



TECHNISCHE
UNIVERSITÄT
WIEN

Entwicklung eines Mehrkomponenten-Adsorptionsmodells für die Strömungssimulation in OpenFOAM®

Präsentation der Diplomarbeit

Forschungsbereich Thermische Verfahrenstechnik und Simulation

E166 Inst. f. Verfahrenstechnik, Umwelttechnik und Techn. Biowissenschaften

Technische Universität Wien

Clemens Gößnitzer

Matrikelnummer 1126267, Studienkennzahl 066 473

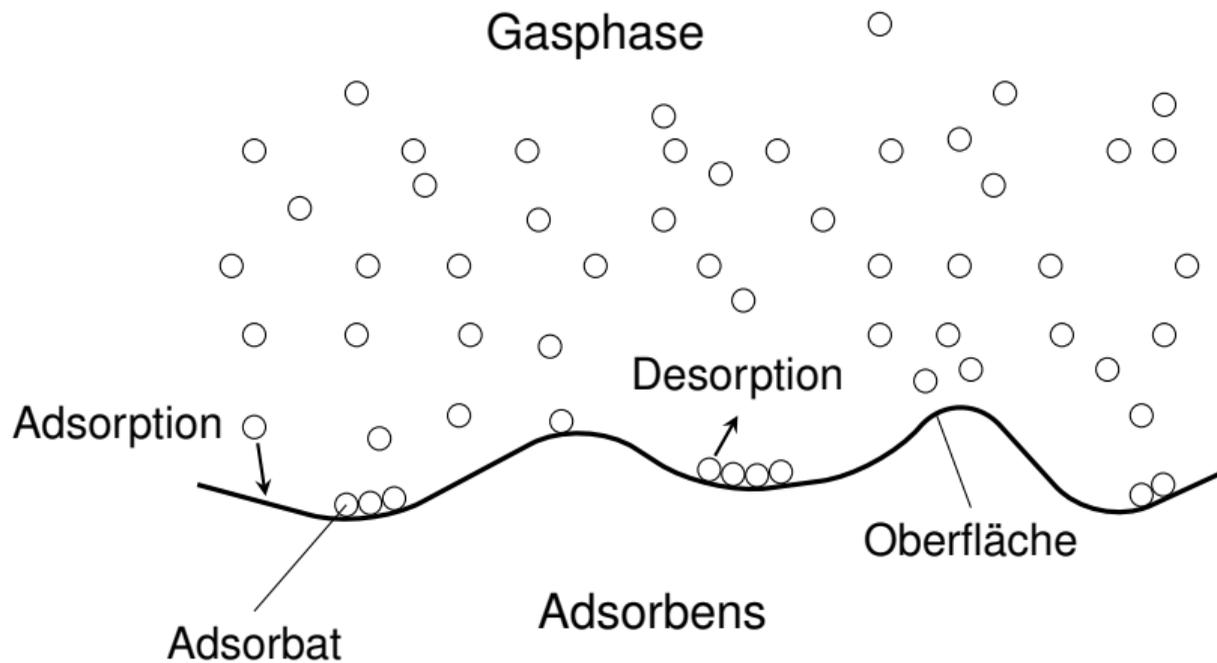
Wien, 30. März 2016

- ▶ Ziele
- ▶ Thermodynamik der Adsorption
- ▶ Implementierung in Octave
- ▶ Ergebnisse der Adsorptionsmodelle
- ▶ Grundlagen von OpenFOAM
- ▶ Implementierung in OpenFOAM
- ▶ Ergebnisse der CFD-Simulation
- ▶ Zusammenfassung, Schlussfolgerungen und Ausblick

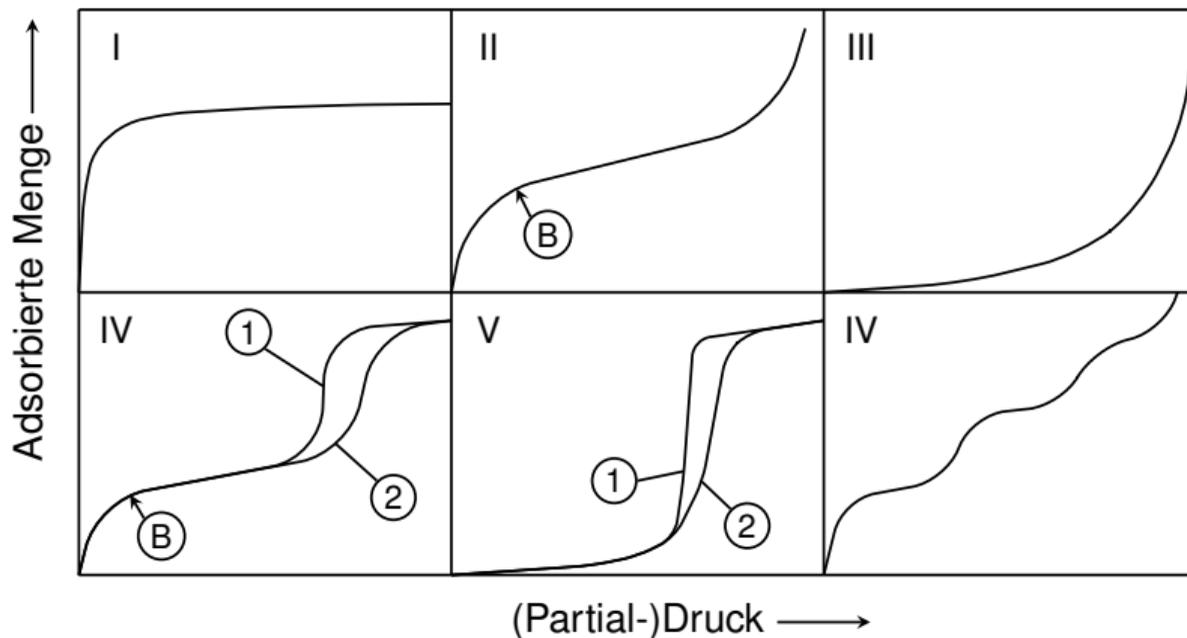
aufbauend auf `adsorpFoam`¹ soll ein numerischer Strömungslöser mit Mehrkomponenten-Adsorptionsmodellen entwickelt werden

- ▶ adaptierte Erhaltungsgleichungen, Randbedingungen, Einkomponentenadsorption und Berechnung der Adsorptionswärme und des Wärmeflusses schon implementiert
- ▶ Fokus auf in der Literatur schon vorhandene Modelle für Gleichgewicht und Kinetik
- ▶ Validierung der Implementierung mit Daten aus der Literatur

¹Haddadi, B., Jordan, C., und Harasek, M. (2015): Numerische Simulation des Konzentrations- und Strömungsprofils in einem Festbettadsorber. *Chemie Ingenieur Technik*, 87(8):1040.



Nomenklatur der Adsorption.

Sechs Arten der Physisorption².

²Sing, K. S. (1985): Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (recommendations 1984). Pure and applied chemistry, 57(4):603–619.

Voraussetzungen:

- ▶ monomolekulare Adsorptionsschicht
- ▶ keine bevorzugte Adsorptionsstellen, homogene Oberfläche
- ▶ keine Poreneffekte (z.B. Kapillarkondensation)

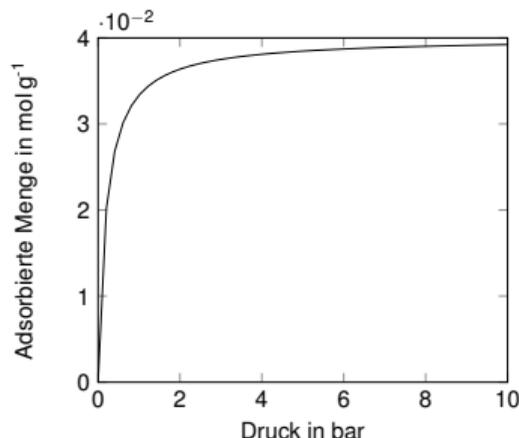
Isotherme³:

- ▶ zwei temperaturabhängige Anpassungsparameter C_m und b

$$C(p) = C_m \frac{bp}{1 + bp}$$

$$b(T) = b_0 \exp \frac{T_0}{T}$$

$$C_m(T) = C_{m,0} + C_{m,1} T$$



³Langmuir, I. (1918): The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. Journal of the American Chemical Society, 40(9):1361–1403.

- ▶ ideal: nur Daten von Einzelgasisothermen notwendig
- ▶ Extended Langmuir Model ELM: Erweiterung der Einzelgasisotherme nach Langmuir
- ▶ Extended Langmuir Model mit Interaktionskoeffizienten ELMIAAC: Einführung empirischer Interaktionskoeffizienten im Rahmen des ELM.
- ▶ Ideal Adsorbed Solution Theory IAST: Betrachtung der adsorbierten Phase als im Gleichgewicht stehend zur Gasphase, ähnlich wie im Flüssig-Dampf-Gleichgewicht

Voraussetzung für thermodynamische Konsistenz: alle $C_{m,i}$ gleich groß

- ▶ Erweiterung der Einzelgasisotherme nach Langmuir⁴:

$$C_i(p) = C_{m,i} \frac{b_i p y_i}{1 + \sum_{j=1}^N b_j p y_j}$$

- ▶ Erweiterung mit empirischen Interaktionskoeffizienten⁵:

$$C_i(p) = C_{m,i} \frac{(b_i/\eta_i) p y_i}{1 + \sum_{j=1}^N (b_j/\eta_j) p y_j}$$

⁴Do, D. D. (1998): Adsorption Analysis: Equilibria and Kinetics, Band 2. World Scientific.

⁵Schay, G. (1956): Theorie de l'adsorption physique des gaz du type Langmuir. Chim. Phys. Hungary, 53:691.

ähnlich wie bei Flüssig-Dampf-Gleichgewicht wird die adsorbierte Phase über Oberflächenpotentiale beschrieben

- ▶ ideales Verhalten aller Phasen vorausgesetzt
- ▶ basiert auf Einzelgasisothermen
- ▶ Einzelgasisotherme kann beliebiger Art sein
- ▶ System an Gleichungen, welches gelöst werden muss⁶:

$$\frac{\pi A}{RT} = \frac{\pi_i^0 A}{RT} = - \int_0^{p_i^0} \frac{n_i^0(\bar{p}_i^0)}{\bar{p}_i^0} d\bar{p}_i^0, \quad py_i = p_i^0 x_i,$$
$$\sum_{i=1}^N \frac{x_i}{n_i(p_i^0)} = \frac{1}{n}, \quad \sum_{i=1}^N x_i = 1.$$

⁶Myers, A. L. und Prausnitz, J. M. (1965): Thermodynamics of mixed-gas adsorption. AIChE Journal, 11(1):121–127.

Triebkraft der Adsorption ist Unterschied im chemischen Potential

- ▶ Kopplungsmatrix, benötigt Diffusionskoeffizienten von Mischungen⁷
- ▶ Adsorptionrate einer Komponente hängt vom Zustand aller Komponenten ab

$$\frac{\partial \mathbf{C}}{\partial t} = -\frac{\mathbf{D}}{l} \cdot \frac{\partial \mathbf{C}}{\partial x},$$

mit

$$\mathbf{D} = \left\{ D_{ij} = D_{m,i} \frac{C_i}{p_i} \frac{\partial p_i}{\partial C_j} \right\}$$

⁷Reid, R. C., Prausnitz, J. M., und Poling, B. E. (1987): The properties of gases and liquids. McGraw Hill Book Co., New York, vierte Auflage.

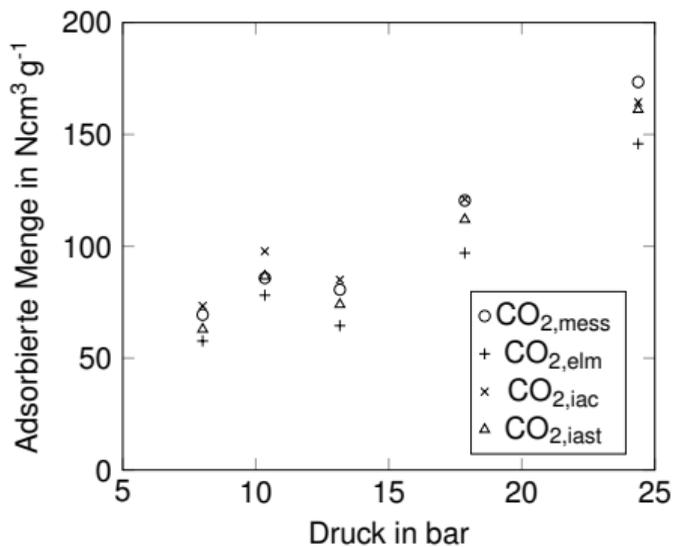
Octave: Matlab-ähnliche Programmiersprache für numerische Berechnungen

- ▶ Entwicklung der Lösungsalgorithmen
- ▶ Validierung der Implementierung in OpenFOAM
- ▶ ELM und ELMIAC einfach
- ▶ IAST und Diffusionskinetik aufwendig
- ▶ IAST: Iteration notwendig
- ▶ Diffusionskinetik: Berechnung von Diffusionskoeffizienten von Mischungen

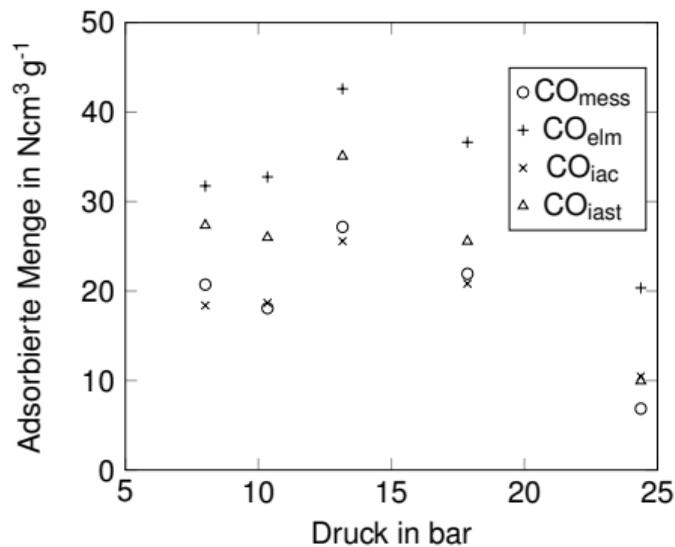
Vergleich von sechs Mehrkomponentensystemen mit Daten aus Experimenten aus der Literatur⁸

- ▶ IAST (fast) immer besser als ELM
- ▶ CH₄-CO, CO-H₂: Vorhersagen von ELM und IAST akzeptabel
- ▶ CH₄-CO₂, CO₂-CO, CH₄-CO₂-H₂: Vorhersagen von IAST deutlich besser als ELM
- ▶ CH₄-CO-H₂: Vorhersagen von ELM und IAST nicht akzeptabel

⁸Ritter, J. A. und Yang, R. T. (1987): Equilibrium Adsorption of Multicomponent Gas Mixtures at Elevated Pressures. Industrial & Engineering Chemistry Research, 26(8):1679-1686.

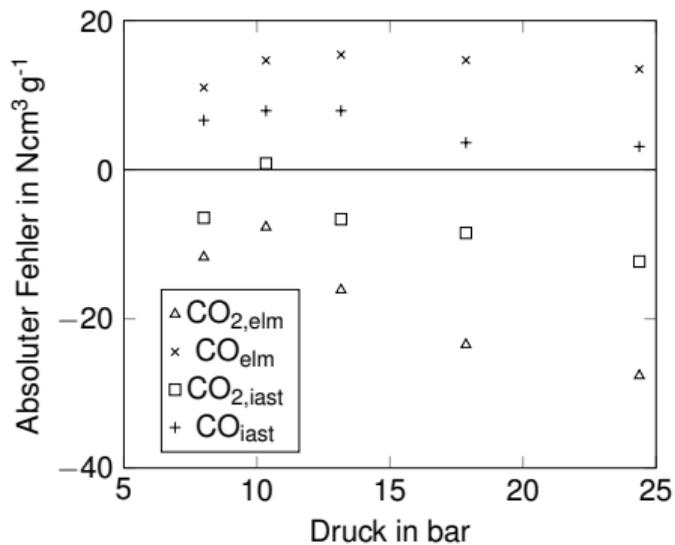


(a) CO₂.

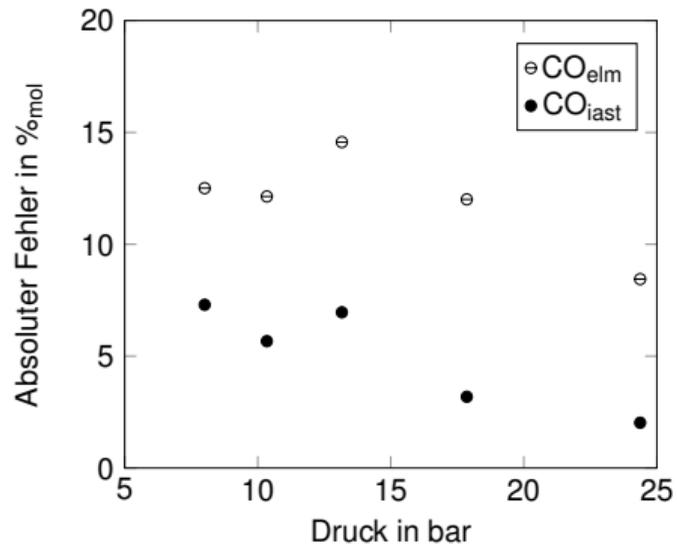


(b) CO.

Gemessene und berechnete, adsorbierte Mengen für das System CO₂–CO.



(a) Adsorbierte Menge.



(b) Molenbruch.

Absoluter Fehler des Systems $\text{CO}_2\text{-CO}$.

Was ist OpenFOAM?

- ▶ Open Field Operation And Manipulation
- ▶ Sammlung von Open-Source-Programmen und -Bibliotheken, u.a. zur Lösung von CFD-Problemstellungen
- ▶ basierend auf dem Finite-Volumen-Verfahren

Warum OpenFOAM?

- ▶ Quelltext frei verfügbar, d.h. Erweiterungen möglich
- ▶ modular und objektorientiert, in C++ geschrieben
- ▶ verwendet im Forschungsbereich Thermische Verfahrenstechnik und Simulation

- ▶ Adaptierung der Erhaltungsgleichungen: partielle Massenbilanz neu geschrieben, alle anderen wurden von `adsorpFoam` übernommen
- ▶ zeitlicher Ablauf der Adsorptionsberechnungen:
 - ▶ am Anfang jeder Zeitschleife
 - ▶ Berechnung von Molenbrüchen und Adsorptionsparameter
 - ▶ Berechnung des Gleichgewichts
 - ▶ Berechnung der Adsorptionsrate
 - ▶ Überprüfung, ob Limiter angewendet werden müssen
 - ▶ Berechnung der freigesetzten Adsorptionswärme und des Wärmeflusses
 - ▶ danach: Lösen von adaptierten Erhaltungsgleichungen, usw.
- ▶ Randbedingungen von `adsorpFoam` übernommen

Einschränkungen:

- ▶ Wärmeleitung im Festkörper nicht berücksichtigt
- ▶ reine Oberflächenadsorption, Oberfläche ideal glatt
- ▶ zu großer Zeitschritt kann zu unphysikalischen Ergebnissen führen, Limiter

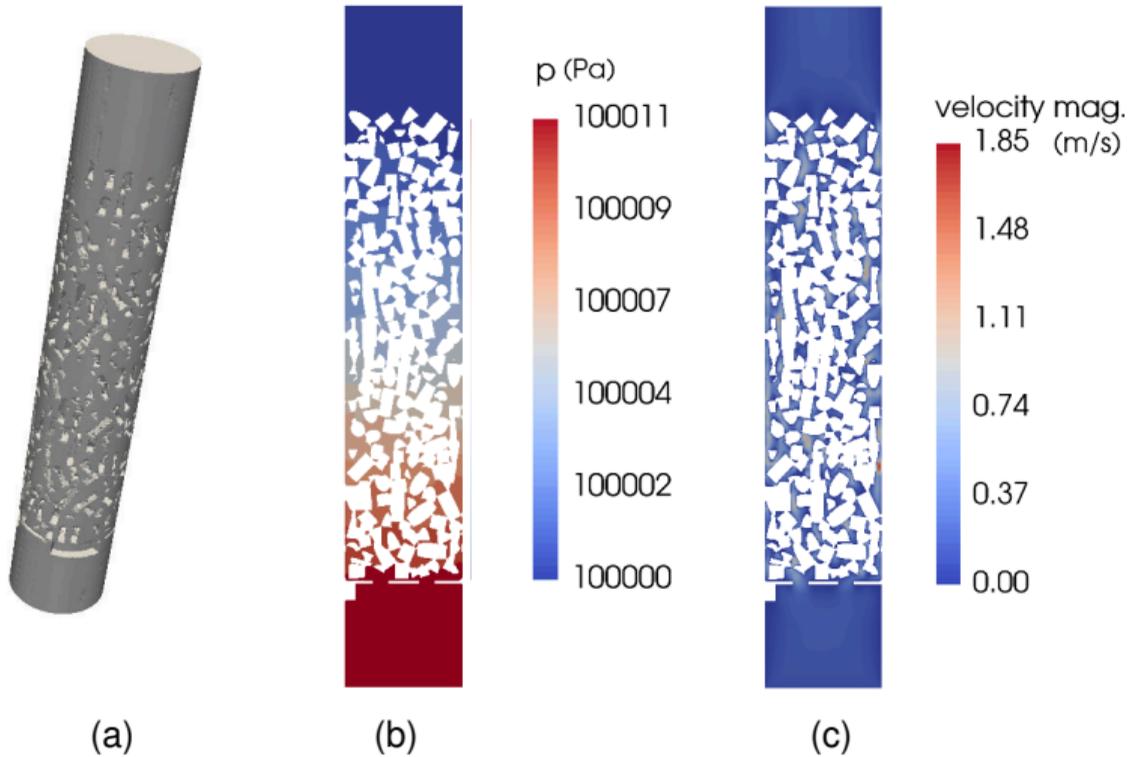
Möglichkeiten:

- ▶ Adsorption von mehreren Komponenten möglich
- ▶ Adsorption an mehreren Randflächen möglich
- ▶ Spezifizierung der Parameter pro adsorbierender Randfläche möglich

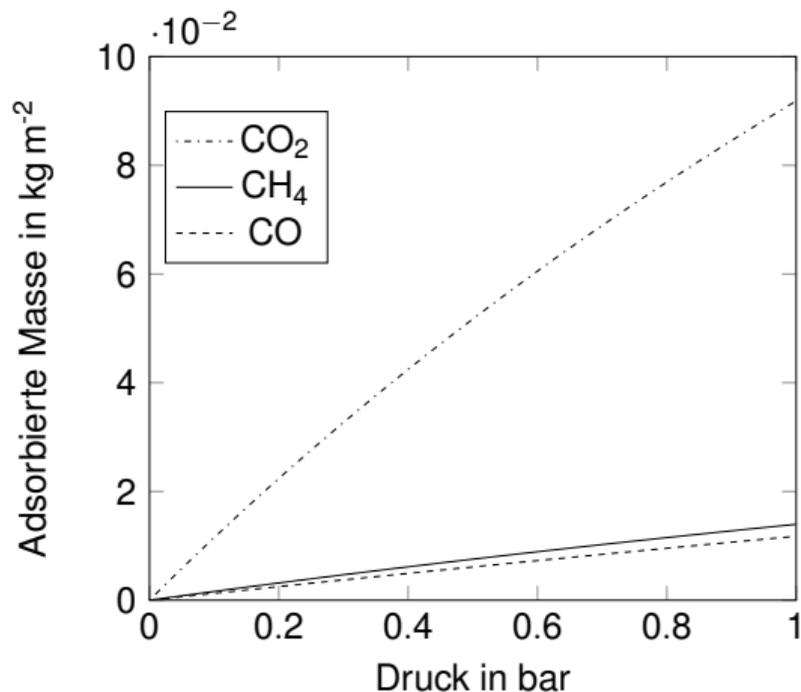
Simulation eines Festbettadsorbers:

- ▶ Gitter mit 1.3×10^6 Zellen, zur Verfügung gestellt
- ▶ Durchmesser 3.2 cm, Höhe 13 cm, Adsorptionsfläche $6.32 \times 10^{-2} \text{ m}^2$
- ▶ Anfangsbedingungen: stationäre Lösung für Geschwindigkeit und Druck, nur H_2 (nicht adsorbierend) im Adsorber
- ▶ Randbedingungen: 300 K Temperatur am Einlass, 1 bar Druck am Auslass, Haftbedingung
- ▶ Einlass: vier Komponenten, H_2 ($w = 0.1/y = 0.58$), CH_4 (0.3/0.22), CO_2 (0.3/0.08) und CO (0.3/0.12), Geschwindigkeit 0.1 m s^{-1}
- ▶ ELM mit Diffusionskinetik

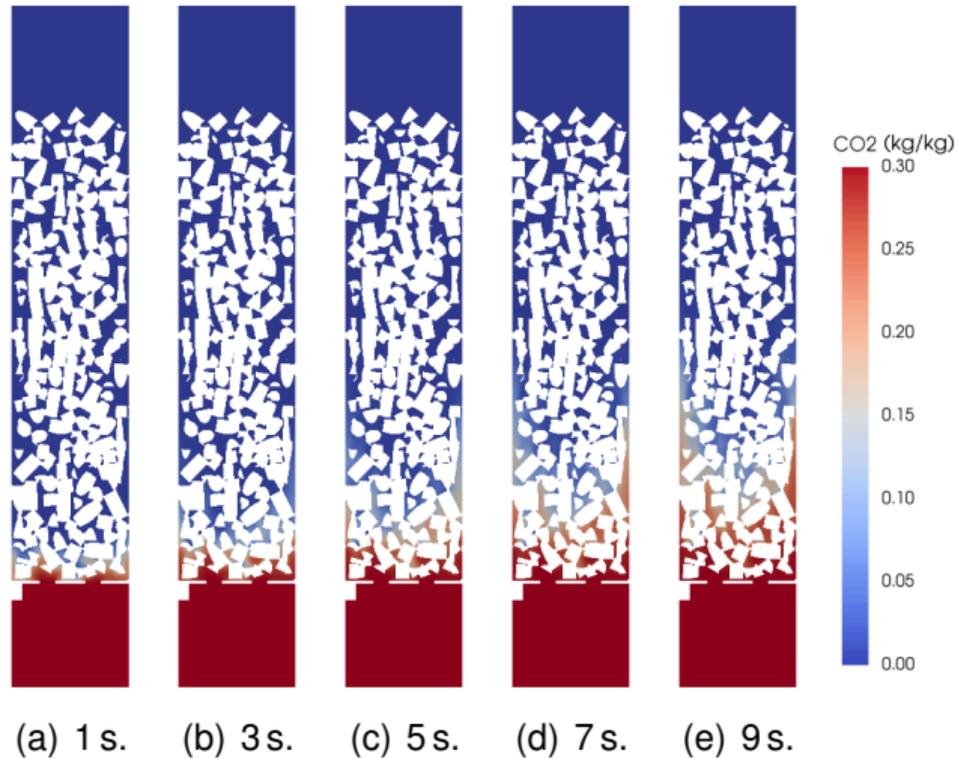




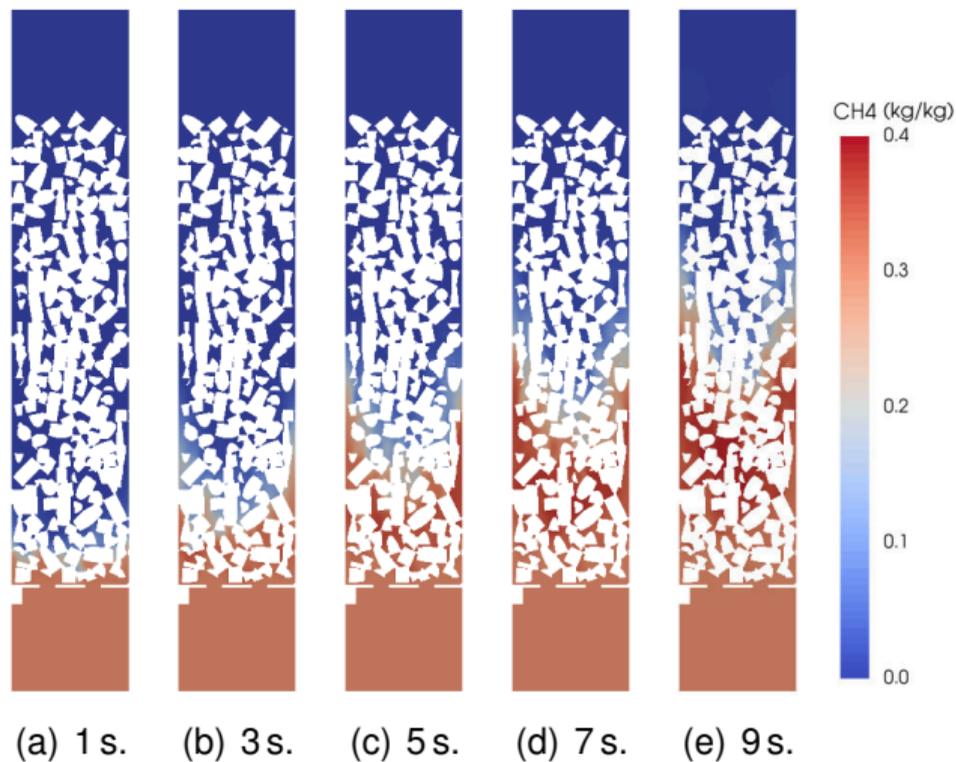
(a) Geometrie, stationäres (b) Druck- und (c) Geschwindigkeitsfeld.



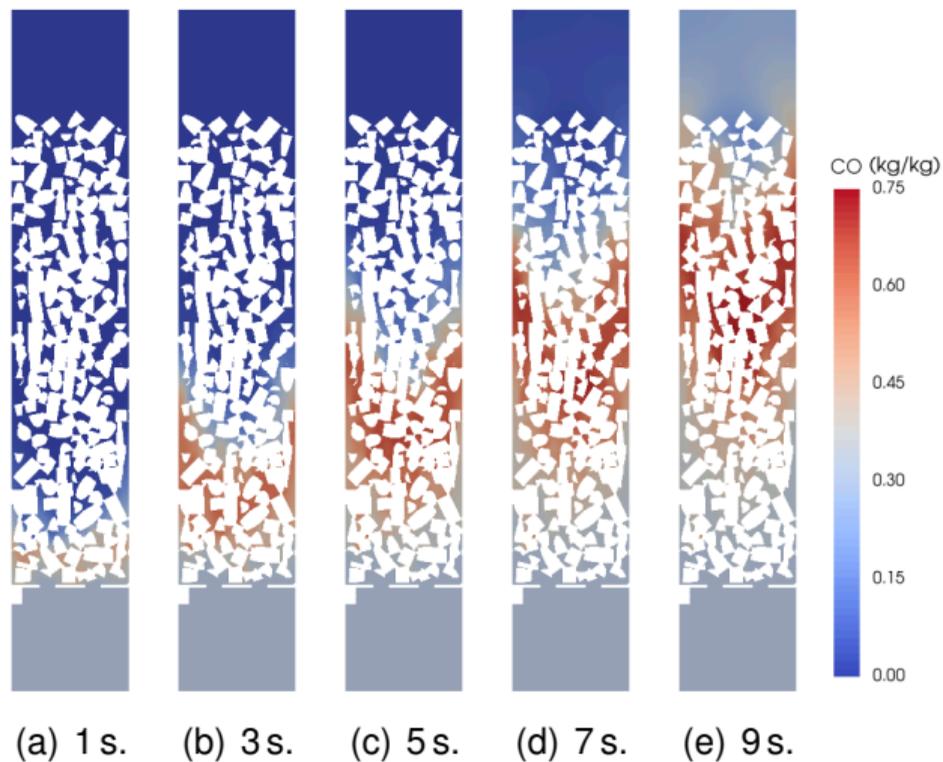
Einzelgasisothermen für CH_4 , CO_2 und CO nach Langmuir bei 300 K.



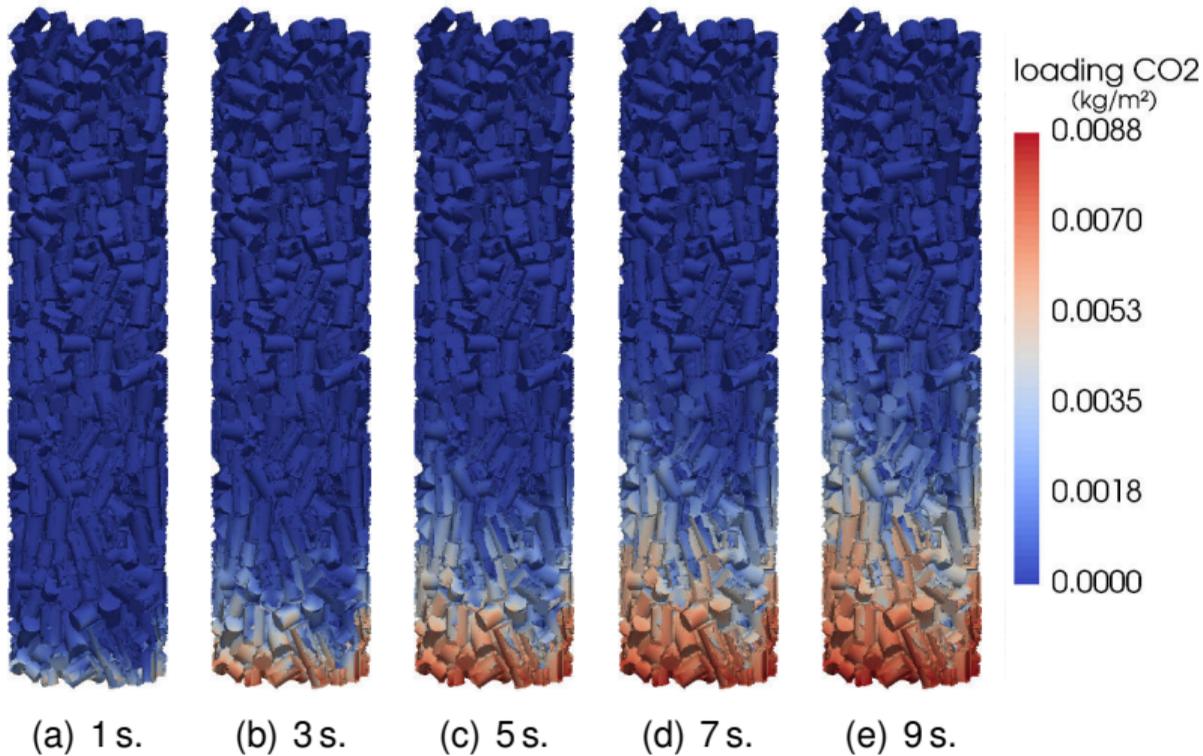
Massenbruch von CO₂ in der Gasphase für unterschiedliche Simulationszeiten.



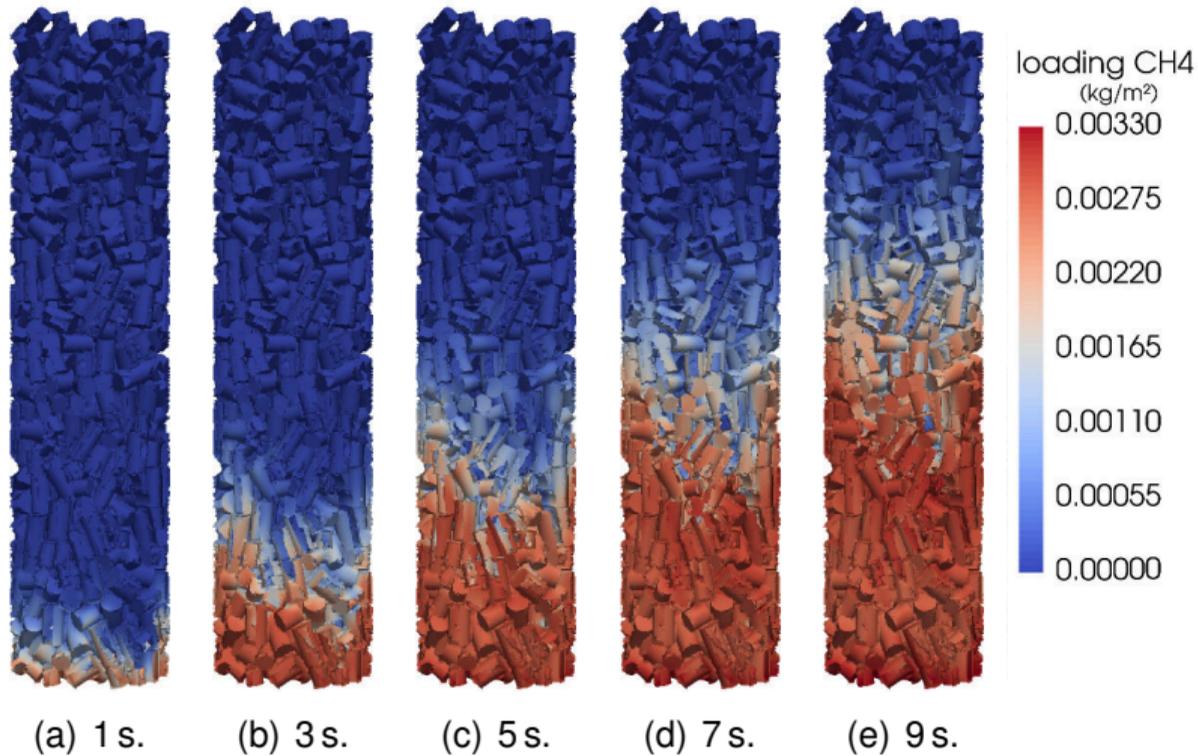
Massenbruch von CH_4 in der Gasphase für unterschiedliche Simulationszeiten.



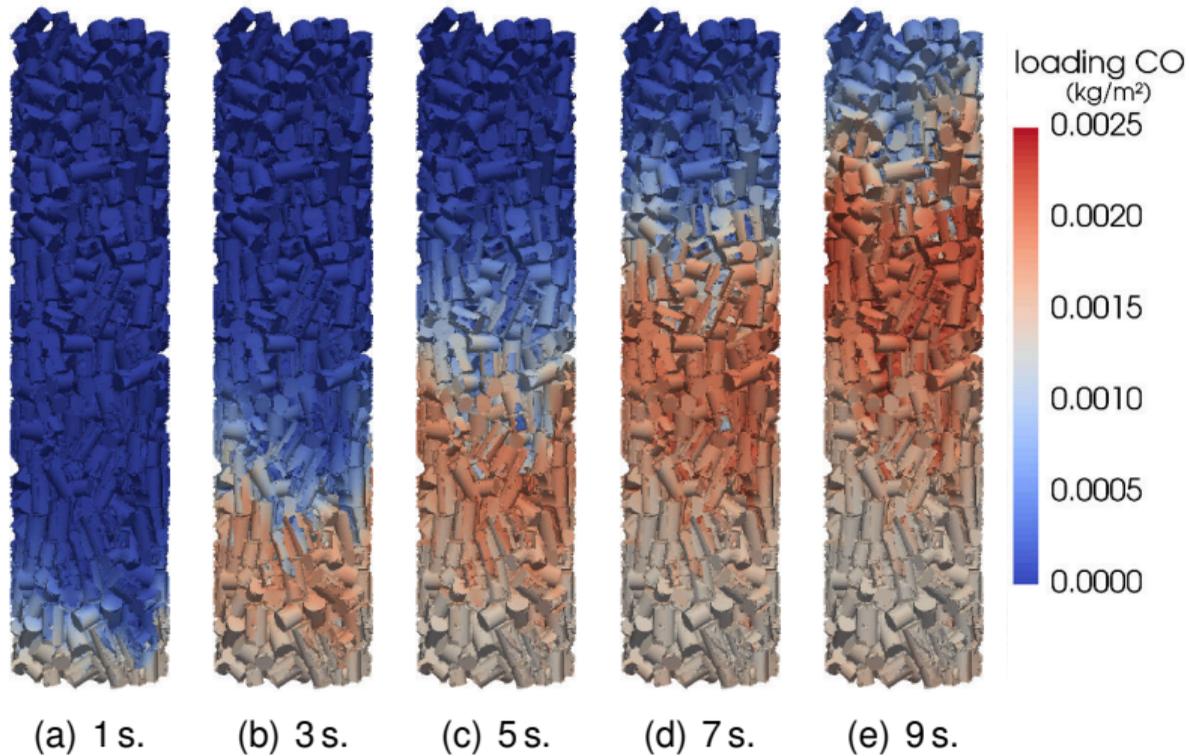
Massenbruch von CO in der Gasphase für unterschiedliche Simulationszeiten.



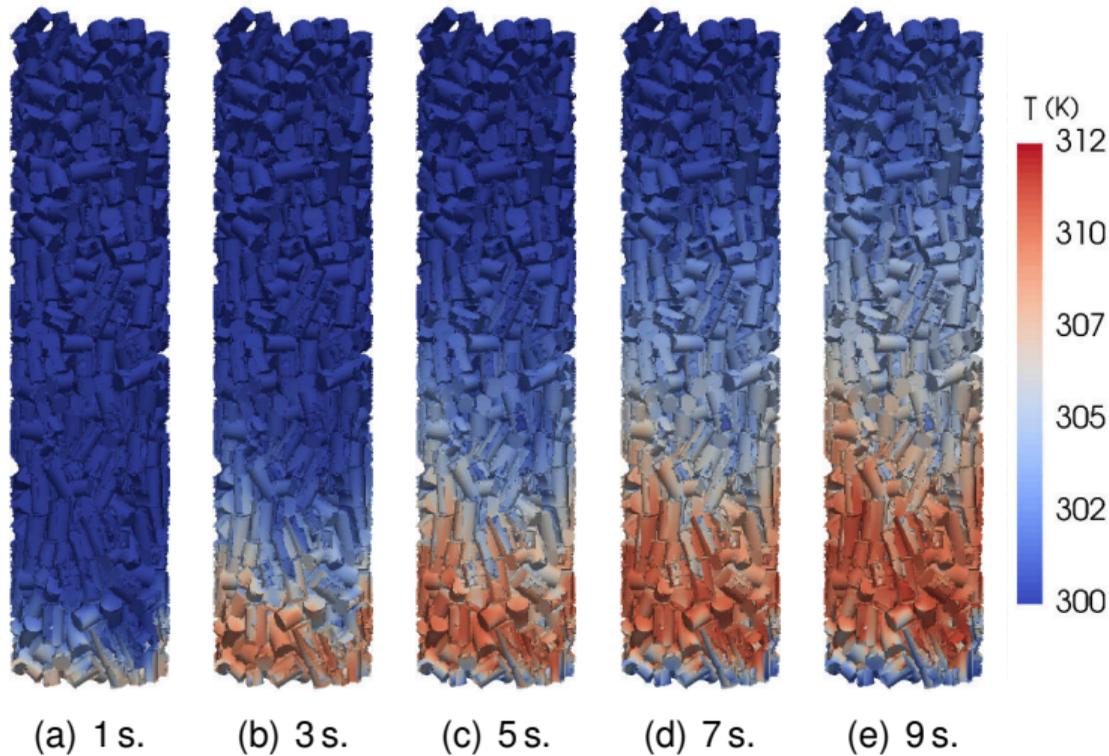
Verteilung der adsorbierten Menge an CO₂ für unterschiedliche Simulationszeiten.



Verteilung der adsorbierten Menge an CH₄ für unterschiedliche Simulationszeiten.



Verteilung der adsorbierten Menge an CO für unterschiedliche Simulationszeiten.



Temperaturverteilung im Festbett für unterschiedliche Simulationszeiten.

- ▶ Adsorption von mehreren Komponenten in OpenFOAM möglich
- ▶ Adsorption an unterschiedlichen Flächen möglich
- ▶ drei Gleichgewichtsmodelle verfügbar (ELM, ELMIAC, IAST)
- ▶ zwei Kinetikmodelle verfügbar (LDF, Diffusionskinetik)

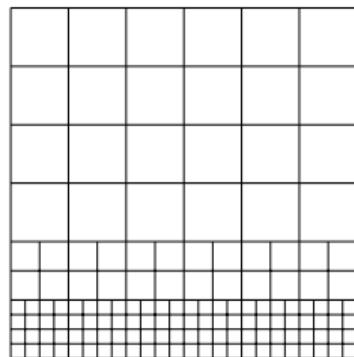
- ▶ Verbesserungen: zusätzliche Modelle, Modularisierung, Zeitschritt
- ▶ Aufsetzen der Simulation: zuerst stationäre Lösung, danach Adsorption
- ▶ Anwendung: Simulation von Adsorbentien mit experimenteller Überprüfung der Ergebnisse, Entfernung von Schadstoffen, Trennung von Gasgemischen

Danke für Ihre Aufmerksamkeit!

Zusätzliche Folien

auch Computational Fluid Dynamics CFD genannt

- ▶ Pre-Processing: Gittererstellung, Anfangs- und Randbedingungen
- ▶ eigentliche Simulation: Diskretisierung, Interpolation, numerische Lösung der Erhaltungsgleichungen
- ▶ Post-Processing: Auswertung der Daten
- ▶ meist auf dem Finite-Volumen-Verfahren basierend



Strukturiertes Gitter

- ▶ Massenerhaltung:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \mathbf{u}) = 0.$$

- ▶ Impulserhaltung:

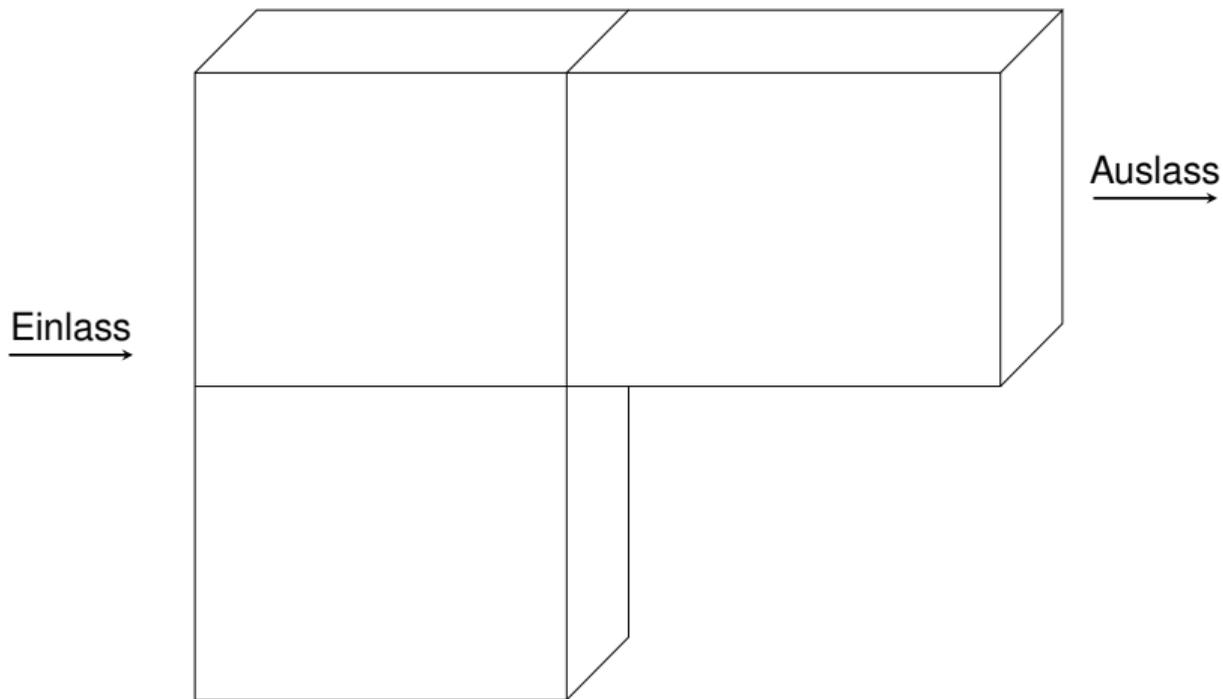
$$\rho \left(\frac{\partial \mathbf{u}}{\partial t} + \mathbf{u} \cdot \nabla \mathbf{u} \right) = -\nabla p + \mu \nabla^2 \mathbf{u} + \left(\zeta + \frac{\mu}{3} \right) \nabla (\nabla \cdot \mathbf{u}) + \rho \mathbf{f}$$

- ▶ Energieerhaltung:

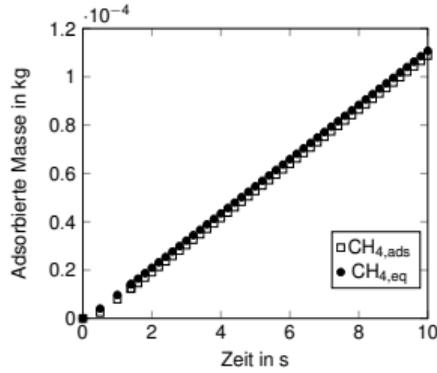
$$\frac{\partial}{\partial t} \left[\rho \left(\frac{\mathbf{u}^2}{2} + e + gz \right) \right] + \nabla \cdot \left[\rho \mathbf{u} \left(\frac{\mathbf{u}^2}{2} + h + gz \right) \right] = \rho \dot{q}$$

- ▶ Zustandsgleichung:

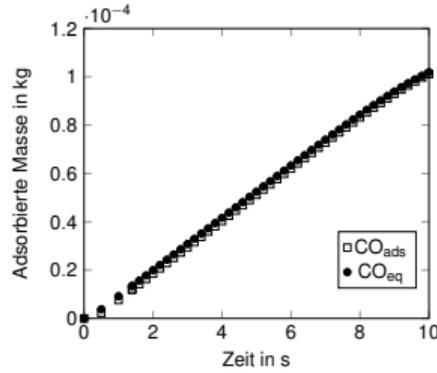
$$p = \rho RT$$



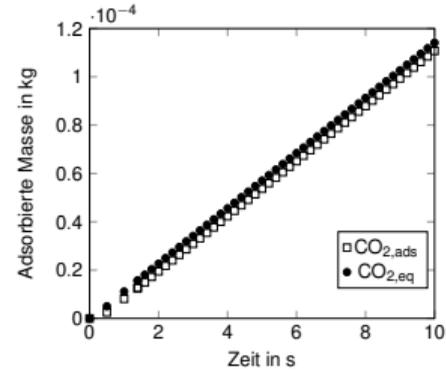
Validierung der Implementierung in OpenFOAM mithilfe einer Drei-Zellen-Geometrie



(a) CH₄.



(b) CO.



(c) CO₂.

Adsorbierte Masse pro Komponenten in der Packung