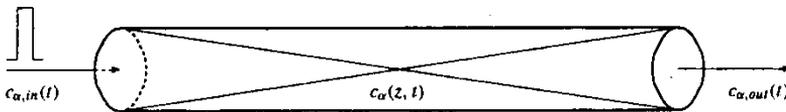




WS 2003/2004
Übung Systemverfahrenstechnik
2. Projektübung – Chromatographische Trennung

Ausgabetermin: 10. Dezember 2003
 Abgabetermin: 14. Januar 2004



Systemskizze

Bei dem in der Skizze dargestellten System handelt es sich um ein zylindrisches Rohr, dessen Länge sehr viel größer als sein Durchmesser ist. Das Rohr ist gepackt mit einem porösen Adsorber, wodurch sich dieses System zur chromatographischen Trennung von Stoffgemischen eignet. Am Zulauf des Rohres wird ständig ein Eluent aufgegeben. Zu einem Zeitpunkt t_0 werden verschiedene Stoffe in geringer Konzentration in den Eluentstrom gegeben, wobei deren zeitliches Konzentrationsprofil durch einen endlichen Stoß angenähert werden kann (Rechteckprofil).

Bei der Modellierung des Systems kann angenommen werden, dass sich die Geschwindigkeit des Eluenten nicht ändert. Das Adsorptions-/Desorptionsverhalten der Stoffe auf der Adsorberoberfläche kann mittels der Langmuir-Adsorption beschrieben werden. Dabei kann nicht immer davon ausgegangen werden, dass das Adsorptionsgleichgewicht erreicht wird. Die Diffusion der Stoffe im Eluenten kann durch den Fick'schen Ansatz beschrieben werden.

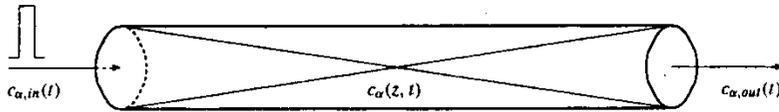
1. Aufgabe (13 P)

- 1.1 Identifiziere Eingangs-, Zustands- und Ausgangsgrößen im vorliegenden System und benenne einige Systemparameter. (2 P)
- 1.2 Was leistet die Finite-Volumen-Methode (FVM) (Sinn und Zweck), und wie wird sie angewendet (Ansatz der Methode). (2 P)
- 1.3 Wie approximiert man bei der FVM am einfachsten eine Ableitung zweiter Ordnung nach dem Ort? Wie lautet das Ergebnis im allgemeinen Fall und wie vereinfacht es sich im Falle einer äquidistanten Diskretisierung? Interpretiere kurz das Ergebnis! (1,5 P)
- 1.4 Nenne und erläutere die Adsorptionskinetik nach Langmuir. Leite dazu eine Gleichung zur Berechnung der oberflächenbezogenen Netto-Adsorptionsgeschwindigkeit der Komponente α her ($[r_{\text{Ads},\alpha}] = \text{mol/s/m}^2$). (1,5 P)

RB: Rechts: keine Diffusion, Gradient $\stackrel{1/3}{=} 0$.



WS 2003/2004
Übung Systemverfahrenstechnik
2. Projektübung – Chromatographische Trennung
 Abgabetermin: 10. Dezember 2003
 Abgabetermin: 14. Januar 2004



Systemskizze

Bei dem in der Skizze dargestellten System handelt es sich um ein zylindrisches Rohr, dessen Länge sehr viel größer als sein Durchmesser ist. Das Rohr ist gepackt mit einem porösen Adsorber, wodurch sich dieses System zur chromatographischen Trennung von Stoffgemischen eignet. Am Zulauf des Rohres wird ständig ein Eluent aufgegeben. Zu einem Zeitpunkt t_0 werden verschiedene Stoffe in geringer Konzentration in den Eluentstrom gegeben, wobei deren zeitliches Konzentrationsprofil durch einen endlichen Stoß angenähert werden kann (Rechteckprofil).

Bei der Modellierung des Systems kann angenommen werden, dass sich die Geschwindigkeit des Eluenten nicht ändert. Das Adsorptions-/Desorptionsverhalten der Stoffe auf der Adsorberoberfläche kann mittels der Langmuir-Adsorption beschrieben werden. Dabei kann nicht immer davon ausgegangen werden, dass das Adsorptiongleichgewicht erreicht wird. Die Diffusion der Stoffe im Eluenten kann durch den Fick'schen Ansatz beschrieben werden.

1. Aufgabe (13 P)

- 1.1 Identifiziere Eingangs-, Zustands- und Ausgangsgrößen im vorliegenden System und benenne einige Systemparameter. (2 P)
- 1.2 Was leistet die Finite-Volumen-Methode (FVM) (Sinn und Zweck), und wie wird sie angewendet (Ansatz der Methode). (2 P)
- 1.3 Wie approximiert man bei der FVM am einfachsten eine Ableitung zweiter Ordnung nach dem Ort? Wie lautet das Ergebnis im allgemeinen Fall und wie vereinfacht es sich im Falle einer äquidistanten Diskretisierung? Interpretiere kurz das Ergebnis! (1,5 P)
- 1.4 Nenne und erläutere die Adsorptionskinetik nach Langmuir. Leite dazu eine Gleichung zur Berechnung der oberflächenbezogenen Netto-Adsorptionsgeschwindigkeit der Komponente α her ($[r_{Ad, \alpha}] = \text{mol/s/m}^2$). (1,5 P)

RB: Rechts: keine Diffusion, Gradient := 0.

1.5 Warum stellt der Fick'sche Diffusionsansatz im betrachteten Fall eine hinreichend genaue Beschreibung der Diffusionsprozesse dar? Wann und warum müsste stattdessen auf den Stefan-Maxwell'schen Ansatz zurückgegriffen werden? Welche Idee liegt diesem Ansatz zu Grunde und wo liegt der Vorteil dieses Konzeptes. (2 P)

1.6 Angenommen, wir geben ein stoßförmiges Eingangssignal auf ein Rohr mit Kolbenströmung auf. Wie wird die Systemantwort prinzipiell aussehen, wenn

- (a) Adsorption nicht auftritt und Diffusion vernachlässigbar ist,
- (b) nur Diffusion im Rohr eine Rolle spielt,
- (c) sowohl Adsorption als auch Diffusion im Rohr von Bedeutung sind.

Worin unterscheiden sich die Sprungantworten dieser drei Systeme? Erläutere die Zusammenhänge anhand von Skizzen. (4 P)

2. Aufgabe (14 P)

2.1 Leite die dynamischen Gleichungen für die Konzentrationen in der mobilen Phase der Chromatographiesäule her. Gehe dazu von der partiellen Stoffbilanz für die mobile Phase aus und begründe kurz getroffene Annahmen. Begründe ebenfalls, warum die totale Stoffbilanz zur Herleitung der Systemgleichungen nicht benötigt wird. (3 P)

2.2 Stelle die dynamischen Gleichungen für die Bedeckungsgrade auf dem Adsorber (stationäre Phase) auf. Gehe dazu von der partiellen Stoffbilanz für die Adsorberphase aus und führe den Zusammenhang zwischen der Partiaidichte einer adsorbierten Spezies und dem Bedeckungsgrad der Spezies ein. Begründe getroffene Annahmen und erläutere deine Vorgehensweise. Der Bedeckungsgrad des Eluenten auf dem Adsorber kann als konstant angenommen werden. (2 P)

2.3 Gib an, wie viele Rand- und Anfangsbedingungen zur Lösung dieses Gleichungssystems benötigt werden und formuliere diese. Nimm dabei einen rein konvektiven Austrag am Rohrausgang an. (2 P)

2.4 Triff eine begründete Aussage über die Arten der vorliegenden Gleichungen und deren Linearität. (2 P)

2.5 Unterziehe das erhaltene Gleichungssystem einer Diskretisierung in der Ortskoordinate unter Verwendung der FVM. Begründe die dabei von Dir getroffenen Entscheidungen. Gib neben der Gleichung für ein mittleres Volumenelement auch diejenigen für die beiden Ränder an. (5 P)

3. Aufgabe (16 P)

3.1 Implementiere das Modell in MATLAB unter Verwendung der angegebenen Werte. Wähle dabei eine sinnvolle Ortsdiskretisierung sowie sinnvolle Zeitintervalle und stelle die Ergebnisse in geeigneter Form dar. (8 P)

3.2 Überprüfe Deine Aussagen aus Aufgabe 1.6 nochmals mit Hilfe der Simulation. Modifiziere dazu die Systemparameter so, dass sie den genannten Fällen entsprechen. In welchen Fällen stimmt das berechnete Ergebnis mit deiner theoretischen Überlegung überein? Wann ist dies nicht der Fall, und woran liegt dies? (4 P)

3.3 Als Qualitätskriterium dieser Trennung sei diejenige Konzentration c_A verwendet, bei der am Ausgang des Rohres $c_A = c_B$ gilt. Somit ist dies die Ausgangskonzentration an dem Punkt, an welchem sich die Konzentrationsverläufe der beiden Komponenten schneiden. Als Vorgabe für eine ausreichend saubere Trennung sei $c_A = 10^{-6} \text{ mol/m}^3$ gegeben. Variiere die baulichen Parameter (Änderungen der Rohrdimensionen) und betrieblichen Parameter (Änderung des Eluentenstromes) mit Blick auf eine genaue Auslegung des Trennapparates. (4 P)

Gegebene Größen:

- Volumenstrom des Eluenten: $V = 40 \text{ ml/min}$
- Länge des Rohres: $L = 30 \text{ cm}$
- Freie Querschnittfläche des Rohres: $A = 0.3 \cdot \pi / 4 \cdot (2 \text{ mm})^2$
- Innere Oberfläche des Adsorbens: $a = 10^4 \text{ m}^2/\text{m}^3$
- Adsorptionskapazität des Adsorbens nach Abzug der durch den Eluenten besetzten Fläche: $c = 10^{-5} \text{ mol/m}^3$
- Adsorptionsgeschwindigkeitskonstanten beider Komponenten: $k_{ad} = [1 \cdot 10^4] \cdot 10^{-3} \text{ m/s}$
- Gleichgewichtskonstanten der Adsorption beider Komponenten: $K_{ads} = [1 \cdot 10^4] \cdot 10^4 \text{ m}^3/\text{mol}$
- Diffusionskoeffizienten: $D = [2 \cdot 1] \cdot 10^{-3} \text{ m}^2/\text{s}$
- Zulauf: $c_{zu}(t \leq t_0) = [0 \cdot 0] \text{ mol/m}^3$, $c_{zu}(t_0 \leq t < t_0 + \Delta t) = [1 \cdot 1] \cdot 10^{-5} \text{ mol/m}^3$, $c_{zu}(t \geq t_0 + \Delta t) = [0 \cdot 0] \text{ mol/m}^3$ mit $t_0 = 0 \text{ s}$ und $\Delta t = 0.1 \text{ s}$. Dabei stellt Δt die Dosierzeit der Dosiereinheit dar.
- Anfangsbedingungen: Zu Beginn der Simulation soll von einem gut gespülten Rohr ausgegangen werden, in welchem sich nur Eluent befindet.

Termin Konsultation:

① Fr. 19.12.2003 oder Fr. 9.1.2004
11.00 - 13.00 Uhr; MPI

② Mo. 12.1.2004
09.00 - 11.00 Uhr; MPI

Systemverfahrenstechnik

2. Projektübung

Florian Knorn

13. Januar 2004

Aufgabe 1

- 1.1) Der Index α bezeichne von nun an die einzelnen Komponenten. Im Übrigen werden alle Variablennamen und Formelzeichen aus der Aufgabenstellung sowie dem Skript direkt übernommen und somit nicht näher erklärt. In dem vorliegenden System sind

- Eingangsgrößen: $c_{\alpha,\text{in}}(t)$,
- Zustandsgrößen: $c_{\alpha}(z, t)$, $\theta_{\alpha}(z, t)$,
- Ausgangsgrößen: $c_{\alpha,\text{out}}(t)$,
- Systemparameter: V , L , A , a , c , $k_{\text{Ad},\alpha}$, D , \dots

- 1.2) Man wendet die *Finite-Volumen-Methode* zur numerischen Lösung von partiellen Differentialgleichungen an. Diese Diskretisierungsmethode hat den Vorteil, dass sämtliche Erhaltungssätze gelten, unabhängig von der Feinheit der Unterteilungen.

Aus den Bilanzen und Kinetiken (jeweils in lokaler Formulierung aufgestellt) erhält man zusammen mit geeigneten Rand- und Anfangsbedingungen die partielle(n) Differentialgleichung(en) für das Lösungsgebiet. Dieses wird nun in *finite Kontrollvolumina* diskretisiert. Im nächsten Schritt wird einzeln über jedes Kontrollvolumen integriert. Um die Integrale aufzulösen, müssen sog. *Profilannahmen* getroffen werden, um analytische Ausdrücke für die Integranden zu bekommen (im einfachsten Falle werden konstante oder lineare Approximationen gewählt). Das Ergebnis sind nun näherungsweise Aussagen über das Verhalten jedes einzelnen Kontrollvolumens.

Eine Erhöhung der Zahl der Kontrollvolumina (Feinheit) sowie genauere Profilannahmen (z.B. polynomiale Approximationen) erhöhen die Genauigkeit (jedoch auf Kosten von exponentiell steigendem Rechenaufwand).

- 1.3) Eine Ableitung zweiter Ordnung nach dem Ort wird am einfachsten mit einer linearen Profilannahme approximiert. Es wird angenommen, dass sich die Funktionswerte linear von Stützstelle zu Stützstelle verändern. Im allgemeinen Fall gilt (bei Übernahme der Notation aus dem Skript):

$$\int_{z_i}^{z_i+\Delta z_i} \frac{\partial^2 x(z)}{\partial z^2} dz = \int_{z_i}^{z_i+\Delta z_i} \frac{\partial x'}{\partial z} dz = [x'(z_i)]_{z_i}^{z_i+\Delta z_i} = \frac{x_{i+1} - x_i}{(\delta z)_i} - \frac{x_i - x_{i-1}}{(\delta z)_{i-1}} \quad (1)$$

Bei äquidistanter Diskretisierung folgt wegen $(\delta z)_i = (\delta z)_{i-1} = \Delta z$

$$\int_{z_i}^{z_i+\Delta z_i} \frac{\partial^2 x(z)}{\partial z^2} dz = \frac{x_{i+1} - 2x_i + x_{i-1}}{\Delta z} \quad (2)$$

Das Integral hängt also nicht nur vom davorliegenden und "lokalen" Wert ab, sondern auch vom darauffolgenden.

- 1.4) Die Adsorptionskinetik nach *Langmuir* nimmt an, dass die Adsorptionsgeschwindigkeit $r_{\text{Ad},\alpha}$ proportional zur Konzentration c_{α} der Komponente α und zur Anzahl der freien aktiven Plätze ist:

$$r_{\text{Ad},\alpha} = k_{\text{Ad},\alpha} c_{\alpha} \left(1 - \sum_{\beta=1}^n \theta_{\beta} \right)$$

Naheliegender ist auch, dass die Desorptionsgeschwindigkeit proportional zum Bedeckungsgrad der Komponente α ist:

$$r_{\text{De},\alpha} = k_{\text{De},\alpha} \theta_{\alpha}$$

Somit ergibt sich mit $k_{\text{De},\alpha} = k_{\text{Ad},\alpha} / K_{\text{Ad/De},\alpha}$ für die Netto-Adsorptionsgeschwindigkeit bei zwei Komponenten A und B :

$$r_{\text{Ad/De},\alpha} = r_{\text{Ad},\alpha} - r_{\text{De},\alpha} = k_{\text{Ad},\alpha} \cdot c_{\alpha} \cdot (1 - \theta_A - \theta_B) - \frac{k_{\text{Ad},\alpha}}{K_{\text{Ad/De},\alpha}} \theta_{\alpha} \quad (3)$$

- 1.5) Der *Fick'sche* Ansatz kann verwendet werden, da seine zwei Hauptvoraussetzungen (stark verdünnte Lösungen, hinreichend kleiner Volumenstrom des Lösungsmittels) gegeben sind. Wäre dies nicht der Fall, oder würden weitere treibende Kräfte oder nicht vernachlässigbare Diffusionswiderstände eine Rolle spielen, sollte der *Stephan–Maxwell–Ansatz* für die Diffusion gewählt werden (die *Fick'sche Diffusion* ist im Übrigen nur ein Sonderfall des *Stephan–Maxwell–Ansatz*).

In ihm werden nicht nur Aktivitäten anstelle von Konzentrationen verwendet, sondern man kann, ausgehend von einem Gleichgewicht zwischen treibenden Kräften und Diffusionswiderständen, eben diese auch hinreichend genau beachten. Eine höhere Genauigkeit wird zudem auch dadurch erzielt, dass gegenüber dem *Fick'schen* Ansatz sämtliche Wechselwirkungen *zwischen* den verschiedenen Spezies mit eingebunden werden, nicht nur der "eigene" Konzentrationsgradient einer Spezies.

- 1.6) Es wäre für die einzelnen Fälle *qualitativ* anzunehmen (vgl. Abb. 1):

- Es handelt sich hier um eine "Pfropfenströmung", somit müsste exakt der gleiche Rechteckimpuls, um die mittlere Verweilzeit verzögert, am anderen Ende des Reaktors wieder austreten.
- Der Rechteckimpuls wird durch die Diffusion "verschmiert", d.h. die Flanken laufen aus und aus dem Rechteck wird ein "Hügel". Da unterschiedliche Diffusionskoeffizienten D_α vorliegen, ist dieser Effekt bei beiden Komponenten verschieden stark ausgeprägt.
- Kommen nun noch die gewünschten Adsorptions-/Desorptionsphänomene hinzu, so treten die beiden Spezies auf Grund der durch die unterschiedlichen Netto-Adsorptionsgeschwindigkeiten verschiedenen mittleren Verweilzeiten mehr oder weniger "nacheinander" und noch stärker "verschmiert" aus. Die verzögernde Wirkung der Adsorption läßt dabei die Flanken steiler ansteigen, als sie (nach Erreichen des Maximums) wieder abfallen.

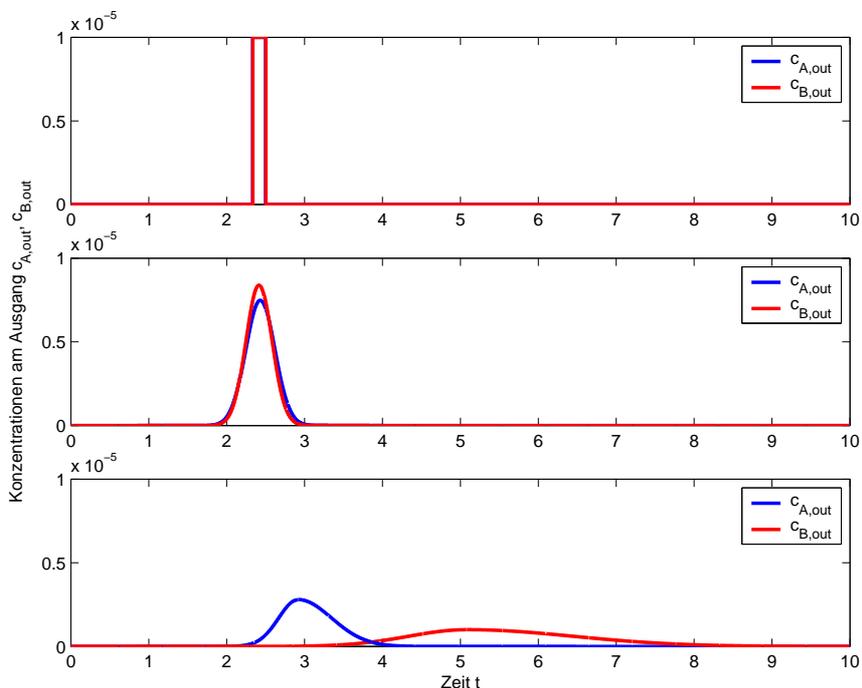


Abbildung 1: $c_{\alpha,\text{out}}(t)$ für die Fälle (a), (b) und (c) in Aufg. 1.6

Aufgabe 2

2.1) Die partielle Massenbilanz für eine Komponente α in der mobilen Phase lautet:

$$\frac{\partial \rho_\alpha}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial z_k}(\rho_\alpha v_k + j_{k,\alpha}) + \sigma_\alpha, \quad k = 1, 2, 3$$

Da das Rohr einen gegenüber seiner Länge vernachlässigbar kleinen Durchmesser besitzt, sind die konvektiven und diffusiven Ströme in den beiden radialen Richtungen ebenfalls vernachlässigbar klein. Somit bleibt nur noch der Term für $k = 1$ übrig (auf den Index 1 werde im Folgenden verzichtet):

$$\frac{\partial \rho_\alpha}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial z}(\rho_\alpha v + j_\alpha) + \sigma_\alpha$$

Mit $\rho_\alpha = c_\alpha \cdot M_\alpha$ folgt für Konzentrationen:

$$\frac{\partial c_\alpha}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial z}(c_\alpha v + \tilde{j}_\alpha) + \tilde{\sigma}_\alpha \quad (4)$$

Aus dem *Fick'schen Diffusionsansatz*

$$\tilde{j}_{j,\alpha} = -c_t D_{jk,\alpha} \frac{\partial x_\alpha}{\partial z_k}$$

ergibt sich zunächst für die Diffusionsstromdichten ($k = j = 1$):

$$\tilde{j}_\alpha = -c_t D_\alpha \frac{\partial x_\alpha}{\partial z}$$

Mit der Annahme, dass die Konzentration des Eluenten konstant ist und derart dominiert, dass die Gesamtkonzentration c_t als ortsunabhängig angenommen werden kann, ergibt sich

$$\tilde{j}_\alpha = -D_\alpha \frac{\partial c_\alpha}{\partial z} \quad (5)$$

Der Quelle/Senke-Term entspricht hier den Adsorptionsphänomenen. Er ist somit also proportional zur Netto-Adsorptionsgeschwindigkeit der Komponente α und zur spezifischen Oberfläche des Adsorbers:

$$\tilde{\sigma}_\alpha = -a \cdot r_{\text{Ad/De},\alpha} \quad (6)$$

Da der Volumenstrom des Eluenten als konstant angenommen werden kann, berechnet sich die Geschwindigkeit v einfach aus

$$v = \frac{V}{A} \quad (7)$$

Nach Einsetzen von (5), (6) und (7) in (4) folgt schließlich für die dynamischen Gleichungen für die Konzentrationen in der mobilen Phase:

$$\boxed{\frac{\partial c_\alpha}{\partial t} = D_\alpha \frac{\partial^2 c_\alpha}{\partial z^2} - \frac{V}{A} \frac{\partial c_\alpha}{\partial z} - a r_{\text{Ad/De},\alpha}} \quad (8)$$

2.2) Die partielle Stoffbilanz für die (stationäre) Adsorber-Phase lautet:

$$\frac{\partial \rho_\alpha^{(s)}}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial z_k}(\rho_\alpha^{(s)} v_k + j_{k,\alpha}^{(s)}) + \sigma_\alpha, \quad k = 1, 2, 3$$

Mit den gleichen Annahmen wie in 2.1 und dem Fakt, dass hier eine stationäre Phase vorliegt (somit Konvektions- und Diffusions-Term verschwinden), vereinfacht sich die Bilanz enorm:

$$\frac{\partial \rho_\alpha^{(s)}}{\partial t} = \sigma_\alpha = M_\alpha a \cdot r_{\text{Ad/De},\alpha} \quad (9)$$

Aus der Definition des Bedeckungsgrades (Verhältnis aus “bedeckter” und “insgesamt zur Verfügung stehender” Fläche) folgt

$$\theta_\alpha = \frac{c_\alpha^{(s)}/a}{c} = \frac{c_\alpha^{(s)}}{ac} = \frac{\rho_\alpha^{(s)}/M_\alpha}{ac} = \frac{\rho_\alpha^{(s)}}{M_\alpha ac} \quad (10)$$

Stellt man (10) nach $\rho_\alpha^{(s)}$ um, so ergibt sich der gesuchte Zusammenhang zwischen der Partialdichte der adsorbierten Komponente und ihrem Bedeckungsgrad:

$$\rho_\alpha^{(s)} = M_\alpha ac \cdot \theta_\alpha$$

welcher nur noch nach der Zeit abgeleitet werden muß und somit in (9) eingesetzt werden kann:

$$M_\alpha ac \frac{\partial \theta_\alpha}{\partial t} = M_\alpha a \cdot r_{\text{Ad/De},\alpha} \quad (11)$$

Da nur eine Ableitung nach der Zeit vorkommt, kann die partielle Differentiation in eine gewöhnliche umgewandelt werden. Nach Kürzen ergeben sich schließlich mit (3) die dynamischen Gleichungen für die Bedeckungsgrade auf dem Adsorber:

$$\boxed{\frac{d\theta_\alpha}{dt} = \frac{r_{\text{Ad/De},\alpha}}{c}} \quad (12)$$

Die totale Stoffbilanz wurde nicht benötigt, da angenommen wurde, daß die Konzentration des Eluenten derart dominiert, dass die Gesamtkonzentration als konstant angenommen werden kann (woraus folgte, dass die Konvektionsgeschwindigkeit ebenfalls als konstant angenommen werden konnte). Sie liefert somit keine weiteren Informationen.

2.3) Es liegen für jeweils zwei Komponenten (α und β) vor:

- Eine partielle Differentialgleichung 1. Ordnung in der Zeit, 2. Ordnung im Ort, (8)
 \Rightarrow es werden 2 Anfangsbedingungen und 4 Randbedingungen gebraucht
- Eine gewöhnliche Differentialgleichung 1. Ordnung in der Zeit, (12)
 \Rightarrow es werden 2 Anfangsbedingungen gebraucht

Insgesamt werden also 4 Anfangsbedingungen und 4 Randbedingungen benötigt.

Gegeben sind die Anfangsbedingungen:

- Für (8): $c_A(z, t=0) = 0$ und $c_B(z, t=0) = 0$
- Für (12): $\theta_A(z, t=0) = 0$ und $\theta_B(z, t=0) = 0$

Für (8) folgen aus den gegebenen Annahmen “gut gespültes Rohr” und “rein konvektiver Austrag am Rohrausgang” die Randbedingungen:

- 1. Art: $c_A(z=0, t) = c_{A,\text{in}}(t)$ und $c_B(z=0, t) = c_{B,\text{in}}(t)$
- 2. Art: $\left. \frac{\partial c_A(z, t)}{\partial z} \right|_{z=L} = 0$ und $\left. \frac{\partial c_B(z, t)}{\partial z} \right|_{z=L} = 0$

2.4) In dem vorliegenden System sind c_α und θ_α Zustandsgrößen. Darum sind auf Grund des Produkts in (3) die dynamischen Gleichungen für die Konzentrationen in der mobilen Phase (8) *nichtlineare* (genauer *multilineare*, noch genauer *bilineare*) partielle Differentialgleichungen 2. Ordnung. Gleiches gilt auch für die dynamischen Gleichungen für die Bedeckungsgrade auf dem Adsorber (12), die jedoch wie schon erwähnt streng genommen *gewöhnlich* sind.

2.5) Die Notation für die Kontrollvolumina werde direkt aus dem Skript / den Übungen übernommen. Die beiden Systemgleichungen werden nach formaler Integration über ein Kontrollvolumen wie folgt aufgeteilt

$$\underbrace{\int_{z_i}^{z_{i+1}} \frac{\partial c_\alpha}{\partial t} dz}_{\text{I}} = \underbrace{\int_{z_i}^{z_{i+1}} D_\alpha \frac{\partial^2 c_\alpha}{\partial z^2} dz}_{\text{II}} - \underbrace{\int_{z_i}^{z_{i+1}} v \frac{\partial c_\alpha}{\partial z} dz}_{\text{III}} - \underbrace{\int_{z_i}^{z_{i+1}} a r_{\text{Ad/De},\alpha} dz}_{\text{IV}} \quad (13)$$

$$\underbrace{\int_{z_i}^{z_{i+1}} \frac{d\theta_\alpha}{dt} dz}_V = \underbrace{\int_{z_i}^{z_{i+1}} \frac{r_{\text{Ad/De},\alpha}}{c} dz}_{\text{VI}} \quad (14)$$

und mit geeigneten Profilannahmen bei äquidistant diskretisierter Ortskoordinate ausgewertet:

I: Anwendung der Leibnitz-Regel und Profilannahme c_α sei stückweise konstant liefern:

$$\int_{z_i}^{z_{i+1}} \frac{\partial c_\alpha}{\partial t} dz = \frac{d}{dt} \left(c_{\alpha,i} \cdot \int_{z_i}^{z_{i+1}} dz \right) = \Delta z \frac{dc_{\alpha,i}}{dt}$$

II: Übernehmen des Ergebnisses aus Aufgabe 1.3:

$$\int_{z_i}^{z_{i+1}} D_\alpha \frac{\partial^2 c_\alpha}{\partial z^2} dz = D_\alpha \frac{c_{\alpha,i+1} - 2c_{\alpha,i} + c_{\alpha,i-1}}{\Delta z}$$

III: Profilannahme c_α sei stückweise konstant und das *upwind scheme* liefern:

$$\int_{z_i}^{z_{i+1}} v \frac{\partial c_\alpha}{\partial z} dz = v [c_\alpha]_{z_i}^{z_{i+1}} = v(c_{\alpha,i} - c_{\alpha,i-1})$$

IV: Profilannahme c_α , θ_A und θ_B seien stückweise konstant liefert:

$$\int_{z_i}^{z_{i+1}} a r_{\text{Ad/De},\alpha} dz = a r_{\text{Ad/De},\alpha,i} \cdot \int_{z_i}^{z_{i+1}} dz = a \cdot r_{\text{Ad/De},\alpha,i} \cdot \Delta z$$

V: Anwendung der Leibnitz-Regel und Profilannahme θ_α sei stückweise konstant liefern:

$$\int_{z_i}^{z_{i+1}} \frac{d\theta_\alpha}{dt} dz = \frac{d}{dt} \left(\theta_{\alpha,i} \cdot \int_{z_i}^{z_{i+1}} dz \right) = \Delta z \frac{d\theta_{\alpha,i}}{dt}$$

VI: Profilannahme c_α , θ_A und θ_B seien stückweise konstant liefert:

$$\int_{z_i}^{z_{i+1}} \frac{r_{\text{Ad/De},\alpha}}{c} dz = \frac{1}{c} r_{\text{Ad/De},\alpha,i} \cdot \int_{z_i}^{z_{i+1}} dz = \frac{1}{c} \cdot r_{\text{Ad/De},\alpha,i} \cdot \Delta z$$

Zusammenfassend kann (13) somit nach Division durch Δz wie folgt geschrieben werden:

$$\boxed{\frac{dc_{\alpha,i}}{dt} = D_\alpha \frac{c_{\alpha,i+1} - 2c_{\alpha,i} + c_{\alpha,i-1}}{\Delta z^2} - \frac{V}{A} \frac{c_{\alpha,i} - c_{\alpha,i-1}}{\Delta z} - a \cdot r_{\text{Ad/De},\alpha,i}} \quad (15)$$

sowie (14)

$$\boxed{\frac{d\theta_{\alpha,i}}{dt} = \frac{1}{c} \cdot r_{\text{Ad/De},\alpha,i}} \quad (16)$$

Für das *rechte* Randelement ($i = n$) gilt nach (2):

$$\frac{dc_{\alpha,n}}{dt} = D_\alpha \frac{-c_{\alpha,n} + c_{\alpha,n-1}}{\Delta z^2} - \frac{V}{A} \frac{c_{\alpha,n} - c_{\alpha,n-1}}{\Delta z} - a \cdot r_{\text{Ad/De},\alpha,n}$$

bzw.

$$\frac{d\theta_{\alpha,n}}{dt} = \frac{1}{c} \cdot r_{\text{Ad/De},\alpha,n}$$

Für das *linke* Randelement ($i = 1$) gilt hingegen nach (1) mit $(\delta z)_{i-1} = (\Delta z)/2$:

$$\frac{dc_{\alpha,1}}{dt} = D_\alpha \frac{c_{\alpha,2} - 3c_{\alpha,1} + 2c_{\alpha,\text{in}}}{\Delta z^2} - \frac{V}{A} \frac{c_{\alpha,1} - c_{\alpha,\text{in}}}{\Delta z} - a \cdot r_{\text{Ad/De},\alpha,1}$$

bzw.

$$\frac{d\theta_{\alpha,1}}{dt} = \frac{1}{c} \cdot r_{\text{Ad/De},\alpha,1}$$

Aufgabe 3

3.1) Das zur Simulation benutzte *Matlab*-Programm, welches sich im Anhang an diesem Dokument befindet, liefert die in Abb. 2 — 4 dargestellten Ergebnisse:

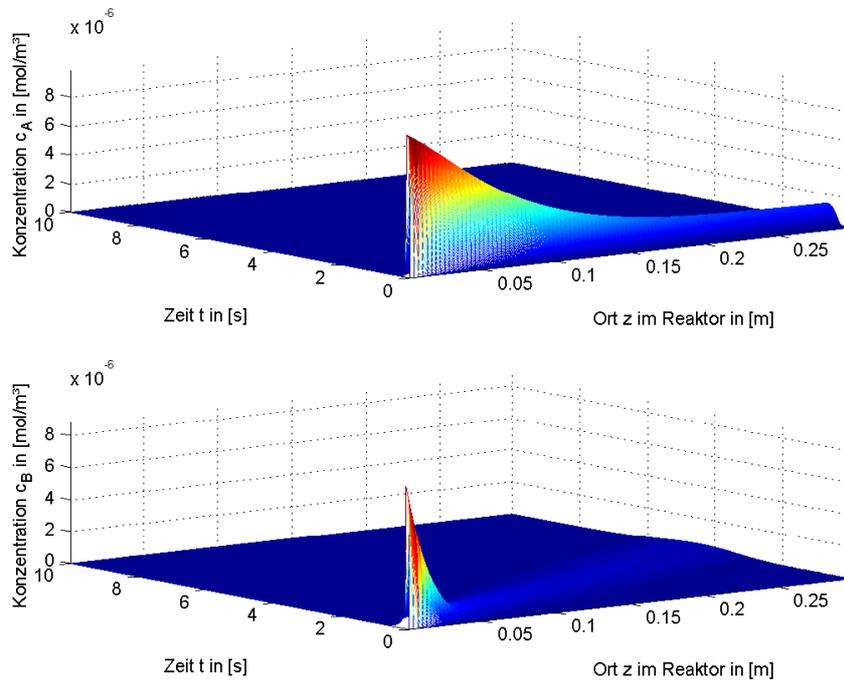


Abbildung 2: 3D-Plots für die Konzentrationen $c_A(z, t)$ und $c_B(z, t)$

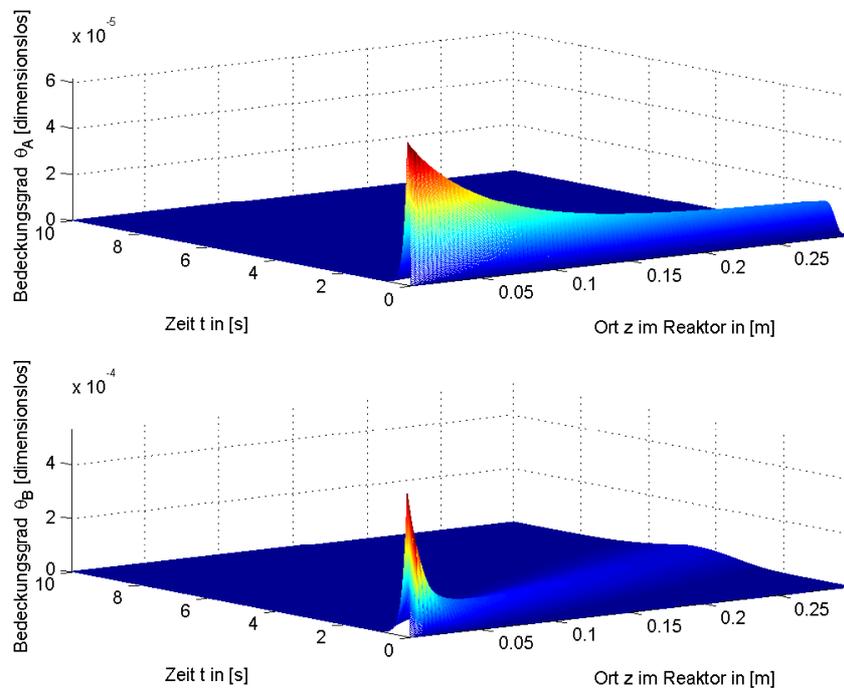


Abbildung 3: 3D-Plots für die Bedeckungsgrade $\theta_A(z, t)$ und $\theta_B(z, t)$

Man sieht in Abb. 4 am besten, dass eine Trennung — zumindest qualitativ — stattgefunden hat. Der anfängliche Impuls wird durch Diffusion und Adsorption/Desorption “aufgeweicht”. Aufgrund der zehnfach größeren Gleichgewichtskonstante für die Adsorption,

kommt Komponente B deutlich später und “verschmierter” am Ausgang an, als Komponente A , welche hingegen nicht so stark von den Absorptions-Phänomenen betroffen ist und deswegen auch steilere Flanken besitzt (selbst bei doppelt so großem Diffusionskoeffizienten).

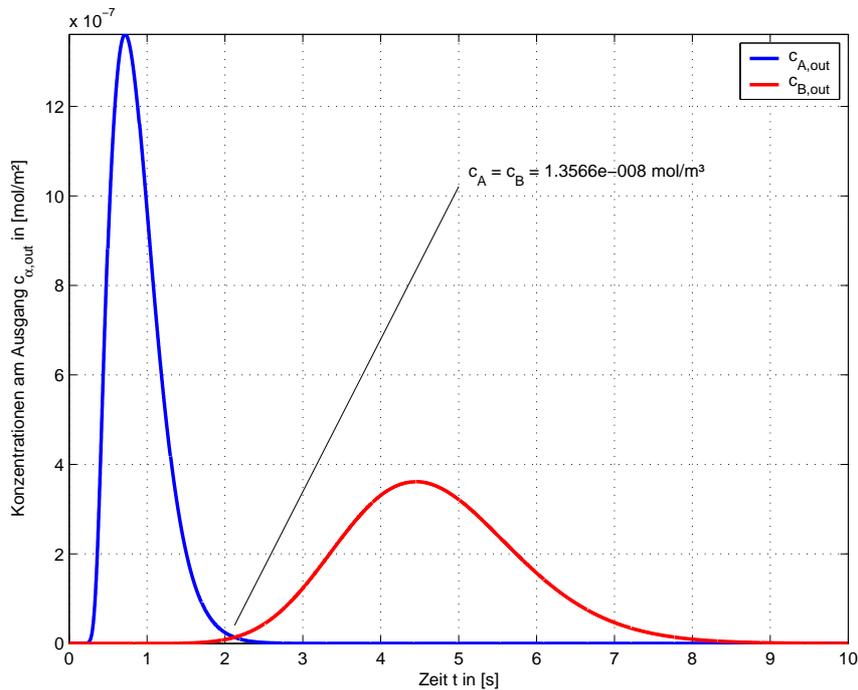


Abbildung 4: Zeitlicher Konzentrationsverlauf $c_{\alpha,\text{out}}(t)$ am Ausgang des Reaktors

3.2) Die in Aufgabe 1.6 getroffenen Überlegungen spiegeln sich in der Simulation in vielen Punkten wieder. Man vergleiche dazu Abb. 1 mit Abb. 5:

- (a) Weder Diffusion noch Adsorption: Die numerischen Fehler sorgen für eine Verzerrung des Rechteckimpulses (man spricht von sog. *numerischer Diffusion*). Beide Konzentrationsverläufe sind jedoch wie erwartet deckungsgleich;
- (b) Nur Diffusion: beide Komponenten treffen ungefähr zeitgleich am Ausgang an, sind jedoch verschieden stark “verschmiert” (auf Grund des höheren Diffusionskoeffizienten ist Komponente A stärker davon betroffen).
- (c) Diffusion und Adsorption: hier stimmen Vorhersage und Simulation am besten überein.

3.3) Man kann die Trennung verfeinern, u.a. indem man:

- (a) die Länge des Reaktors erhöht. Auf diesem Wege kann mehr Zeit für eine ausreichend lang andauernde Adsorption “gewonnen” werden.
- (b) den Volumenstrom des Eluenten reduziert. Dadurch wird die Strömungsgeschwindigkeit im Reaktor geringer — beide Komponenten haben also ebenfalls “mehr Zeit”, sich durch die Adsorptions-/Desorptionsphänomene trennen zu lassen.

Diese beiden Möglichkeiten werden in Abb. 6 dargestellt. Dort wird die Abhängigkeit der Trennkonzentration von der jeweiligen Methode verdeutlicht, d.h. wie sich eine Veränderung der Reaktorlänge L (oberer plot) oder des Eluentenstroms V (unterer plot) auf die Trennkonzentration $c_A = c_B = c_{\text{Trenn}}$ auswirkt. Die schwarze Linie kennzeichnet den gewünschten Wert von $c_{\text{Trenn}} = 10^{-8} \text{ mol/m}^3$.

Bei der ersten Maßnahme wird die gewünschte Marke für die Trennkonzentration bei einer Reaktorlänge von $L = 0.324 \text{ m}$ nach etwa $t = 2.29 \text{ s}$ unterschritten. Reduziert man hingegen den Volumenstrom, so wird die gesuchte Trennschärfe mit $V = 36.1 \text{ ml/min}$ nach etwa $t = 2.34 \text{ s}$ erreicht.

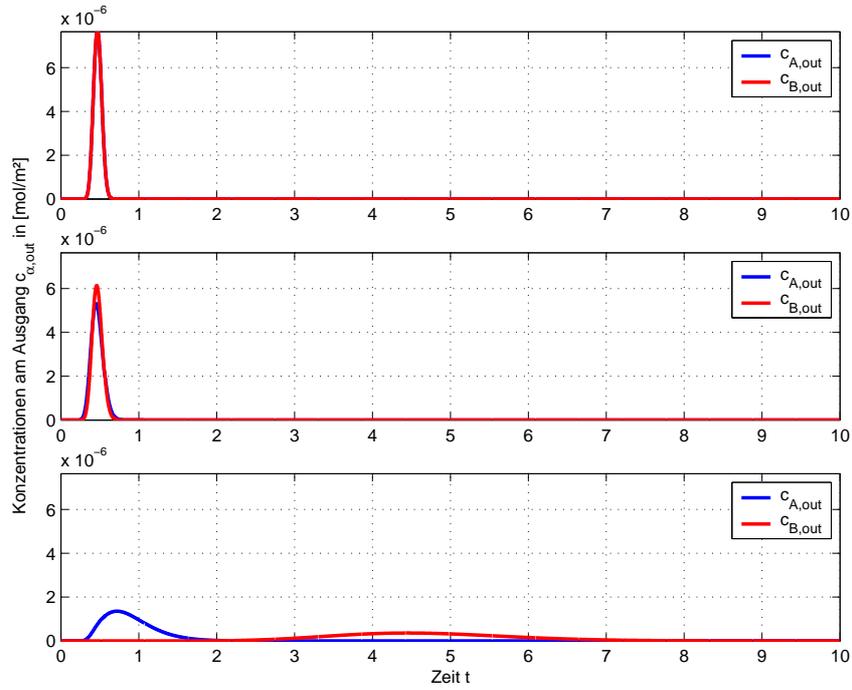


Abbildung 5: Simuliertes Verhalten von $c_{\alpha,out}(t)$ für die drei Fälle aus Aufg. 1.6

Dem Ergebnis nach wird also bei entsprechender Vergrößerung des Reaktors die Trennkonzentration etwas schneller erreicht, als bei geeigneter Reduktion des Eluentenstroms. Dies kann (vor allem auf lange Sicht) ein wirtschaftlicher Vorteil sein. Es ist aber ebenfalls zu überlegen, ob nicht doch eine Reduktion des Eluentenstroms zu bevorzugen wäre, da man mit ihr nicht nur bauliche Mehrkosten (durch Erhöhung der Reaktorlänge) vermeidet, sondern auch (teuren und umweltschädigenden) Eluenten einspart.¹

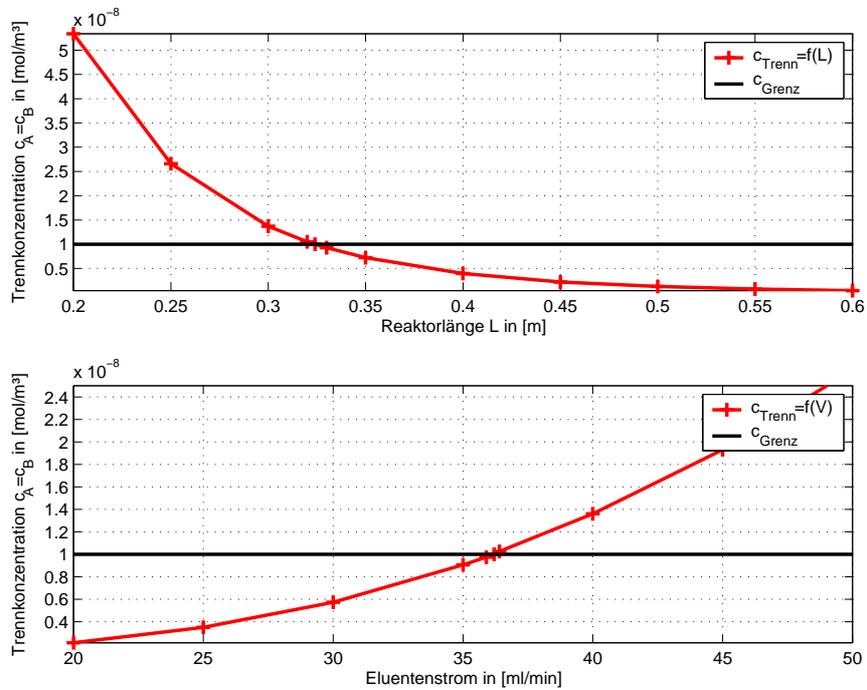


Abbildung 6: Simuliertes Verhalten von $c_{\alpha,out}(t)$ für die zwei Fälle aus Aufg. 3.3

¹Die Beantwortung dieser wichtigen Frage bleibt jedoch wieder einmal dem wirtschaftswissenschaftlich formierten und -interessierten Ingenieur überlassen.

```

% +-----+
% |                                             |
% |               Projektuebung 2.             |
% |                                             |
% |               Florian Knorn, STK 01        |
% |                                             |
% |               Haupt-Programm              |
% |                                             |
% +-----+
clc; close all; clear c; clear x; clear th; clear z; global calc; calc = 0;
disp('===== PROGRAMM-START =====')

% +-----+
% |   Deklarartion der Konstanten             |
% +-----+
% ----- Manipulationsgrößen
L_Reaktor = 0.3;                % m - Länge des Reaktors
V_Eluent  = 40E-6/60;           % m³/s - Volumenstrom des Eluenten
t_end     = 10;                 % s - Simulationsdauer
precision = 7500;              % 1 - Anzahl Zeitunterteilungen
n_CV      = 100;               % 1 - Anzahl der Kontrollvolumina
Diffusion = 1;                 % Diffusion? 1 = ja, 0 = nein
Adsorption = 1;                % Adsorption? 1 = ja, 0 = nein
plots     = 0;                 % Plots 1-3 anzeigen? 1 = ja, 0 = nein
titles    = 0;                 % Titel bei plots? 1 = ja, 0 = nein

% ----- Adsorber-Kenngrößen
p.k_Ad = 1E-3.*[1 10];         % m/s
p.K_AdDe = 1E1.*[1 10];       % m³/mol
p.a = 1E4;                     % m²/m³
p.c = 1E-5;                    % mol/m²
p.flag_Ad = Adsorption;        % logical

% ----- Reaktor-Kenngrößen
p.V = V_Eluent;                % m³/s
p.A = 0.3*pi/4*(2E-3)^2;       % m²
p.v = p.V / p.A;               % m/s
p.L = L_Reaktor;               % m
p.D = 1E-3.*[2 1];            % m²/s
p.flag_D = Diffusion;          % logical

% ----- Strukturdaten
p.n = n_CV;                    % 1 - Anz. Kontrollvolumina
p.dz = p.L/p.n;                % m - Länge eines Kontrollvolumens

% ----- Report
disp([sprintf('\n\nSystem-Parameter / Simulations-Parameter:\n  '),...
      sprintf(' L | V | t_end | precis. | n_CV | Delta z\n'),...
      sprintf(' %6g | %6g | %6g | 1/%-5g | %6g | %8g\n',L_Reaktor,...
              V_Eluent*6E7,t_end,precision/t_end,n_CV,p.dz),sprintf('\n\nFlags\n'),...
      sprintf(' Adsorp? | Diffus? | plots? | titles? \n  '),...
      sprintf('%6g | %6g | %6g | %6g\n\n',p.flag_Ad,p.flag_D,plots,titles)]);
disp('===== BEGINN DER BERECHNUGEN =====')

% +-----+
% |   Anfangsbedingungen                     |
% +-----+
AB = zeros(1,2*2*p.n);         % Anfangsbedingungsvektor

% +-----+
% |   Solveraufruf                           |
% +-----+
tspan=[0:t_end/precision:t_end];
[t,x]=ode15s(@p2_aux,tspan,AB,odeset('RelTol',1e-9,'AbsTol',1e-9),p);

```

```

% +-----+
% | Rueckrechnung |
% +-----+
c(:,:,1) = x(:,1:p.n);
c(:,:,2) = x(:,p.n+1:2*p.n);
th(:,:,1) = x(:,2*p.n+1:3*p.n);
th(:,:,2) = x(:,3*p.n+1:4*p.n);

disp('===== ENDE DER BERECHNUGEN =====')
% +-----+
% | Berechnung und Ausgabe von c_Trenn |
% +-----+
if Diffusion+Adsorption == 2
    cmax = max(c(:,p.n,1)); flag=0;
    for i=1:length(t)
        if ((c(i,p.n,1) == cmax) & (flag == 0)) flag=1; end % Hinter max
        if ((c(i,p.n,1) <= c(i,p.n,2)) & (flag == 1)) % Bestimmung
            i0=i; intersec = (c(i0-1,p.n,1)+c(i0,p.n,1))/2; flag=0;
            disp(sprintf('\n\n c_Trenn = %.3e mol/m³\n',intersec));
            disp(sprintf('nach\n\n t = %.2f s\n\n',t(i0)));
            break
        end
    end
end

if plots == 1
% +-----+
% | Zeichnen der plots |
% +-----+
z(1)=p.dz/2; for i=2:p.n z(i)=z(i-1)+p.dz; end;
[x,y]=meshgrid(z,t); dt=t(length(t))/(length(t)-1);

figure(1) % ----- Konzentration c(z,t)
subplot(2,1,1); mesh(x,y,c(:,:,1)); xlabel('Ort z im Reaktor in [m]');
ylabel('Zeit t in [s]'); zlabel('Konzentration c_A in [mol/m³]'); grid on;
if titles==1 title('Konzentrationen c_\alpha(z,t)','fontsize',12,...
    'fontweight','bold'); end; axis tight;
subplot(2,1,2); mesh(x,y,c(:,:,2)); xlabel('Ort z im Reaktor in [m]');
ylabel('Zeit t in [s]'); zlabel('Konzentration c_B in [mol/m³]'); grid on;
axis tight;

figure(2) % ----- Bedeckungsgrade theta(z,t)
subplot(2,1,1); mesh(x,y,th(:,:,1)); xlabel('Ort z im Reaktor in [m]');
ylabel('Zeit t in [s]'); zlabel('Bedeckungsgrad \theta_A [dimensionslos]');
if titles==1 title('Bedeckungsgrade \theta_\alpha(z,t)','fontsize',...
    12,'fontweight','bold'); end; axis tight; grid on;
subplot(2,1,2); mesh(x,y,th(:,:,2)); xlabel('Ort z im Reaktor in [m]');
ylabel('Zeit t in [s]'); zlabel('Bedeckungsgrad \theta_B [dimensionslos]');
grid on; axis tight;

figure(3) % ----- Konzentration am Ausgang c_out(t)
plot(t,c(:,p.n,1),'b',t,c(:,p.n,2),'r','linewidth',2);
xlabel('Zeit t in [s]'); legend('c_{A,out}','c_{B,out}');
ylabel('Konzentrationen am Ausgang c_{\alpha,out} in [mol/m³]');
if titles==1 title('Konzentrationen am Ausgang c_{\alpha,out}(t)',...
    'fontsize',12,'fontweight','bold'); end; grid on; axis tight;
if Adsorption+Diffusion == 2 hold on; % Falls Ad & Diff -> c_Trenn zeigen
plot([t(i0) t_end/2],[3*c(i0,p.n,1) cmax*3/4],'k'); % Linie, dann Text
text(t_end/1.95, cmax*3/3.9, ['c_A = c_B = ' num2str(intersec) ' mol/m³']);
hold off; end
end

```

```

% +-----+
% | Weitere Auswertung: Aufgabe 3.2 |
% +-----+
%
% Um die dazu nötigen Werte zu sammeln, muß das Programm 3 Mal (manuell)
% für die drei Fälle aus Aufgabe 1.6 gestartet werden, d.h. jeweils
% (Diff,Ad) = (0,0), (Diff,Ad) = (1,0), (Diff,Ad) = (1,1)
% Auswertung startet automatisch, wenn alle nötigen Daten vorhanden sind.
if Diffusion+Adsorption == 0 % Speichern der Ergebnisse für Auswertung
    clear a1; clear a2; a1=c(:,p.n,1); a2=c(:,p.n,2); end
if Diffusion+Adsorption == 1
    clear b1; clear b2; b1=c(:,p.n,1); b2=c(:,p.n,2); end
if Diffusion+Adsorption == 2
    clear c1; clear c2; c1=c(:,p.n,1); c2=c(:,p.n,2); end

% Darstellung der Auswertung
if (exist('a1')*exist('a2')*exist('b1')*exist('b2')*exist('c1')*...
    exist('c2')~=0) % Alle nötigen Daten vorhanden ?
    figure(4) % Bestimmung der gemeinsamen Achsen-Abschnitte
    plot(t,a1,t,a2,t,b1,t,b2,t,c1,t,c2); axis tight; temp=axis; figure(4)
    subplot(3,1,1) % ----- Diff = 0, Adsorp = 0
    plot(t,a1,'b',t,a2,'r','linewidth',2); axis(temp);
    legend('c_{A,out}','c_{B,out}'); grid on;
    if titles==1 title('Vergleich der Fälle (Diff=0,Ad=0), (Diff=1,Ad=0), (Diff=1,Ad=1)','...
        'fontsize',12,'fontweight','bold'); end
    subplot(3,1,2) % ----- Diff = 1, Adsorp = 0
    plot(t,b1,'b',t,b2,'r','linewidth',2); axis(temp);
    legend('c_{A,out}','c_{B,out}'); grid on;
    ylabel('Konzentrationen am Ausgang c_{\alpha,out} in [mol/m²]');
    subplot(3,1,3) % ----- Diff = 1, Adsorp = 1
    plot(t,c1,'b',t,c2,'r','linewidth',2); axis(temp); grid on;
    legend('c_{A,out}','c_{B,out}'); xlabel('Zeit t');
end

disp('===== PROGRAMM-ENDE =====')

```

```

% +-----+
% |
% |           Projektuebung 2.
% |
% |           Florian Knorn, STK 01
% |
% |           System-Programm
% |
% +-----+
function dxdt=p2_aux(t,x,p); global calc; calc = calc + 1;
if mod(calc,100) == 99; disp('  bitte warten ...'); end;

% +-----+
% |   Auseinanderklamüsern der Zusammenfassungen   |
% +-----+
c(:,1) = x( 1      : p.n );      % Vektor für c_A
c(:,2) = x( p.n+1 : 2*p.n);      % Vektor für c_B
th(:,1) = x(2*p.n+1 : 3*p.n);    % Vektor für theta_A
th(:,2) = x(3*p.n+1 : 4*p.n);    % Vektor für theta_B

% +-----+
% |   Eingangsgrößen: Dosier-Rechteck-Impuls         |
% +-----+
if t <= 0.1 & t >= 0
    c_in = 10^-5.*[1 1];
else
    c_in = [0 0];
end

% +-----+
% |   Nebenrechnungen: Netto-Adsorptionsgeschwindigkeiten   |
% +-----+
for j=1:2
    for i=1:p.n
        r_AdDe(i,j) = p.flag_Ad * ( p.k_Ad(j) * c(i,j) * ...
            (1-th(i,1)-th(i,2)) - p.k_Ad(j)/p.K_AdDe(j)*th(i,j) );
    end
end

% +-----+
% |   Differentialgleichungen                           |
% +-----+
% ----- 1. Kontrollvolumen (der linke Rand)
for j=1:2
    dcdt(1,j)=p.flag_D * p.D(j)*( c(2,j)-3*c(1,j)+2*c_in(j) )/p.dz^2 - ...
        p.v*(c(1,j) - c_in(j))/p.dz - p.a*r_AdDe(1,j);
    dthdt(1,j)=1/p.c * r_AdDe(1,j);
end

% ----- i. Kontrollvolumen (ein mittleres KV)
for j=1:2
    for i=2:p.n-1
        dcdt(i,j)=p.flag_D * p.D(j)*(c(i+1,j)-2*c(i,j)+c(i-1,j))/p.dz^2-...
            p.v*(c(i,j) - c(i-1,j))/p.dz - p.a*r_AdDe(i,j);
        dthdt(i,j)=1/p.c * r_AdDe(i,j);
    end
end

% ----- n. Kontrollvolumen (der rechte Rand)
for j=1:2
    dcdt(p.n,j)=p.flag_D * p.D(j)*( -c(p.n,j)+c(p.n-1,j) )/p.dz^2 - ...
        p.v*(c(p.n,j) - c(p.n-1,j))/p.dz - p.a*r_AdDe(p.n,j);
    dthdt(p.n,j)=1/p.c * r_AdDe(p.n,j);
end

dxdt=[dcdt(:,1);dcdt(:,2) ; dthdt(:,1);dthdt(:,2)];

```