

- [4] KRUSE, M.; HARTGE, E.-U.; WERTHER, J.
Horizontale Gasvermischung in zirkulierenden Wirbelschichten, *Chem.-Ing.-Tech.* **64** (1992) 4, S. 372/373.
- [5] DANSI; FENANI
Expansion Behaviour of Confined Fluidized Beds in Fine Particles, *Canad. J. Chem. Eng.* **67** (1989) 4.
- [6] CHEN, I. L.-P.
A Theoretical Model for Particle Segregation in a Fluidized Bed due to Size Difference, *Chem. Eng. Commun.* **9** (1983) S. 303/320.
- [7] WEHNER, J.; KILIAN, R.
Zirkulierende Wirbelschicht, Vortrag zur Jahrestagung Verfahrenstechnik und Verarbeitungstechnik, Merseburg 1986.
- [8] MOLERUS, O.
Fluid-Feststoff-Strömungen, Springer-Verlag, Heidelberg 1982.
- [9] WERTHER, J.
Mathematische Modellierung von Wirbelschichtreaktoren, *Chem.-Ing.-Tech.* **50** (1978) 11, S. 850/860.
- [10] HILLIGARDT, K.; WERTHER, J.
Lokaler Blasengasholdup und Expansionsverhalten von Gas/Feststoff-Wirbelschichten, *Chem.-Ing.-Tech.* **57** (1985) 7, MS 1377/85.
- [11] KAWASE, Y.; MOO-YOUNG, M.
Gas-Bubble Hold-up and Axial Dispersion Coefficient of Emulsion Phases in Fluidized Beds, *Canad. J. Chem. Eng.* **65** (1987) 6, S. 87.
- [12] PEMBERTON, S. T.; DAVIDSON, J. F.
Elutriation from Fluidized Beds – I. Particle Ejection from the DENSE Phase into the Freeboard, *Chem. Eng. Sci.* **41** (1986) 2, S. 243/251.
- [13] LEVY, E. K.; CHEN, H. K.; RADCLIFFE, R.; CARAM, H. S.
Analysis of Gas Flow Through Eruption Bubbles in a Gas-Fluidized Bed, *Powder Technol.* **54** (1988) S. 45/57.
- [14] PEMBERTON, S. T.; DAVIDSON, J. F.
Elutriation from Fluidized Beds – II. Disengagement of Particles from Gas in the Freeboard, *Chem. Eng. Sci.* **41** (1986) 2, S. 253/262.
- [15] GELDART, D.; CULLIN, I.; GEORGHIADES, S.; GILVRAV, D.; POPE, D. J.
The Effect of Fines on Entrainment from Gas Fluidized Beds, *Trans I ChemE* (1979) S. 269/275.
- [16] DELASA, H. I.; GRACE, I. R.
The Influence of the Freeboard Region in a Fluidized Bed Catalytic Regenerator, *AIChE J.* (1979) **6**, S. 984/991.
- [17] DEMMICH, J.
Zirkulierende Wirbelschicht-Mechanismus des Feststoffaustrages aus Wirbelschichten, *Chem.-Ing.-Tech.* **56** (1984) 3, MS 1201/84.
- [18] KWAIK, M.; KUNII, D.
Fluidization, Science and Technology, Science Press, Beijing, China, 1982.
- [19] WEHNER, J.; KILIAN, R.
Der Splash-Zonenofen – Umsatz in der Wirbelschicht, Vortrag VDI-GET-Fachtagung, 18./19. Feb. 1997 in Berlin.
- [20] ZENS, F. A.
Bulk Solids Efflux Capacity in Flooded and Streaming Gravity Flow, *Proceed. Internat. Fluidization Conference, California* 1975, S. 15/20.

Wärme- und Impulstransport bei einem präparativen, kontinuierlichen, annularen Chromatographen (P-CAC)*

JÖRG BROZIO UND HANS-JÖRG BART* *

Herrn Professor Dr. Ing. HENNER SCHMIDT-TRAUB zum 60. Geburtstag

1 Problemstellung

Annulare Chromatographie-Apparate ermöglichen es, mehrere Substanzen, d. h. mehr als zwei, gleichzeitig und kontinuierlich voneinander zu trennen. Der rotierende Ringspalt des annularen Chromatographen kann dabei entsprechend des jeweiligen Trennproblems mit beliebigen stationären Phasen befüllt werden. Bei einer stationären, kontinuierlichen Feedaufgabe der zu trennenden Komponenten in einem kleinen Bereich am Kopf des Apparates werden stationäre Austrittswinkel am Boden erhalten, an denen das jeweilige Produkt abgezogen werden kann (s. Abb. 1).

Je nach Anwendungsfall kann es sinnvoll sein, den annularen Chromatographen und/oder Feed und Eluenten zu temperieren. Dies kann zum Beispiel bei Zuckertrennungen zur Vermeidung von Pilzbefall oder beim Betrieb als chromatographischer Reaktor zur Beschleunigung der Reaktion der Fall sein.

Bei der Temperierung einer Wand des Apparates – wie zur Zeit üblich von innen – kommt es dabei zu einem radialen Temperaturgradienten innerhalb der Schüttung. Aufgrund der Temperaturabhängigkeit der Viskosität, vor allem bei hoch viskosen Blutsera und Zuckerlösungen, ergibt sich aus dem Gradienten eine sich über den Radius verändernde Strömungsgeschwindigkeit, was zu einer verschlechterten Trennung führt.

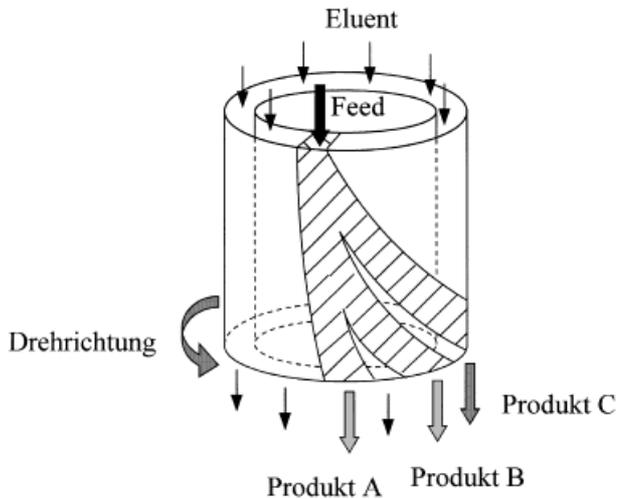
Das Ziel der Arbeit ist es, diesen Effekt durch eine Simulation des gekoppelten Temperatur- und Geschwindigkeitsfeldes zu quantifizieren. In einem zweiten Schritt werden die dadurch hervorgerufenen Peakverbreiterungen mit denjenigen verglichen, die durch Stoffübergangseffekte verursacht werden. Als praktischer Nutzen ergeben sich daraus Hinweise über die Notwendigkeit einer zusätzlichen Isolierung des Apparates sowie einer Vorheizung des Feeds und des Eluenten. Im Folgenden wird als Beispielsubstanz eine wässrige Saccharose-Lösung mit einer Konzentration von 200 g/l verwendet.

* Vortrag anlässlich des DECHEMA/GVC-Ausschusses "Adsorption", 6./7. Mai 1999 in Münster.

** Dipl.-Ing. J. BROZIO (Vortragender), Prof. Dipl.-Ing. Dr. techn. H.-J. BART, Lehrstuhl für Thermische Verfahrenstechnik, Universität Kaiserslautern, Gottlieb-Daimler-Straße, D-67663 Kaiserslautern.

Anzeige

Abbildung 1.
Das Prinzip der annularen Chromatographie.



2 Modellierung und Simulationsverfahren

2.1 Modellierung

Zur Modellierung des Wärmetransportes in der porösen Schüttung wird folgender Ansatz verwendet (Gln. (1) und (2))¹⁾:

$$\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left[\lambda_r(r) r \frac{\partial T}{\partial r} \right] = u_0(r) \rho_f c_{p,f} \frac{\partial T}{\partial z} \quad (1)$$

$$\lambda_r = \lambda_{\text{bed}} + \frac{1}{8} u_0(r) d_p c_{p,f} \rho_f \quad (2)$$

Dieser Ansatz beschreibt den zweidimensionalen Wärmetransport in einer zylindrischen Geometrie und enthält eine radial veränderliche, radiale Wärmeleitfähigkeit $\lambda_r(r)$. Die Korrelation zur Beschreibung des radialen Wärmeübergangskoeffizienten (Gl. (2)) setzt sich aus einem Anteil für die nicht durchströmte Schüttung λ_{bed} und einem strömungsabhängigen Anteil zusammen. Der strömungsabhängige Term lässt sich analytisch ausgehend vom Flechtströmungsmodell ableiten [3] und wurde von TSOTSAS/WINTERBERG experimentell für den Bereich der Kernströmung verifiziert [2]. Die Ruhebettleitfähigkeit λ_{bed} wird entsprechend der vorliegenden Gesamtporosität als Mittelwert aus der Wärmeleitfähigkeit des Harzes und des umgebenden Fluids berechnet. Der Impulstransport wird durch die eindimensionale Druckverlustgleichung nach KOZENY-CARMAN beschrieben:

$$\frac{\partial p}{\partial z} = -k \frac{(1-\varepsilon)^2}{\varepsilon^3} \frac{u_0(r) \rho_f v_f(T)}{d_p^2} \quad (4)$$

wobei der Reibungskoeffizient k von DURST [4] für sphärische Partikel experimentell zu 182 bestimmt wurde.

Die Temperatur- und Konzentrationsabhängigkeit der dynamischen Viskosität des strömenden Mediums wird mittels eines exponentiellen Ansatzes beschrieben [5]. Die Ausbildung der Konzentrationsprofile wird durch folgende Massenbilanzen berechnet:

$$\omega \varepsilon \frac{\partial C}{\partial \theta} + \omega (1-\varepsilon) \frac{\partial q}{\partial \theta} + u_0 \frac{\partial C}{\partial z} = 0 \quad (5)$$

$$\omega (1-\varepsilon) \frac{\partial q}{\partial \theta} = k_0 a (C - C^*) \quad (6)$$

wobei das Adsorptionsgleichgewicht im hier betrachteten linearen Fall durch Gl. (7) beschrieben wird:

$$q = K_{\text{ads}} C^* \quad (7)$$

2.2 Simulationsverfahren

Mit der Simulationssoftware MATLAB wird ausgehend von den genannten Modellgleichungen das Druck- und Temperaturfeld in einem annularen Chromatographen berechnet. Bei diesem tritt die Flüssigkeit von oben mit der Temperatur T_{ein} und dem Überdruck p_{ein} ein. Der innere Zylinder wird mit einer konstanten Temperatur T_i beheizt, und am äußeren Zylinder treten Wärmeverluste in Abhängigkeit der Temperaturdifferenz zur Umgebung und des Wärmedurchgangskoeffizienten K auf.

Die Massenbilanz wird von Impuls- und Energiebilanz entkoppelt betrachtet. Impuls- und Wärmebilanz werden gemeinsam (gekoppelt) als erstes berechnet, wobei das partielle Differentialgleichungssystem mittels zentraler finiter Differenzen in radialer Richtung diskretisiert wird. Die Auswirkung des so berechneten Geschwindigkeitsprofils auf die Form eines Konzentrationspeaks im annularen Chromatographen wird für den idealen Fall (Vernachlässigung des Stoffübergangswiderstandes) durch folgende Gleichung ermittelt:

$$\theta_{\text{el}}(r) = \frac{h \omega (\varepsilon + (1-\varepsilon) K_{\text{ads}})}{u_0(r)} + \theta_{\text{ein}} \quad (8)$$

Diese Gleichung lässt sich mit Hilfe der Analogie zwischen annularer Chromatographie und Batch-Chromatographie [6] aus der Wanderungsgeschwindigkeit einer Konzentrationsfront bei linearer Adsorptionsisotherme ableiten. Bei Berücksichtigung des Stoffüberganges von der flüssigen zur stationären Phase wird die analytische Lösung nach CARTA [7] in Verbindung mit der oben genannten Analogiebetrachtung angewandt.

3 Ergebnisse

3.1 Modellparameter

Bei den im Folgenden dargestellten Rechnungen wurden die Geometriedaten eines kommerziellen P-CAC-Chromatographen (PRIOR SEPARATION TECHNOLOGY GMBH, A-Götzis) verwendet. Die Spaltbreite beträgt 1 cm bei einer effektiven Höhe von 60 cm. Der Druckverlust wurde zu 0,7 bar festgelegt, woraus sich dann nach Durchführung der Simulationen der Gesamtvolumenstrom berechnen lässt. Dieser variiert je nach den gewählten Bedingungen zwischen 37 und 39 ml/min.

Die verwendeten Stoffdaten der Zuckerlösungen wurden aus Literaturdaten [1, 5, 8, 9] entnommen, und die Viskosität wurde experimentell mittels eines Ubbelohde-Kapillar-Viskosimeters bestimmt. Die benötigten Parameter zur Beschreibung der Trennung wurden für das Ionenaus-

1) Eine Zusammenstellung der Formelzeichen befindet sich am Schluss des Beitrags.

Tabelle 1. Stoffdaten und andere Modellparameter.

Größe	Einheit	Wert
λ_t	[W m ⁻¹ K ⁻¹]	0,572
$c_{p,f}$	[J kg ⁻¹ K ⁻¹]	3760
ρ_t	[kg m ⁻³]	1064
λ_s	[W m ⁻¹ K ⁻¹]	0,16
K	[W m ⁻² K ⁻¹]	21
d_p	[m]	$4,1 \cdot 10^{-5}$
ε	[-]	0,37
ε_t	[-]	0,685
K_{ads}	[-]	0,136
$k_0\alpha$	[s ⁻¹]	$1,967 \cdot 10^{-2}$

tauscher-Harz Dowex 50W-X8 Ionenaustauscher-Harz in Calcium-Form aus Batch-Experimenten gewonnen. Tab. 1 enthält eine Liste der verwendeten Parameter. Die Temperatur am inneren Rand des Spaltes wurde bei allen Rechnungen mit 60 °C festgesetzt, und die Umgebungstemperatur wurde mit 20 °C angenommen.

3.2 Einfluss der Eluentvorheizung

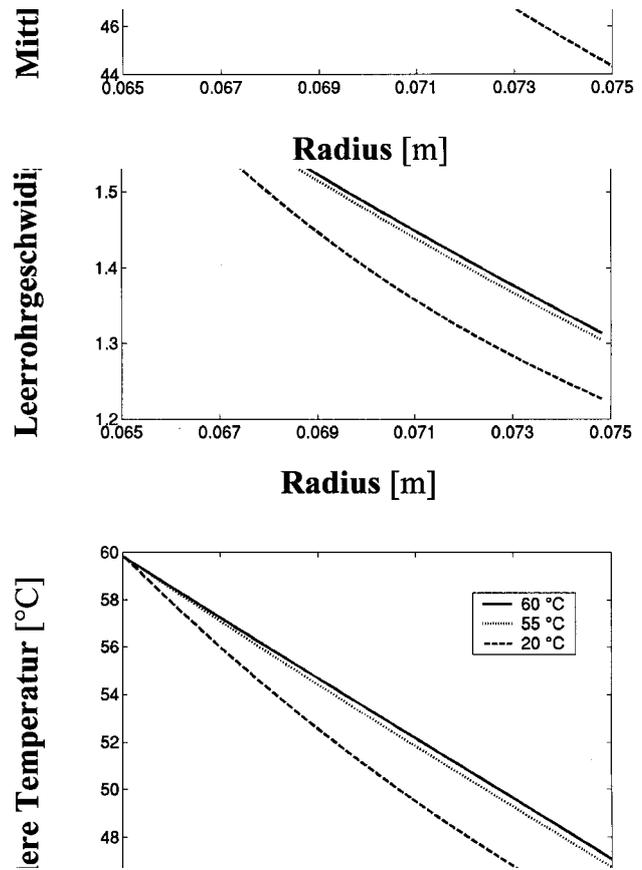
Der Einfluss von unterschiedlichen Eintrittstemperaturen des Eluenten/Feeds wurde am Beispiel einer wässrigen Saccharose-Lösung mit einer Konzentration von 200 g/l ermittelt. Abb. 2 zeigt die berechnete Geschwindigkeits- und Temperaturverteilung für drei verschiedene Eintrittstemperaturen. Die Eintrittstemperatur von 60 °C entspricht genau der Temperatur am inneren Rand des Hohlzylinders. Es handelt sich hierbei um eine optimale Vorheizung. Mit den Eintrittstemperaturen von 55 °C und 20 °C werden zusätzlich die Fälle einer schlechteren und einer völlig fehlenden Vorheizung betrachtet.

Wie zu sehen ist, kommt es in allen Fällen zu einer deutlichen Geschwindigkeitsabnahme von innen nach außen. Die Abnahme der Geschwindigkeit ist bei 55 °C und 60 °C ähnlich. Bei einer Eintrittstemperatur von 20 °C kommt es jedoch zu einem deutlich höheren Geschwindigkeitsabfall. Alle diese Fälle zeigen, dass die bei der Auslegung von chromatographischen Trennungen stets getroffene Annahme eines plug-flow hier nicht gerechtfertigt ist.

Das untere Diagramm zeigt die Ursache für die auftretenden Geschwindigkeitsprofile. Hier ist die über die gesamte Höhe des Apparates gemittelte Temperatur für verschiedene fest definierte, radiale Positionen dargestellt. Allgemein fällt die Temperatur vom beheizten inneren Rand nach außen hin deutlich ab. Aufgrund der bei niedrigeren Temperaturen höheren Viskosität strömt vermehrt Flüssigkeit durch die wärmeren Bereiche, und es kommt zu dem berechneten Geschwindigkeitsabfall. Analog zur Geschwindigkeitsverteilung zeigen die Rechnungen für 55 °C und 60 °C kaum Unterschiede, während bei einer Eintrittstemperatur von 20 °C ein deutlich höherer Temperaturabfall zu beobachten ist.

Auffällig sind hier auch die Unterschiede in der Kurvenform. Bei den höheren Temperaturen ist keine nen-

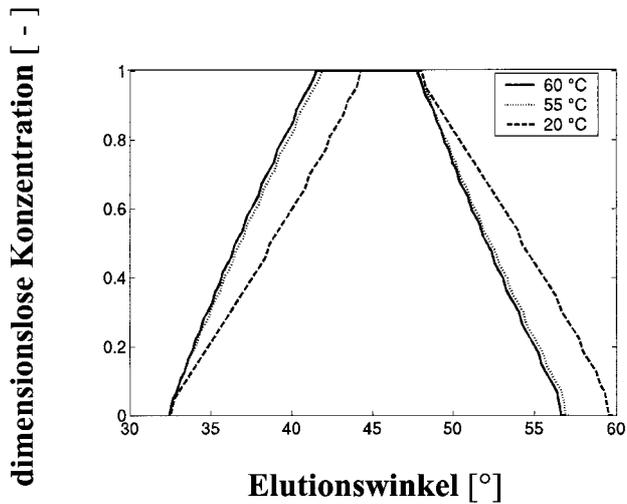
Abbildung 2. Radiales Geschwindigkeits- und Temperaturprofil einer Saccharose-Lösung bei verschiedenen Eintrittstemperaturen.



nenswerte Abweichung vom linearen Verlauf zu erkennen. Ein linearer radialer Temperaturverlauf entspricht dem stationären Profil, welches sich nach dem Ende des thermischen Einlaufbereichs ausbildet. Die Ergebnisse zeigen somit, dass der thermische Einlaufbereich bei diesen beiden Rechnungen kaum eine Rolle spielt. Anders ist es dagegen bei der tieferen Eintrittstemperatur. Hier ist die Kurve deutlich nach unten durchgebogen. Die wesentlich größere Temperaturdifferenz ist auf die höheren Temperaturunterschiede im hier sehr viel längeren thermischen Einlaufbereich zurückzuführen.

Abb. 3 zeigt die Auswirkungen, die die berechneten Geschwindigkeitsprofile auf die Breite eines Konzentrationsprofils am Austritt haben. Dargestellt ist hier der ideale Fall, bei dem der eintretende Rechteckimpuls von 15° nicht durch andere Effekte zusätzlich verbreitert wird. Die Rotationsgeschwindigkeit beträgt hier 0,02 °/s. Wie bei den Geschwindigkeits- und Temperaturprofilen, gibt es auch hier kaum Unterschiede zwischen den Eintrittstemperaturen von 60 °C und 55 °C. Die Peakverbreiterung beträgt ungefähr 10°. Bei der geringsten Eintrittstemperatur ist das Austrittsprofil ungefähr weitere 3° breiter.

Abbildung 3.
Konzentrationsprofile bei Berücksichtigung der temperaturinduzierten Geschwindigkeitsverteilung für verschiedene Eintrittstemperaturen.



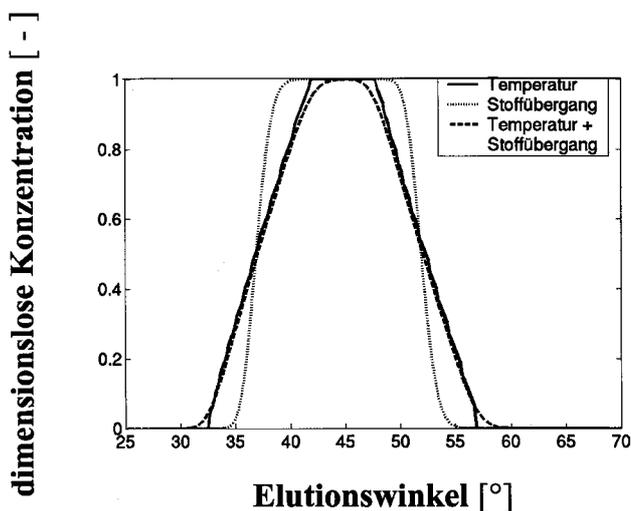
3.3 Vergleich mit Stoffübergangseffekten

In Abb. 4 werden die beiden peakverbreiternden Mechanismen Stoffübergangswiderstand und temperaturinduzierte Strömungsungleichverteilung einander gegenüber gestellt. Dies geschieht am Beispiel der Eintrittstemperatur von 55 °C und einer Rotationsrate von wiederum 0,02 °/s. Wie zu erkennen ist, ist hier die Peakverbreiterung durch reinen Stoffübergang geringer als die Verbreiterung durch den Temperatureffekt. Bei der Betrachtung beider Effekte kommt es zur größten Verbreiterung, wobei die gesamte Verbreiterung etwas geringer ist als die Summe der beiden einzelnen Verbreiterungen.

4 Diskussion und Ausblick

Die Ergebnisse zeigen, dass bei den betrachteten Randbedingungen einer gewünschten Betriebstemperatur von

Abbildung 4.
Vergleich der Peakverbreiterung durch Temperatureffekte und Stoffübergang.



ca. 60 °C und bei fehlender Isolierung des Chromatographen radiale Geschwindigkeitsänderungen vorliegen, die die Konzentrationsprofile am Austritt erheblich verbreitern. Diese Verbreiterung ist um so stärker, je weniger der Feed/Eluent vorgeheizt wird. Bei den Rechnungen mit hoher Eintrittstemperatur zeigt der lineare radiale Temperaturverlauf die in diesen Fällen vernachlässigbar geringe Bedeutung des thermischen Einlaufbereichs, was die vereinfachende Annahme einer eindimensionalen Strömung hier gerechtfertigt erscheinen lässt. Bei der geringeren Eintrittstemperatur von 20 °C hat der Einlaufbereich eine wesentlich größere Bedeutung, so dass für diesen Fall die Erweiterung auf ein zweidimensionales Strömungsmodell mit Berücksichtigung einer radialen Geschwindigkeitskomponente im Bereich der Ausbildung des Temperatur- und Strömungsprofils sinnvoll erscheint.

Ein Vergleich des Temperatureffektes mit dem Stoffübergangseffekt zeigt, dass bei den dargestellten Beispielen beide Mechanismen einen ähnlichen peakverbreiternden Effekt haben, der sich letztlich bei gemeinsamer Betrachtung additiv überlagert. Da bei den hier dargestellten Rechnungen die Stoffdaten des Feeds verwendet wurden, sind die Ergebnisse streng genommen nur für sehr verdünnte Lösungen, bei denen auch der Eluent annähernd die gleichen Stoffwerte aufweist, gültig. Bei hochkonzentrierten Lösungen weisen Feed und Eluent dagegen große Unterschiede in Bezug auf ihre Stoffdaten auf, und es herrschen dann im Kern des Konzentrationspeaks (hohe Konzentrationen) andere Strömungsgeschwindigkeiten als an den Rändern (geringe Konzentrationen).

Im betrachteten Beispiel existieren durchaus erhebliche Unterschiede zwischen den Viskositäten der Zuckerlösung und des hier nicht betrachteten Eluenten Wasser. Da die Temperaturabhängigkeit der Viskosität des Wassers deutlich geringer als die der Saccharose-Lösung ist, sind die dargestellten Verbreiterungen etwas größer als sie im realen System zu erwarten sind. Eine exaktere Berechnung ist nur durch eine rigorose dreidimensionale Strömungssimulation mit gekoppelter Lösung der Massenbilanzen und konzentrationsabhängigen Stoffwerten möglich. Die dargestellte Methodik ist jedoch in der Lage, die durch temperaturinduzierte Strömungseffekte hervorgerufene Peakverbreiterung sinnvoll abzuschätzen. In dem hier behandelten Beispiel lautet die praktische Empfehlung, den Apparat vollständig zu isolieren und Feed und Eluenten vorzuheizen, um die Trennung nicht zu verschlechtern.

Wir danken der DFG für die finanzielle Unterstützung.

Eingegangen am 27. Januar 2000 [K 2682]

Formelzeichen

a	[m ⁻¹]	spezifische Stoffaustauschfläche
C	[kg m ⁻³]	Konzentration in der flüssigen Phase
C^*	[kg m ⁻³]	Flüssigphasen-Konzentration in den Poren
$c_{p,f}$	[J kg ⁻¹ K ⁻¹]	spezifische Wärmekapazität der Flüssigkeit

d_p	[m]	Partikeldurchmesser
h	[m]	Schüttungshöhe
K	[W m ⁻² K ⁻¹]	Wärmedurchgangskoeffizient
K_{ads}	[-]	Adsorptionskoeffizient
k	[-]	Reibungskoeffizient
k_0	[m s ⁻¹]	Stoffdurchgangskoeffizient
q	[kg m ⁻³]	Konzentration in der festen Phase
p	[Pa]	Überdruck
r	[m]	radiale Koordinate
T	[K]	Temperatur
u_0	[m s ⁻¹]	axiale Leerrohrgeschwindigkeit
z	[m]	axiale Ortskoordinate

griechische Buchstaben

ε	[-]	Lückengrad der Schüttung
ε_t	[-]	gesamte Porosität der Schüttung
λ_{bed}	[W m ⁻¹ K ⁻¹]	effektive Wärmeleitfähigkeit einer nicht durchströmten Schüttung
λ_f	[W m ⁻¹ K ⁻¹]	Wärmeleitfähigkeit der Flüssigkeit
λ_r	[W m ⁻¹ K ⁻¹]	effektive radiale Wärmeleitfähigkeit
λ_s	[W m ⁻¹ K ⁻¹]	Wärmeleitfähigkeit des Feststoffs
ν_f	[m ² s ⁻¹]	kinematische Viskosität der Flüssigkeit
θ	[°]	Winkelkoordinate
θ_{ein}	[°]	Eintrittswinkel
θ_{el}	[°]	Elutionswinkel
ρ_f	[kg m ⁻³]	Flüssigkeitsdichte
ω	[° s ⁻¹]	Rotationsgeschwindigkeit

Literatur

- [1] VDI-Wärmeatlas: Berechnungsblätter für den Wärmeübergang, 8. Auflage; Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg 1997.
- [2] WINTERBERG, M.; TSOTSAS, E.; KRISCHKE, A.; VORTMEYER, D. Chem. Ing. Tech. 70 (1998) S. 1094.
- [3] SCHLÜNDER, E.-U.; TSOTSAS, E. Wärmeübertragung in Festbetten, durchmischten Schüttgütern und Wirbelschichten, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York 1988.
- [4] DURST, F.; HAAS, R.; INTERTHAL, W. J. Non-Newtonian Fluid Mechan. 22 (1987) S. 169/189.
- [5] CONVERTI, A.; ZILLI, M.; ARNI, S.; DI FELICE, R.; DEL BORGHI, M. Biochem. Eng. J. 4 (1999) S. 81/85.
- [6] BART, H.-J.; MESSENBÖCK, R. C.; BYERS, C. H.; PRIOR, A.; WOLFGANG, J. Chem. Eng. Process. 35 (1996) S. 459/471.
- [7] CARTA, G. Chem. Eng. Sci. 43 (1988) S. 2877/2883.
- [8] TSCHUBIK, I. A.; MASLOW, A. M. Wärmephysikalische Konstanten von Lebensmitteln; VEB Fachbuchverlag, Leipzig 1973.
- [9] LIDE, D. R. CRC Handbook of Chemistry and Physics; 77th Edition, CRC Press, Boca Raton 1996/1997.