion «Druckverlust»

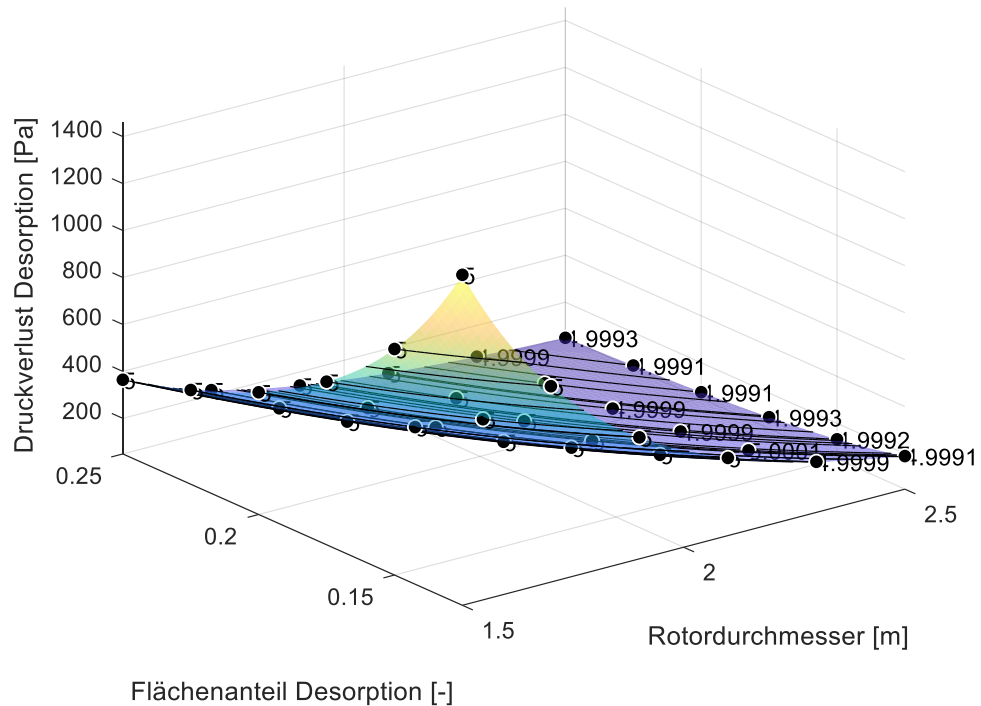


Abbildung 39: Szenario 4: Ausschnitt aus einer interaktiven Darstellung des Druckverlustes als Funktion des Rotordurchmessers und des Flächenanteils für die Desorption

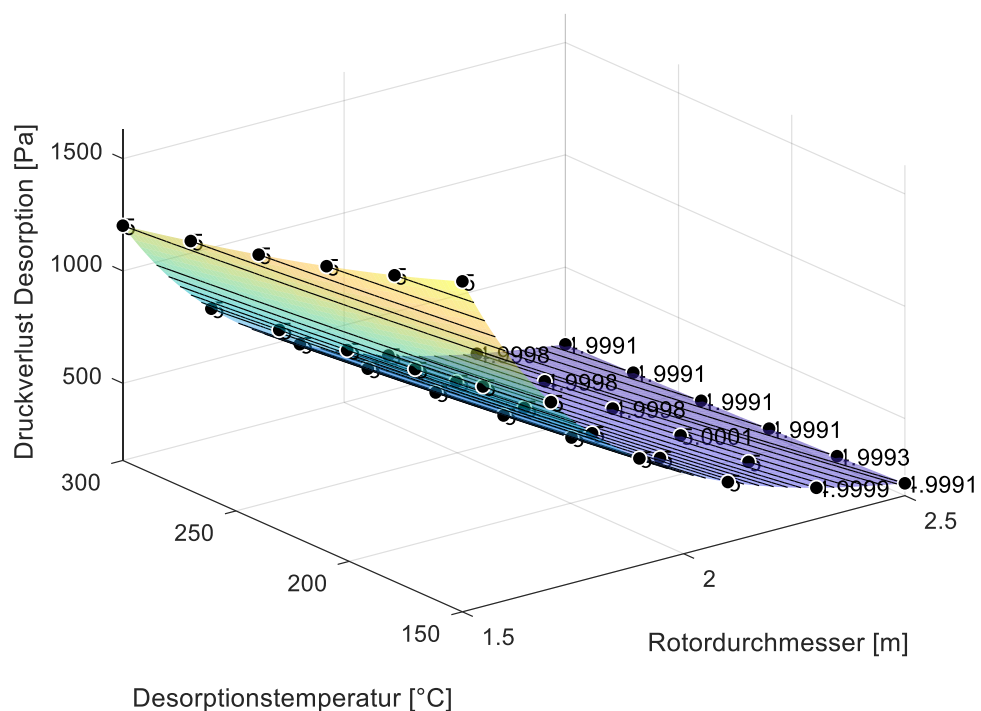


Abbildung 40: Szenario 4: Ausschnitt aus einer interaktiven Darstellung des Druckverlustes als Funktion des Rotordurchmessers und der Desorptionstemperatur

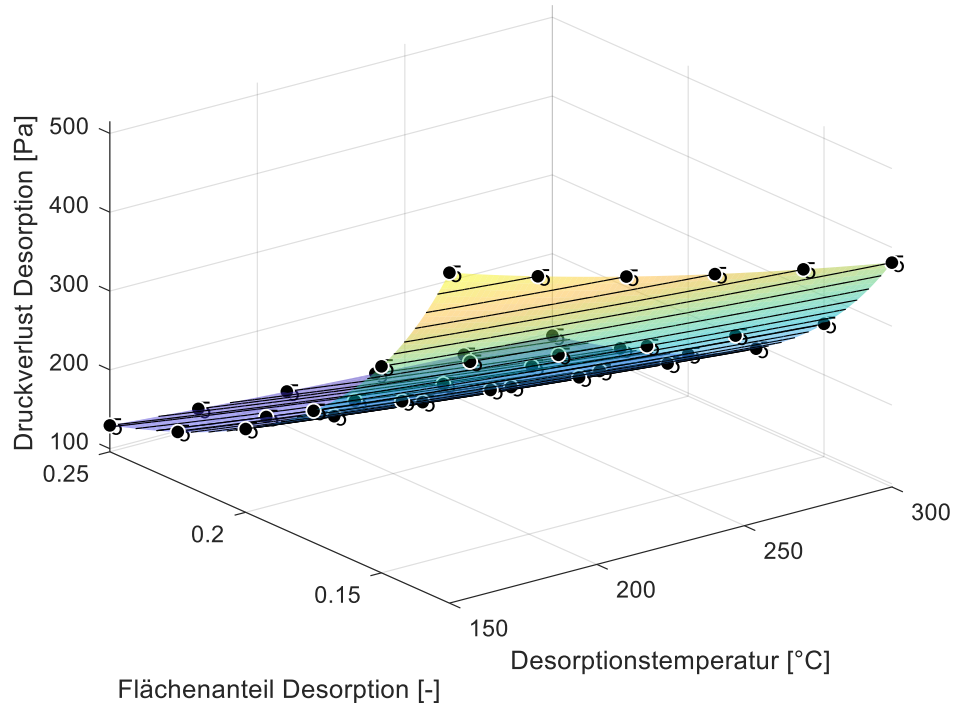


Abbildung 41: Szenario 4: Ausschnitt aus einer interaktiven Darstellung des Druckverlustes als Funktion der Desorptionstemperatur und des Flächenanteils für die Desorption

Szenario 4: Zielfunktion «Trennwirkungsgrad»

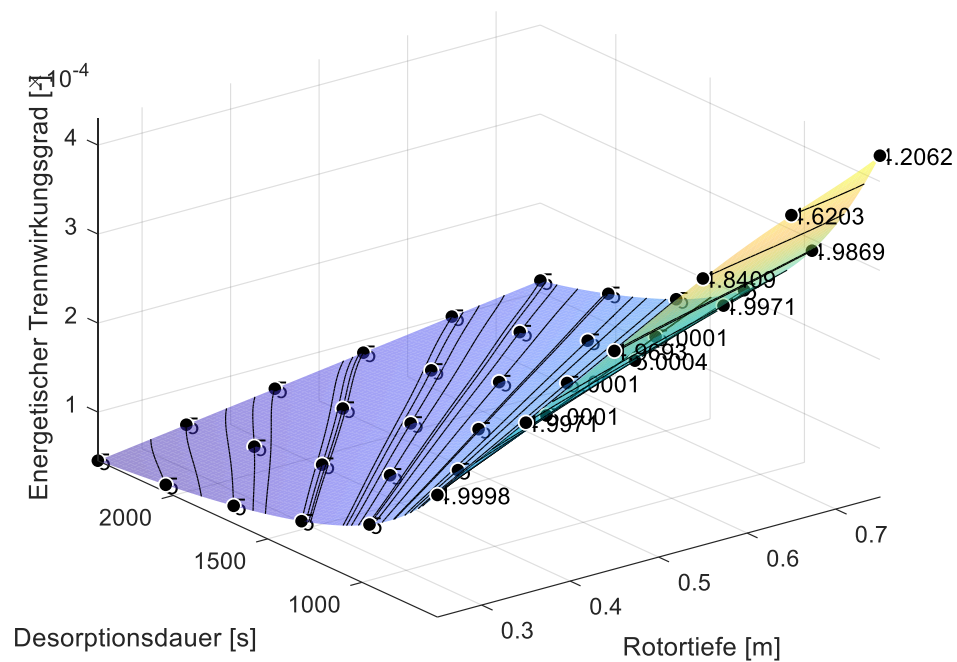


Abbildung 42: Szenario 4: Ausschnitt aus einer interaktiven Darstellung des energetischen Trennwirkungsgrades als Funktion der Rotortiefe und der Desorptionsdauer

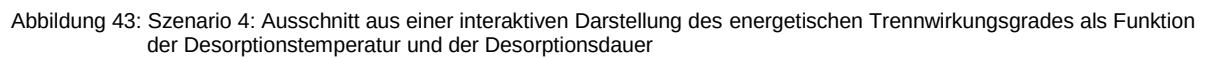
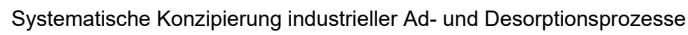


Abbildung 44: Szenario 5: Ausschnitt aus einer interaktiven Darstellung des Druckverlustes als Funktion des Rotordurchmessers und des Flächenanteils der Desorption

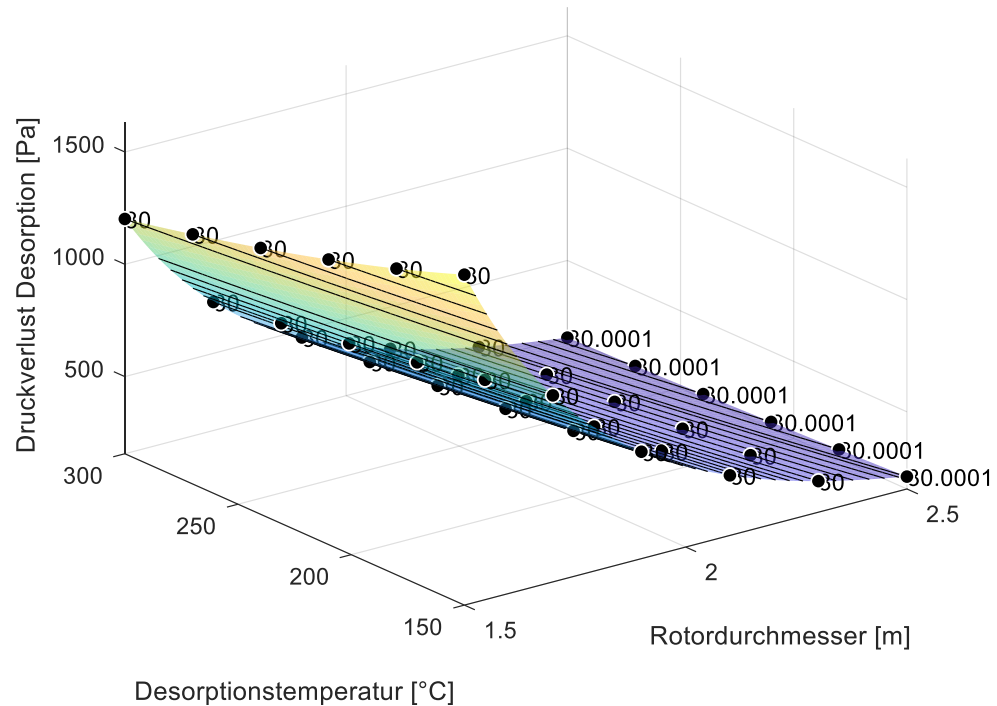


Abbildung 45: Szenario 5: Ausschnitt aus einer interaktiven Darstellung des Druckverlustes als Funktion des Rotordurchmessers und der Desorptionstemperatur

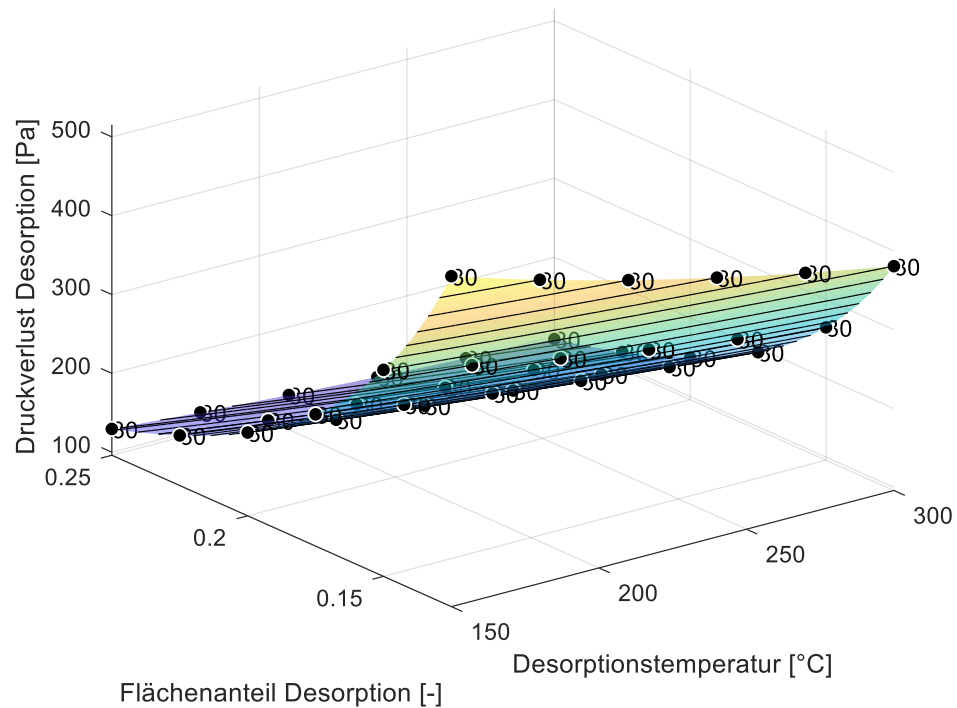


Abbildung 46: Szenario 5: Ausschnitt aus einer interaktiven Darstellung des Druckverlustes als Funktion der Desorptionstemperatur und des Flächenanteils der Desorption

Szenario 5: Zielfunktion «Trennwirkungsgrad»

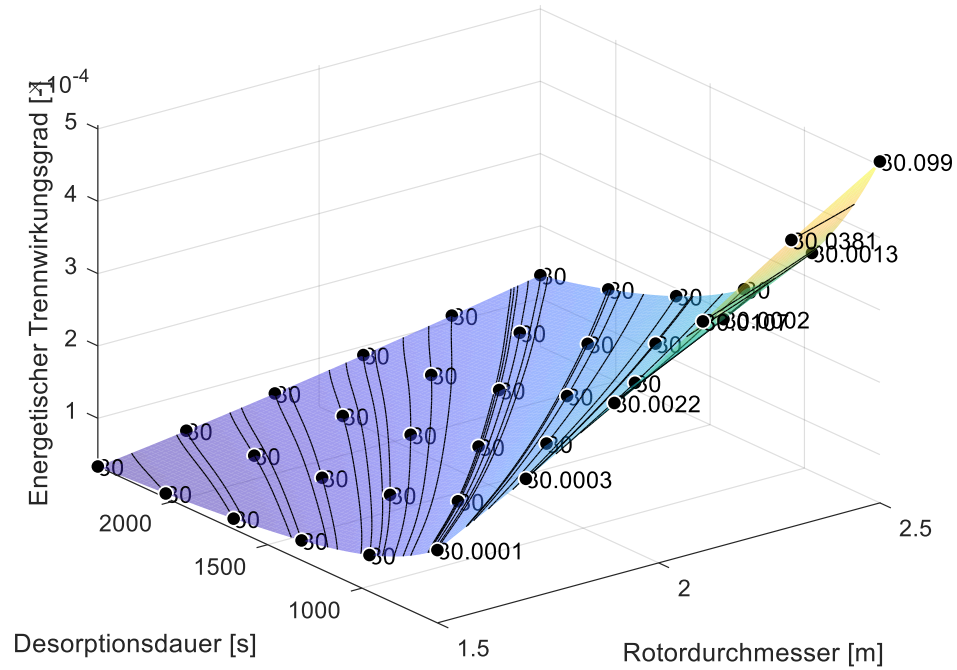


Abbildung 47: Szenario 5: Ausschnitt aus einer interaktiven Darstellung des energetischen Trennwirkungsgrades als Funktion des Rotordurchmessers und der Desorptionsdauer

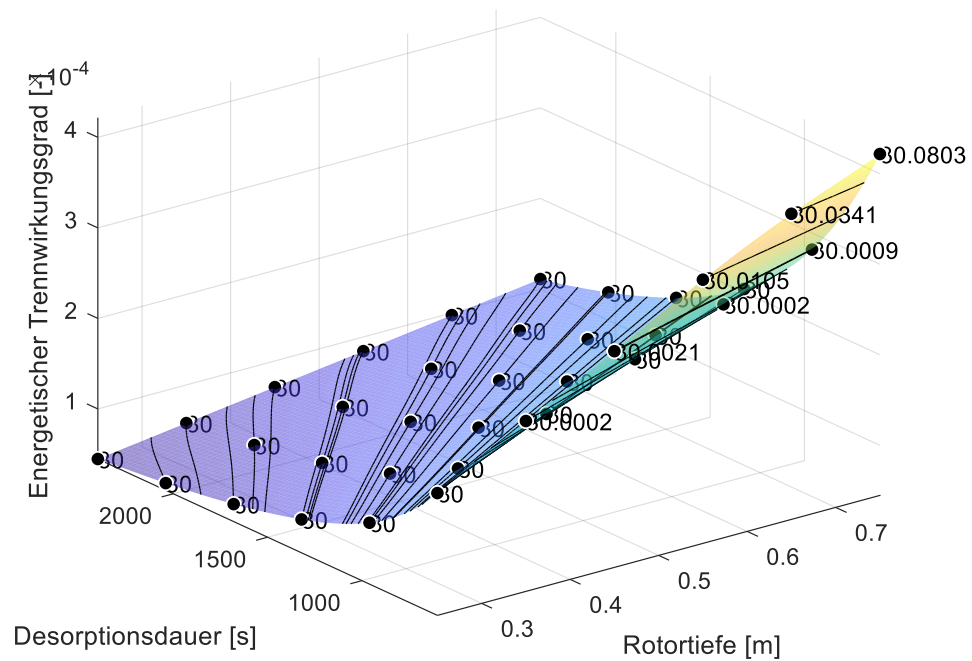


Abbildung 48: Szenario 5: Ausschnitt aus einer interaktiven Darstellung des energetischen Trennwirkungsgrades als Funktion der Rotortiefe und der Desorptionsdauer

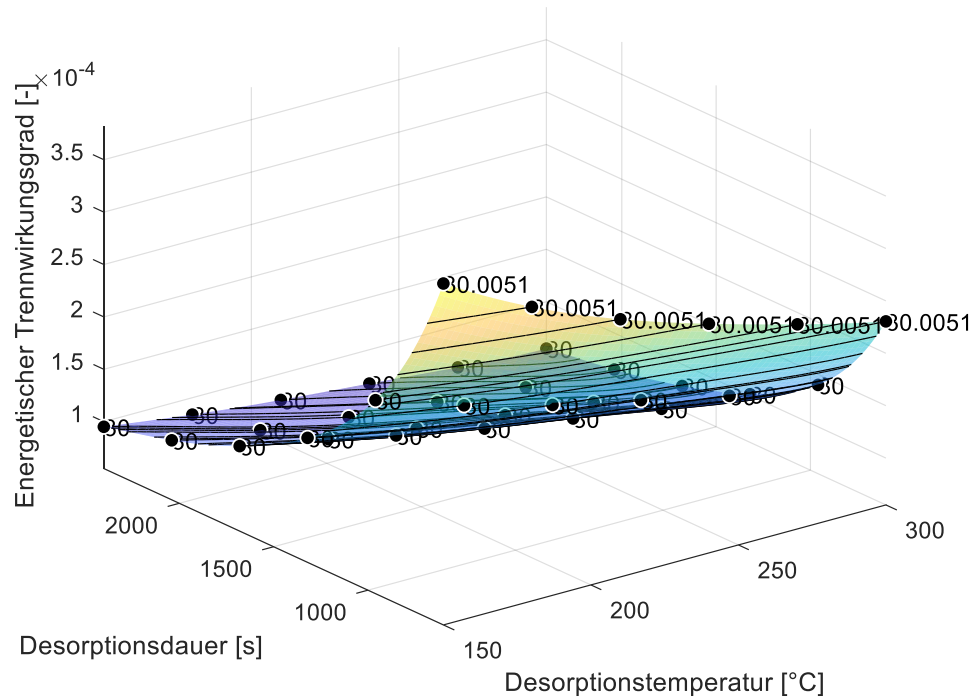


Abbildung 49: Szenario 5: Ausschnitt aus einer interaktiven Darstellung des energetischen Trennwirkungsgrades als Funktion der Desorptionstemperatur und der Desorptionsdauer

Szenario 6: Zielfunktion «Druckverlust»

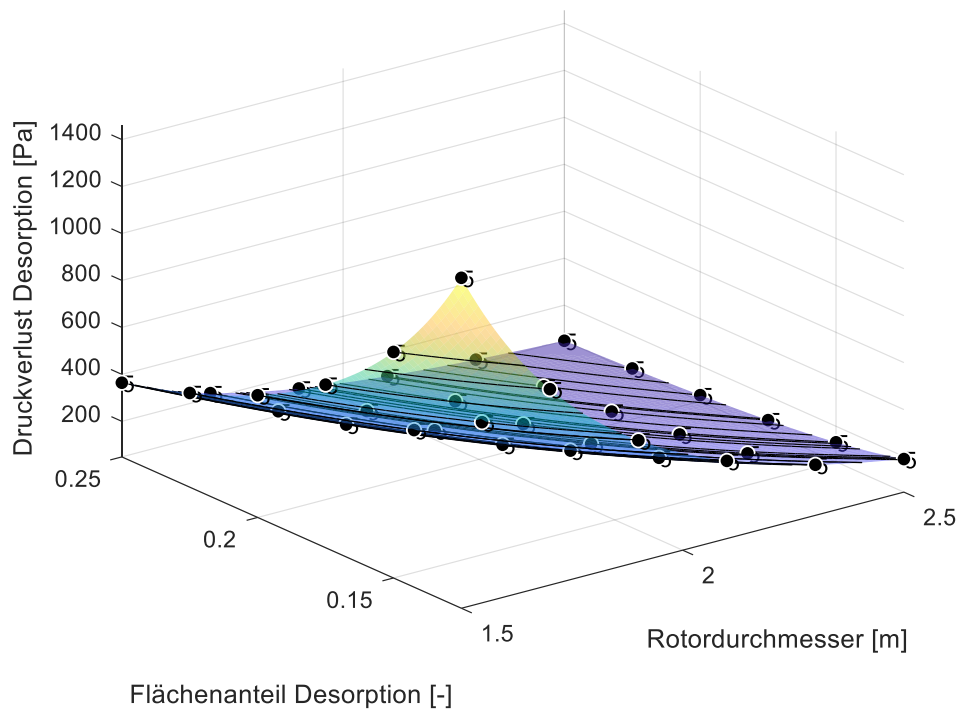


Abbildung 50: Szenario 6: Ausschnitt aus einer interaktiven Darstellung des Druckverlustes als Funktion des Rotordurchmessers und des Flächenanteils der Desorption

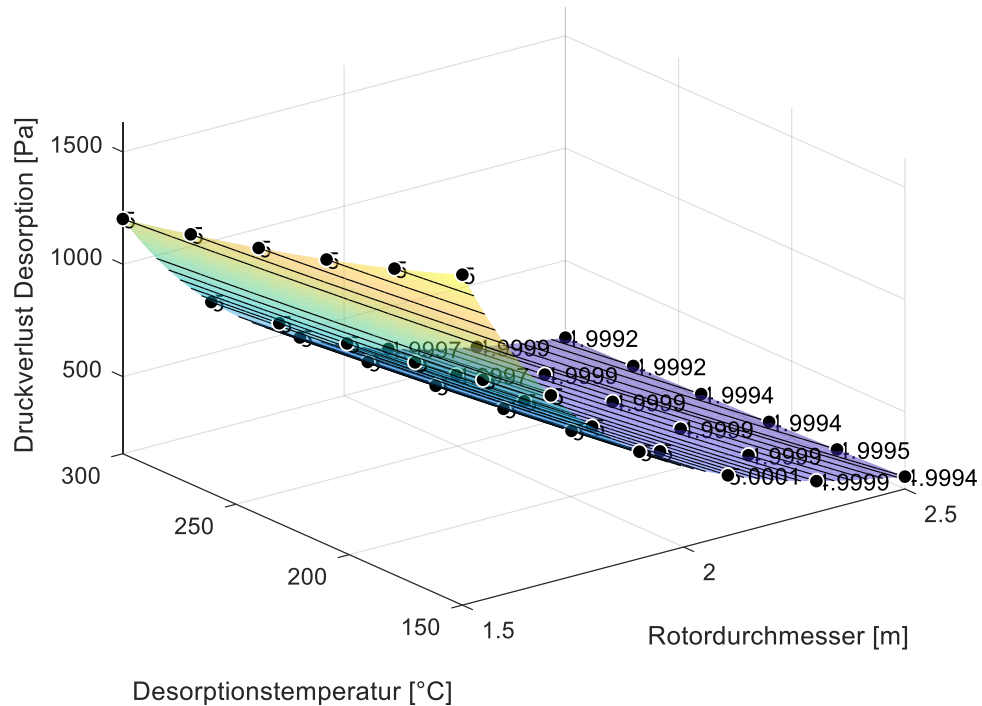


Abbildung 51: Szenario 6: Ausschnitt aus einer interaktiven Darstellung des Druckverlustes als Funktion des Rotordurchmessers und der Desorptionstemperatur

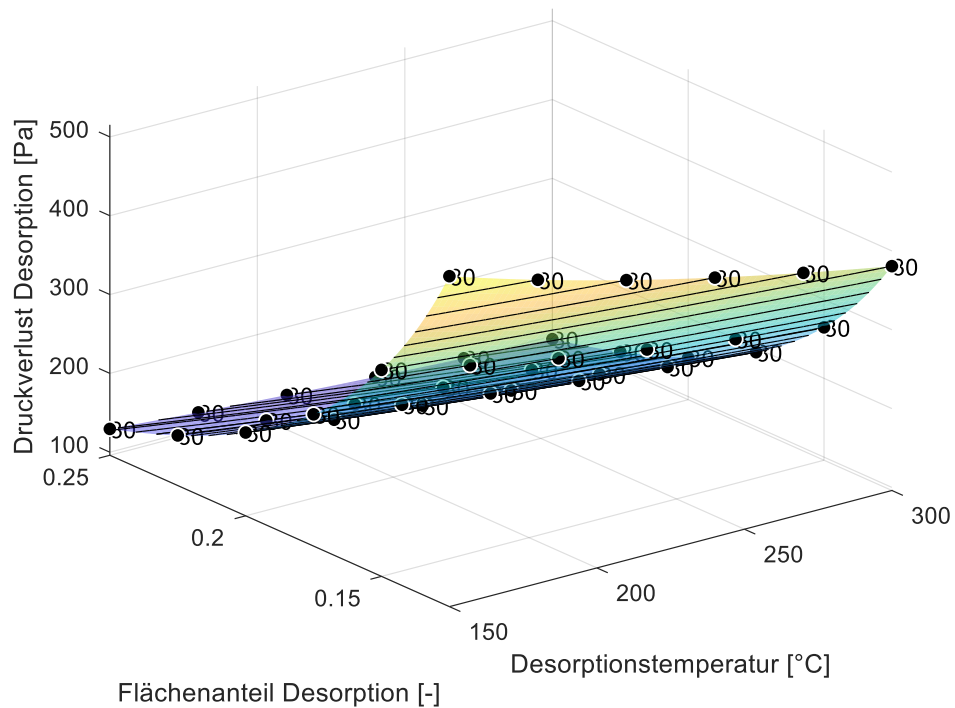


Abbildung 52: Szenario 6: Ausschnitt aus einer interaktiven Darstellung des Druckverlustes als Funktion der Desorptionstemperatur und des Flächenanteils der Desorption

Szenario 6: Zielfunktion «Trennwirkungsgrad»

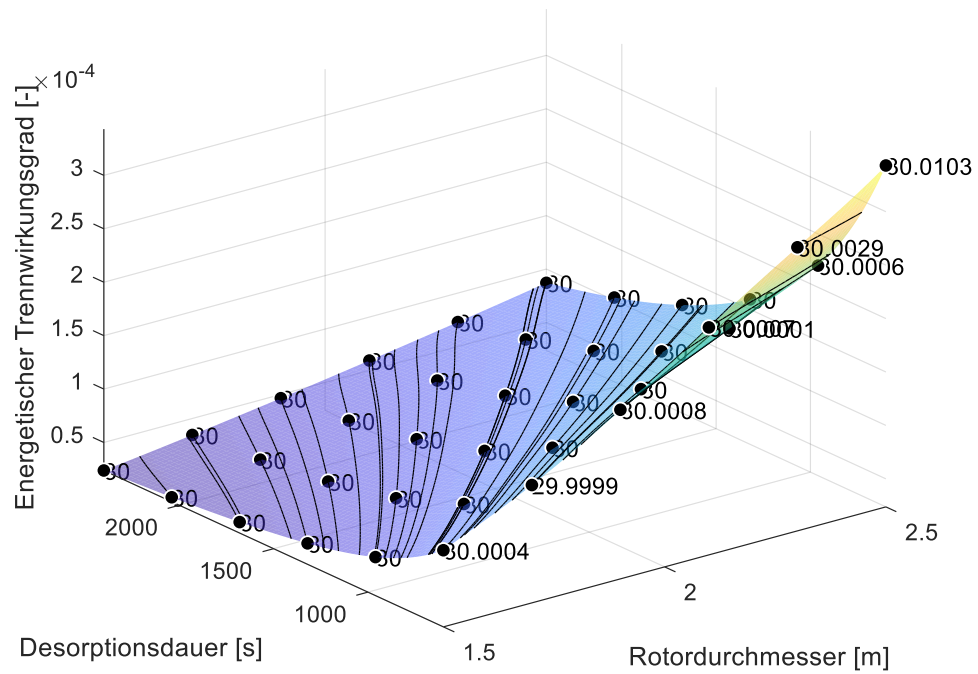


Abbildung 53: Szenario 6: Ausschnitt aus einer interaktiven Darstellung des energetischen Trennwirkungsgrades als Funktion des Rotordurchmessers und der Desorptionsdauer

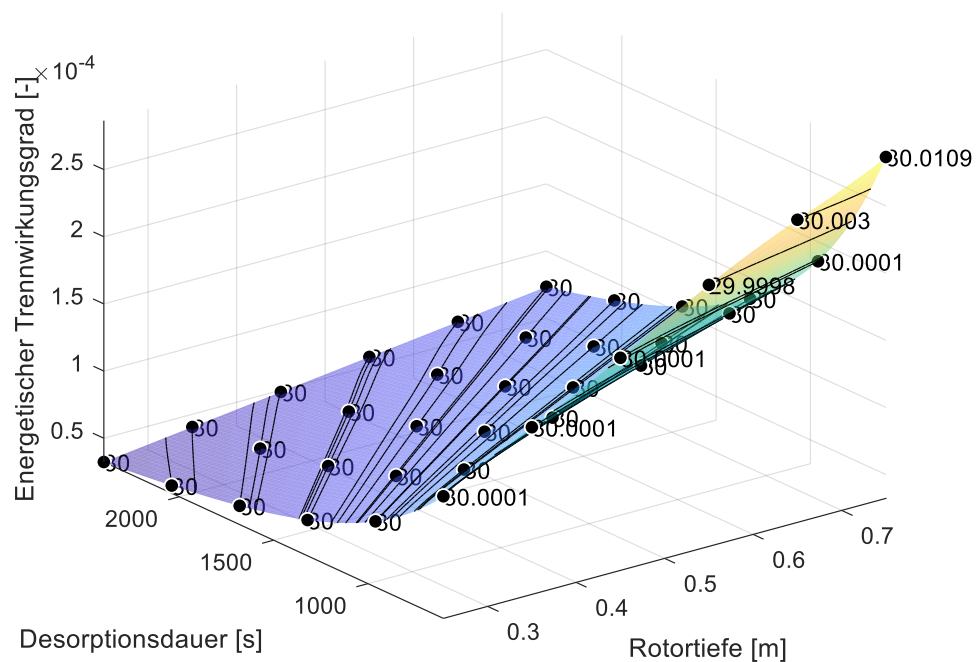


Abbildung 54: Szenario 6: Ausschnitt aus einer interaktiven Darstellung des energetischen Trennwirkungsgrades als Funktion der Rotortiefe und der Desorptionsdauer

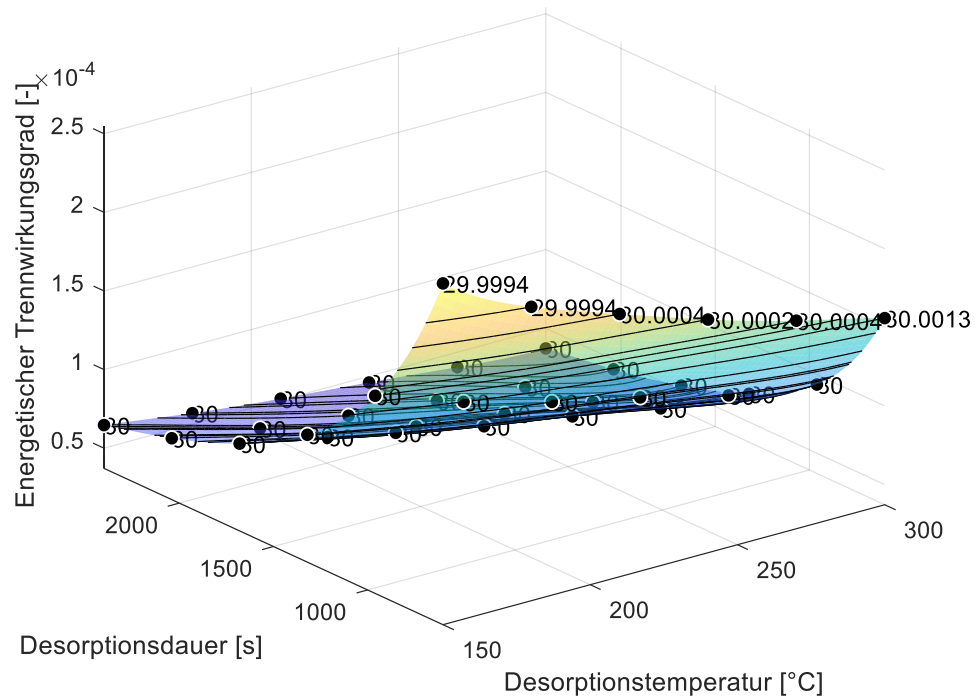


Abbildung 55: Szenario 6: Ausschnitt aus einer interaktiven Darstellung des energetischen Trennwirkungsgrades als Funktion der Desorptionstemperatur und der Desorptionsdauer



Anhang E: Berechnete Betriebspunkte

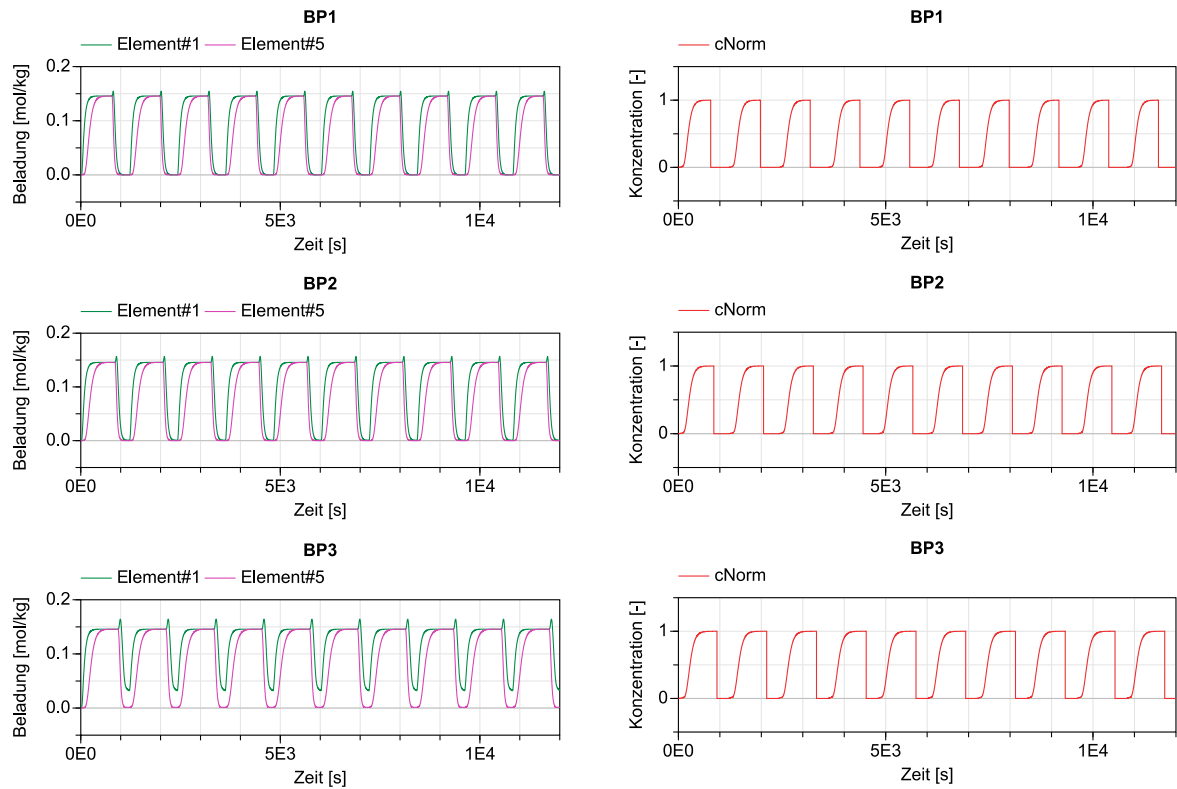


Abbildung 56: Szenario 4. Beladung und normierte Austrittskonzentration für drei Betriebspunkte.

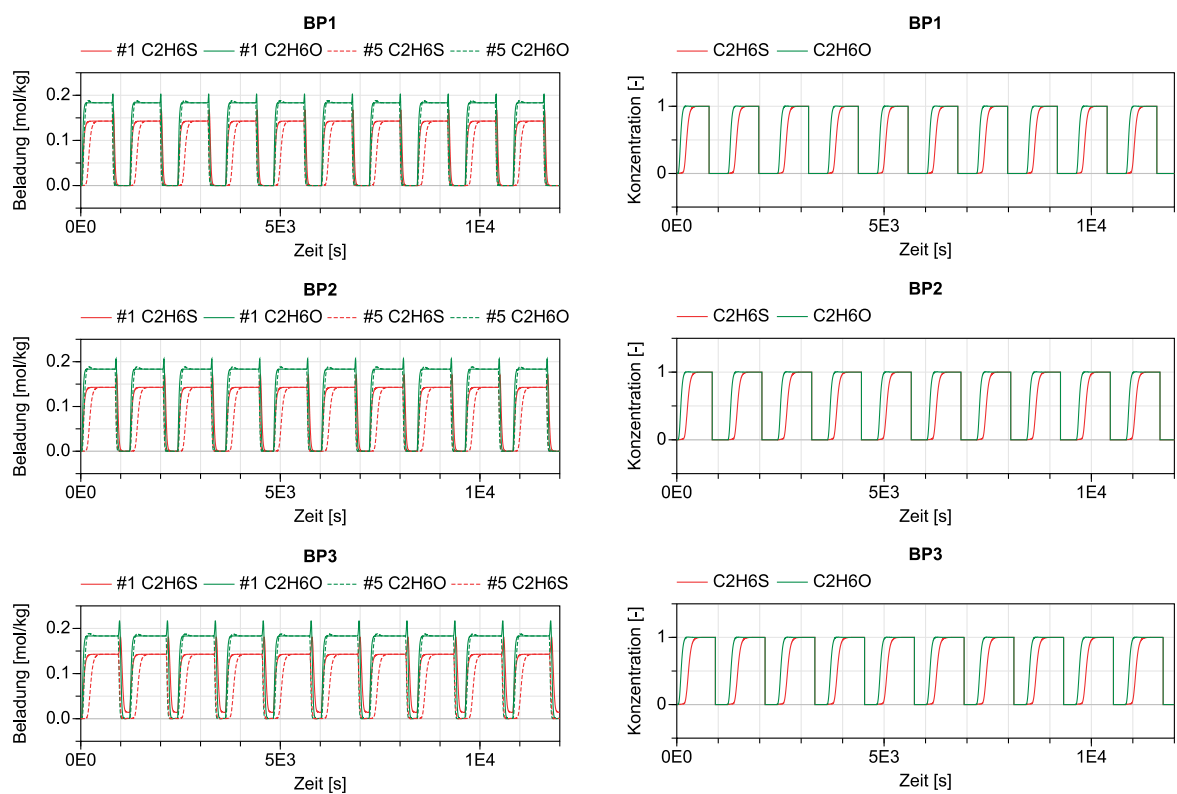


Abbildung 57: Szenario 5. Beladung und normierte Austrittskonzentration für drei Betriebspunkte.

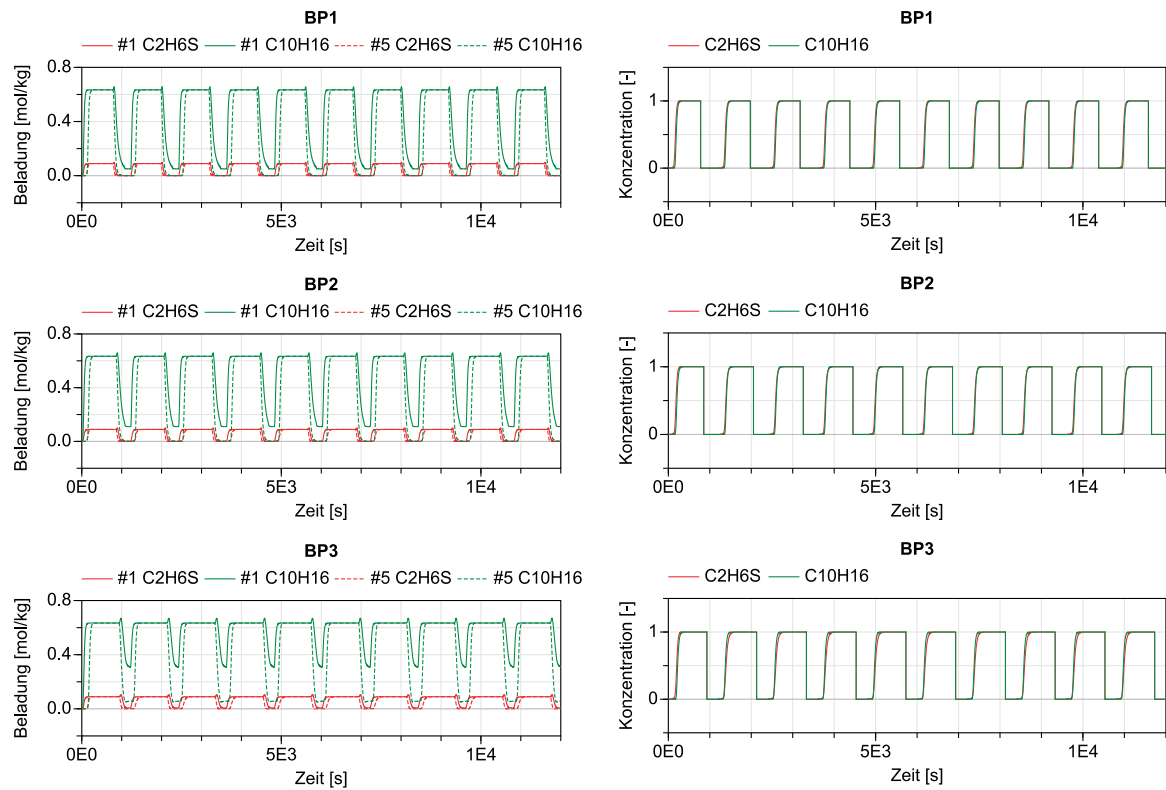


Abbildung 58: Szenario 6. Beladung und normierte Austrittskonzentration für drei Betriebspunkte.