

Grundlagen der Modellierung von Mikrostrukturreaktoren

Olaf Deutschmann

Universität Karlsruhe (TH)
Institut für Technische Chemie und Polymerchemie
Tel.: (0721) 608-3138, Fax: -4805
deutschmann@ict.uni-karlsruhe.de

Martin Wörner

Forschungszentrum Karlsruhe
Institut für Kern- und Energietechnik
Tel.: (07247) 82-4477, Fax: -3718
martin.woerner@iket.fzk.de

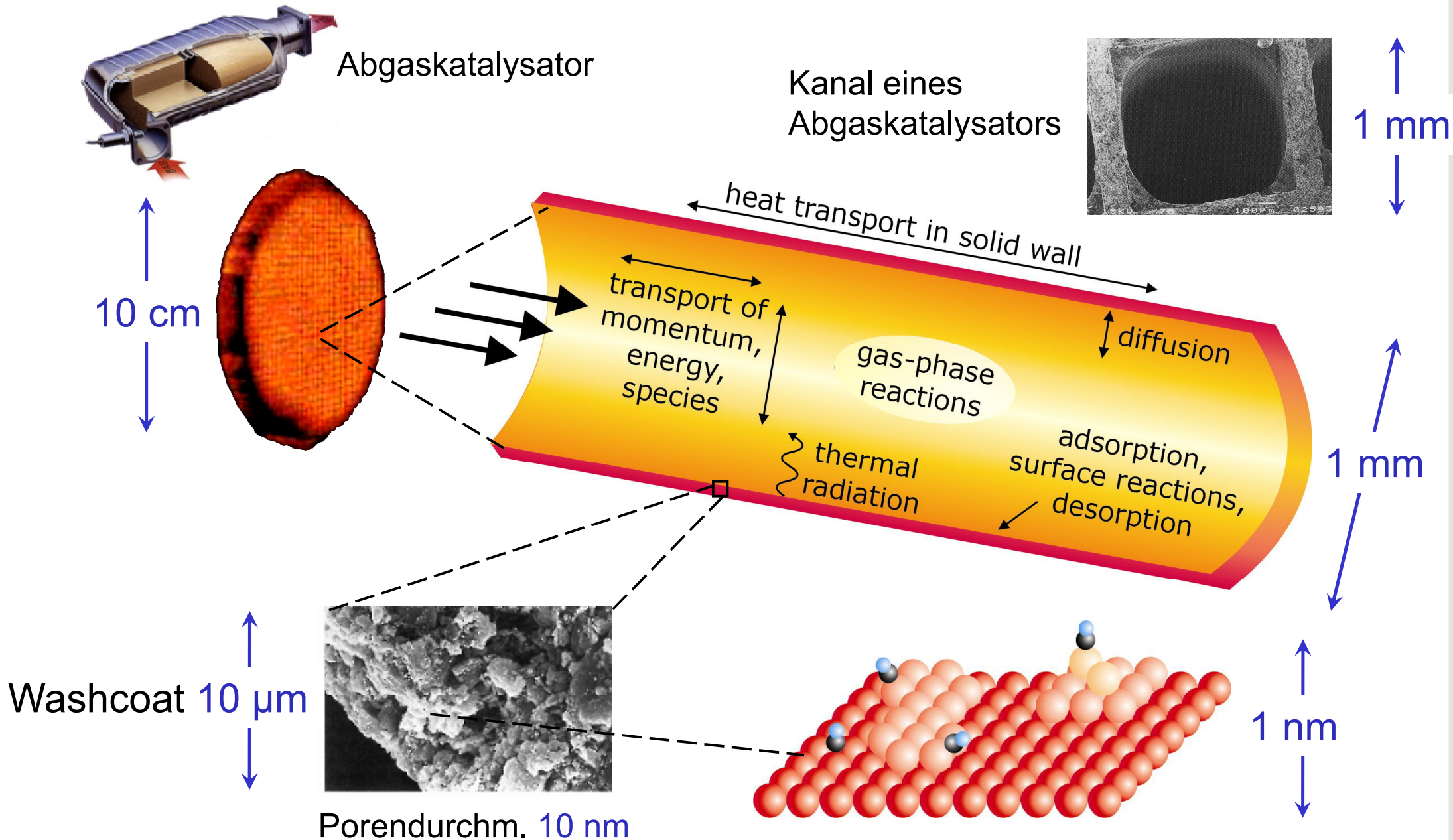
Begriffe: Simulation und Modellierung

***„Simulation ist die Nachbildung eines dynamischen Prozesses in einem Modell, um zu Erkenntnissen zu gelangen, die auf die Wirklichkeit übertragbar sind“
(Richtlinie VDI 3633)***

- Ziel dieses Vortrages
 - Welche Phänomene sind wichtig
 - Welche Phänomene kann man heute zuverlässig beschreiben
 - Wo gibt es Probleme, was ist noch Forschungsgegenstand
 - Welche Werkzeuge stehen zur Verfügung
 - Vorgehensweise bei CFD-Rechnungen
(CFD = Computational Fluid Dynamics = Numerische Strömungsberechnung)
- Vortragsfolien
 - Vollständige Folien sind in den Kursunterlagen
 - Mathematische Gleichungen bilden die Grundlage jeder Simulation und werden daher in den Folien aufgeführt, im Vortrag selbst aber nicht ausführlich diskutiert

- Einführung
 - Längenskalen und Transportphänomene
- Grundlagen
 - Kennzahlen
 - Modellierungskonzepte
 - Gleichungen
- Rechenprogramme
- Anwendungsbeispiele
 - Gasphasenprozesse
 - Flüssigphasenprozesse
 - Gas-Flüssig-Prozesse
- Zusammenfassung

Längenskalen und Transportphänomene



Besondere Effekte im Mikromaßstab

- Relevanz von Kräften auf kleinen Längenskalen
 - Schwerkraft ↓
 - Trägheit ↓
 - Reibung ↑ $\Rightarrow$ *überwiegend laminare Strömung (kleine Reynolds-Zahl)*
 - Grenzflächenspannung ↑
- Einfluss von Wänden
 - Rauigkeiten
 - Randbedingungen (Haftbedingung $\Leftrightarrow$ Slip)
 - Konjugierter Wärmetransport (Wärmeleitung in fester Reaktorstruktur)
 - Elektrokinetische Effekte, Benetzungseigenschaften
- Weitere Effekte
 - Viskose Heizung (für Wasser wichtig bei $D_h < 50 \mu\text{m}$)
siehe Koo & Kleinstreuer, Int. J. Heat Mass Transf. **47** (2004) 3159
 - Kompressibilität
 - Freie Molekularströmung oder Kontinuum

- Reynolds-Zahl

$$Re = \frac{\rho L U}{\mu}$$

L = charakteristische makroskopische Länge

U = charakteristische Geschwindigkeit

- Mach-Zahl

$$Ma = \frac{U}{c}$$

Kompressibilität des Gases wird wichtig für $Ma > 0,3$

- Knudsen-Zahl

$$Kn = \frac{\Lambda}{L} = \frac{k_B T}{\sqrt{2\pi} p d^2 L}$$

Λ = mittlere freie Weglänge
(Luft bei NB: $\Lambda \sim 100$ nm)

k_B = Boltzmann-Konstante

d = Moleküldurchmesser

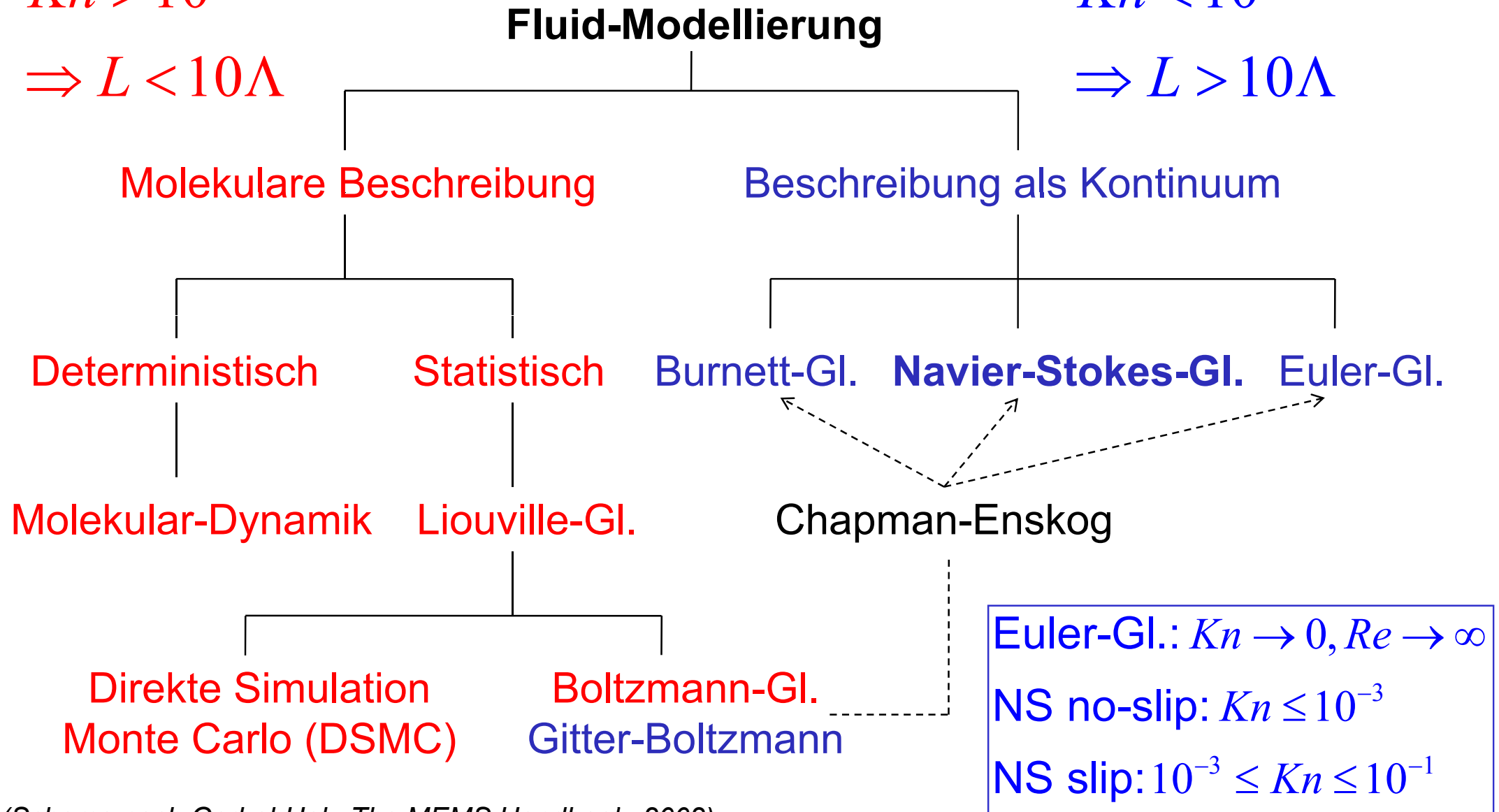
Ideales Gas: $Kn = \sqrt{\frac{\pi \kappa}{2}} \frac{Ma}{Re}$

$$Kn > 10^{-1}$$

$$\Rightarrow L < 10\Lambda$$

$$Kn < 10^{-1}$$

$$\Rightarrow L > 10\Lambda$$



(Schema nach Gad-el-Hak, The MEMS Handbook, 2002)

Navier-Stokes-Gleichungen

(1 Phase, 1 Komponente)

- Massenerhaltung

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot \rho \mathbf{v} = 0$$

- Impulserhaltung

$$\frac{\partial(\rho \mathbf{v})}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \mathbf{v} \mathbf{v}) = -\nabla p + \nabla \cdot \boldsymbol{\tau} + \rho \mathbf{g}$$

- Newton'sches Fluid

$$\boldsymbol{\tau} = \mu \left[\nabla \mathbf{v} + (\nabla \mathbf{v})^T \right] - \frac{2}{3} \nabla (\mu \nabla \cdot \mathbf{v})$$

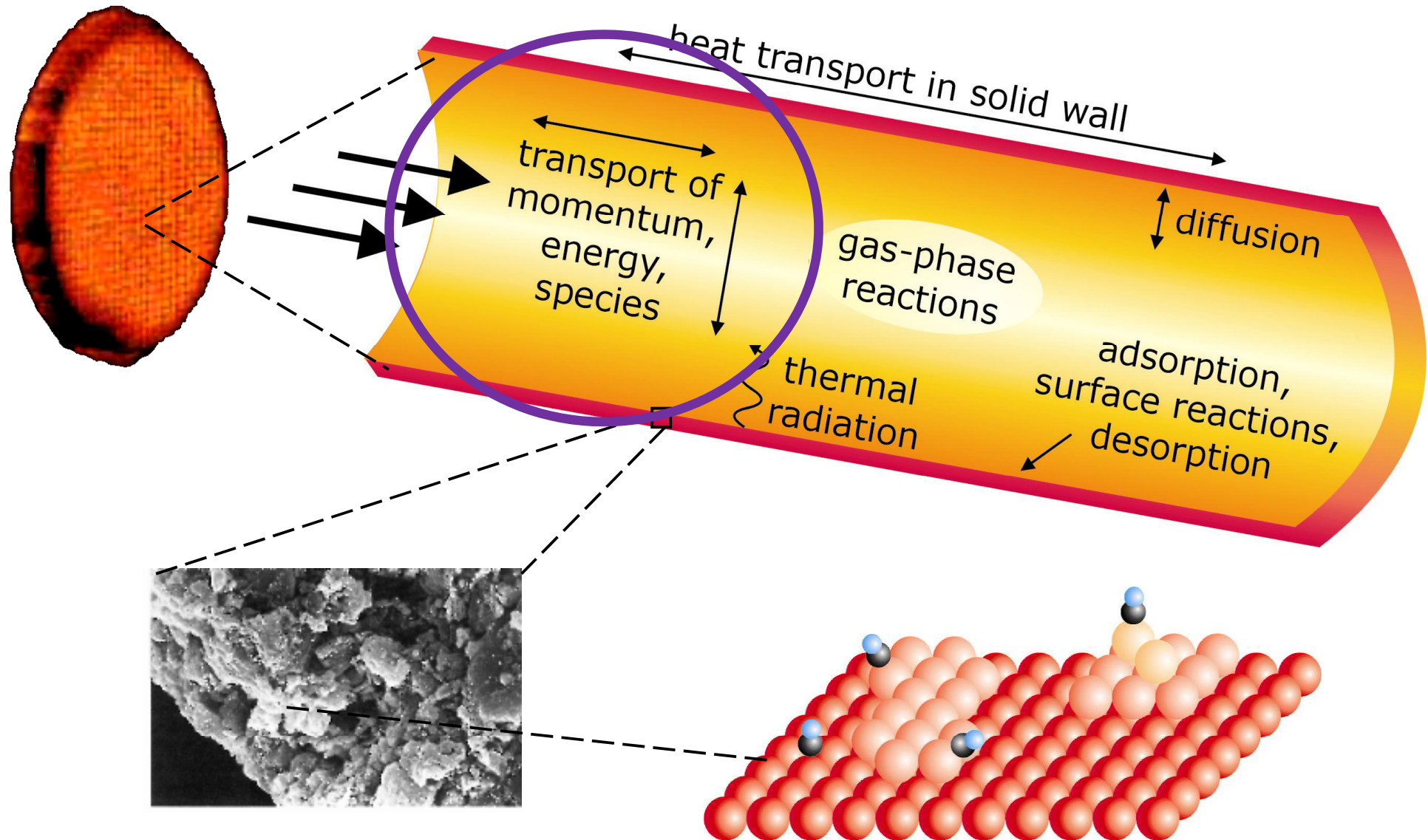
- Energieerhaltung

$$\frac{\partial(\rho h)}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \mathbf{v} h) = -\nabla \cdot \mathbf{q} - \boldsymbol{\tau} : \nabla \mathbf{v} + \frac{Dp}{Dt} + S_h$$

- Fourier Wärmeleitung

$$\mathbf{q} = -\lambda \nabla T$$

Transport im Strömungskern



- Spezies-Transport $i = 1, \dots, N_g$

$$\frac{\partial(\rho Y_i)}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \mathbf{v} Y_i) = -\nabla \cdot \mathbf{j}_i + R_i^{\text{hom}}$$

$$\rho = \sum_{i=1}^{N_g} Y_i \rho_i(T)$$

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot \rho \mathbf{v} = 0$$

$$\mathbf{j}_i = -\rho \frac{Y_i}{X_i} D_{M,i} \nabla X_i - \frac{D_{T,i}}{T} \nabla T$$

X_i = Molenbruch von Spezies i
 Y_i = Massenbruch von Spezies i

- Wärmetransport

$$\frac{\partial \rho h}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \mathbf{v} h) = -\nabla \cdot \mathbf{q} - \tau : \nabla \mathbf{v} + \frac{Dp}{Dt} + S_h$$

$$h = \sum_{i=1}^{N_g} Y_i h_i(T)$$

$$h_i = h_{i0} + \int_{T_{\text{ref}}}^T c_{p,i}(T) dT$$

$$\mathbf{q} = -\lambda \nabla T + \sum_{i=1}^{N_g} h_i \mathbf{j}_i$$

– Zustandsgleichung (ideales gas)

$$p = \rho \frac{RT}{M}$$

$$\overline{M} = \sum_{i=1}^{N_g} X_i M_i$$

- Die Transportkoeffizienten in den Erhaltungsgleichungen hängen von der Temperatur und der Gemisch-Zusammensetzung ab
- Die Abhängigkeit von der Gemisch-Zusammensetzung kann über empirische Approximationen (Fehler 10-20%) modelliert werden:

Viskosität:

$$\mu = \frac{1}{2} \left[\sum_{i=1}^{N_g} X_i \mu_i + \left(\sum_{i=1}^{N_g} \frac{X_i}{\mu_i} \right)^{-1} \right]$$

Wärmeleitfähigkeit:

$$\lambda = \frac{1}{2} \left[\sum_{i=1}^{N_g} X_i \lambda_i + \left(\sum_{i=1}^{N_g} \frac{X_i}{\lambda_i} \right)^{-1} \right]$$

Diffusionskoeffizienten:

$$D_i^M = (1 - Y_i) / \sum_{j \neq i}^{N_g} \frac{X_j}{D_{ij}}$$

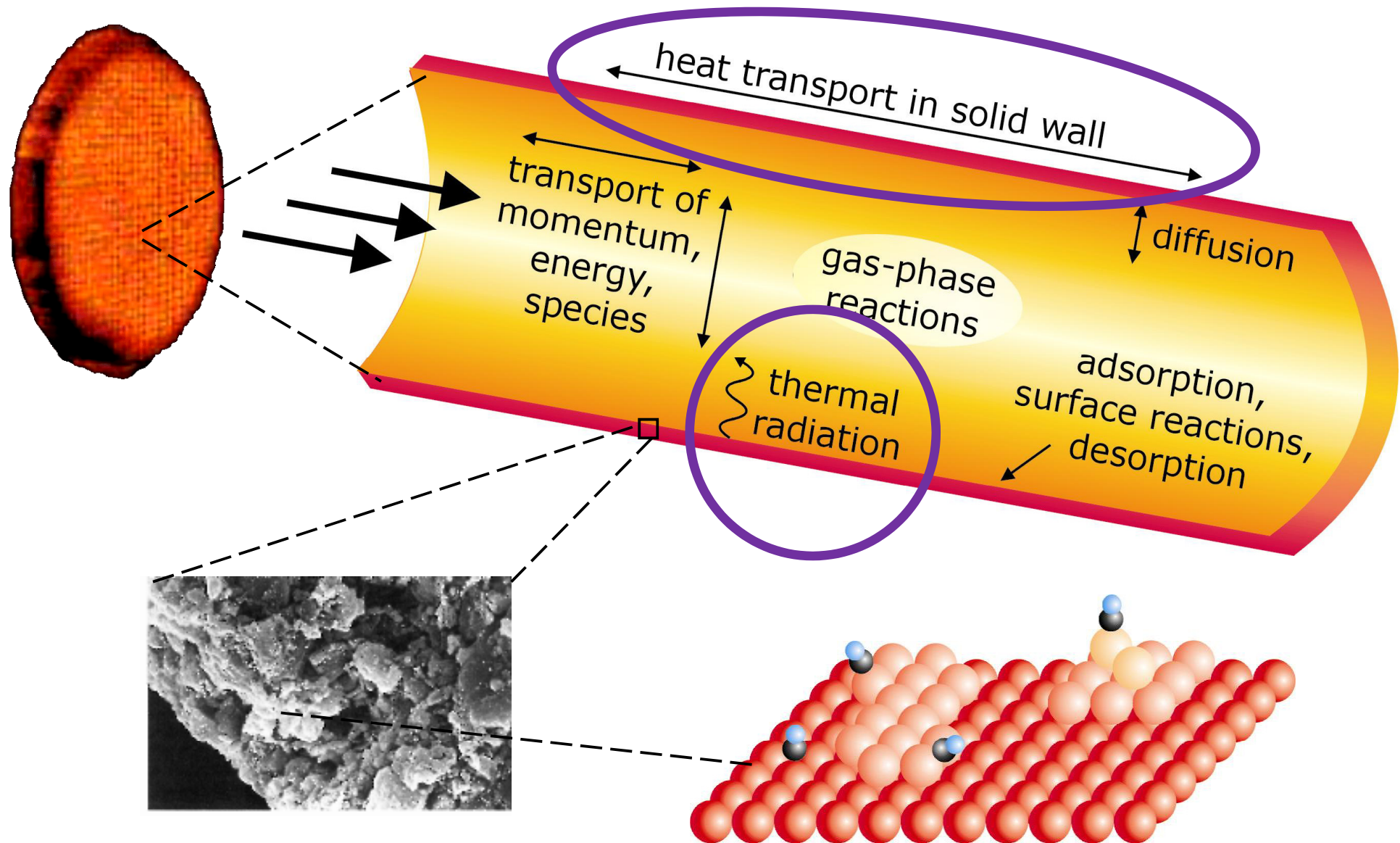
- Die Transportkoeffizienten der einzelnen Spezies (inkl. Temperaturabhängigkeit) werden experimentell oder über Chapman-Enskog-Theorie bestimmt. Letztere führt zu zwei molekularen Parametern, die tabelliert sind.

- Die thermodynamischen Daten (h_i , s_i , $c_{p,i}$) vieler Spezies sind als Funktion der Temperatur in Polynom-Form gegeben und tabelliert, zum Beispiel (CHEMKIN, NASA):

- Wärmekapazität
$$c_{p,i} = \frac{R}{M_i} \left(a_{i,1} + a_{i,2}T + a_{i,3}T^2 + a_{i,4}T^3 + a_{i,5}T^4 \right)$$

- Enthalpie
$$h_i = \frac{R}{M_i} \left(a_{i,1}T + \frac{a_{i,2}}{2}T^2 + \frac{a_{i,3}}{3}T^3 + \frac{a_{i,4}}{4}T^4 + \frac{a_{i,5}}{5}T^5 + a_{i,6} \right)$$

- Entropie
$$s_i = \frac{R}{M_i} \left(a_{i,1} \ln T + a_{i,2}T + \frac{a_{i,3}}{2}T^2 + \frac{a_{i,4}}{3}T^3 + \frac{a_{i,5}}{4}T^4 + a_{i,7} \right)$$



- Wärmetransport in der festen Phase (Struktur)

$$\frac{\partial(\rho h_s)}{\partial t} = \nabla \cdot (\lambda \nabla T) + S_h$$
$$h_s = h_{s0} + \int_{T_{\text{ref}}}^T c_{p,\text{solid}}(T) dT$$

- Externe thermische Strahlung von festen Oberflächen

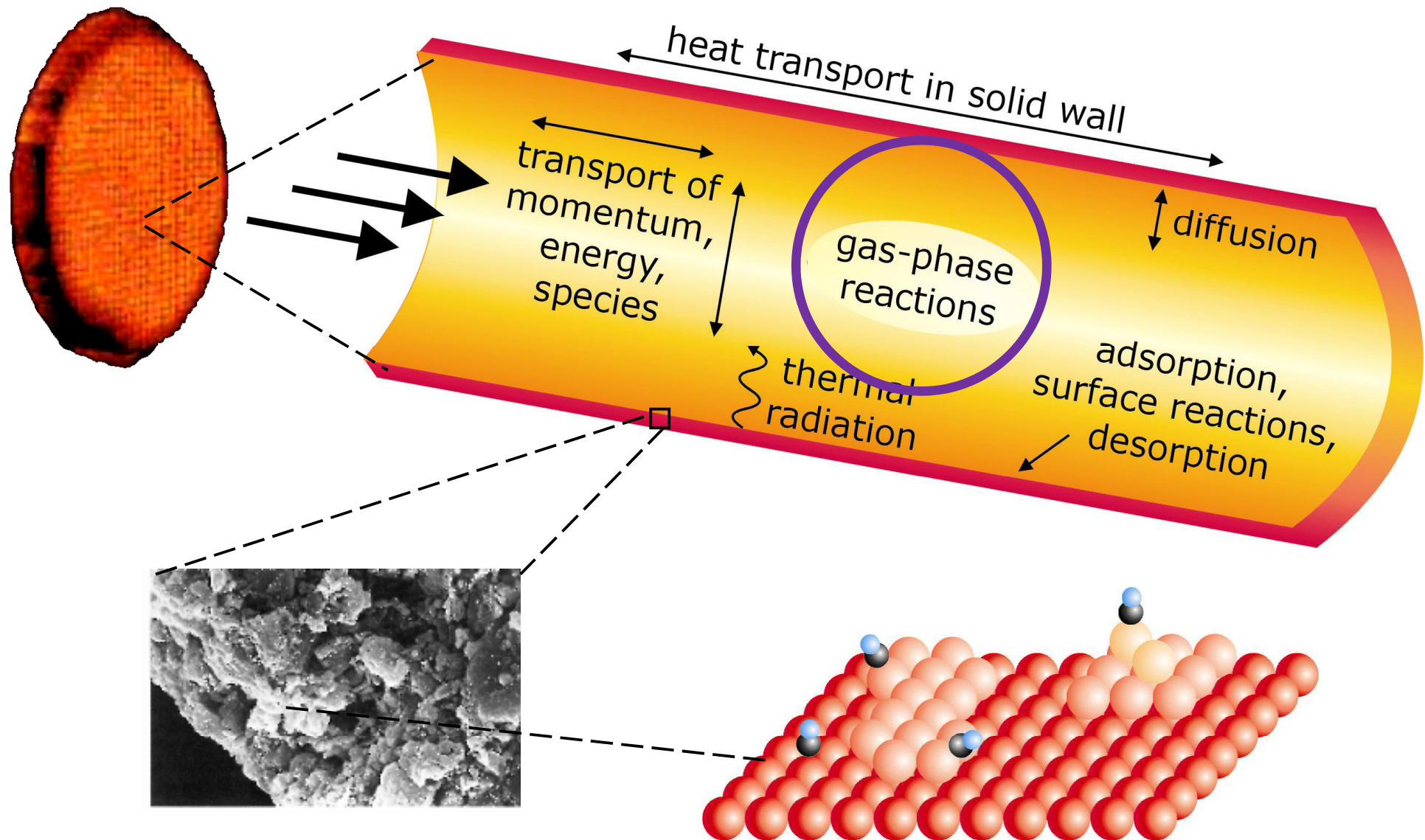
$$S_{h,\text{ext-rad}} = -\varepsilon \sigma A (T_{\text{solid}}^4 - T_{\text{ref}}^4)$$

- Interne Strahlung (surface to surface)

$$S_{h,\text{int-rad}} = -\sigma A \left(\frac{1}{\varepsilon_{\text{solid}}} - \frac{1}{2} \right)^{-1} (T_{\text{solid}}^4 - T_{\text{ref}}^4)$$

- Reaktionswärme

$$S_{h,\text{hom-rxn}} = -\sum_{i=1}^{N_g} h_i R_i^{\text{hom}}$$
$$S_{h,\text{het-rxn}} = -\sum_{i=N_g+1}^{N_g+N_s} h_i R_i^{\text{het}}$$



Modellierung homogener Gasphasenreaktionen: Mechanismen aus Elementar-Reaktionen

Vorteil:

Basiert auf molekularem Geschehen
⇒ Extrapolationen möglich (prädiktiv)

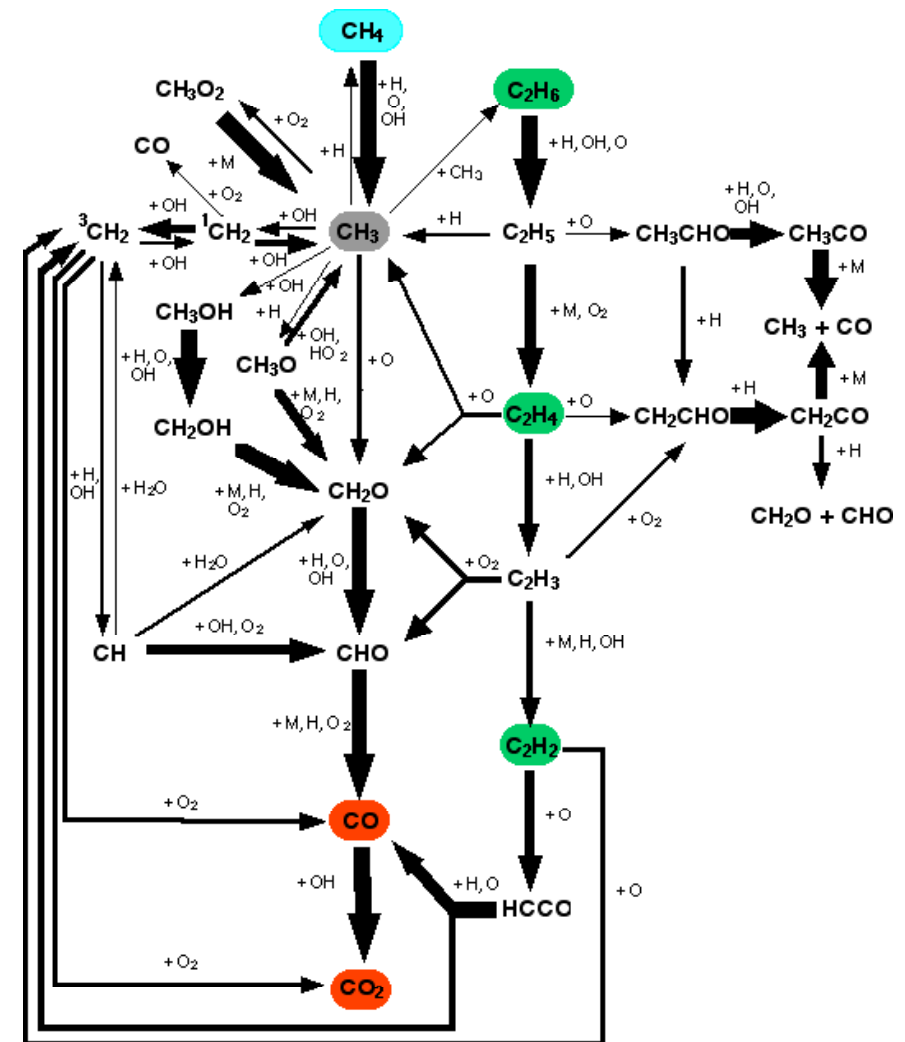
Nachteil:

Kenntnis der Elementar-Kinetik notwendig

Bildungsgeschwindigkeit von Spezies i :

$$R_i^{\text{hom}} = M_i \sum_{k=1}^{K_g} \nu_{ik} k_{f_k} \prod_{j=1}^{N_g} c_j^{\nu'_{jk}}$$

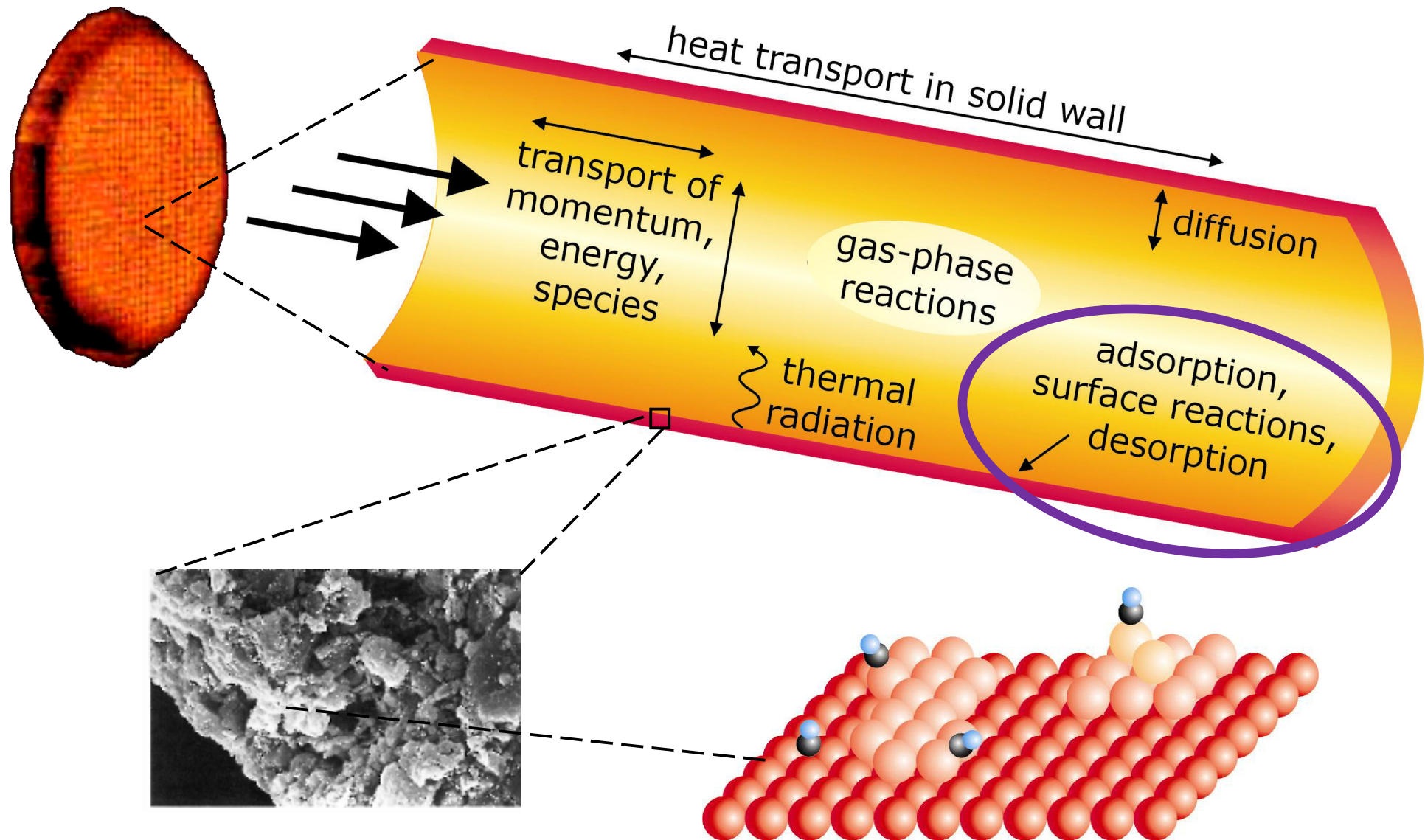
$$k_{f_k} = A_k T^{\beta_k} \exp\left(-\frac{E_{a_k}}{RT}\right)$$



Beispiel: Reaktionsflussanalyse der Methanoxidation

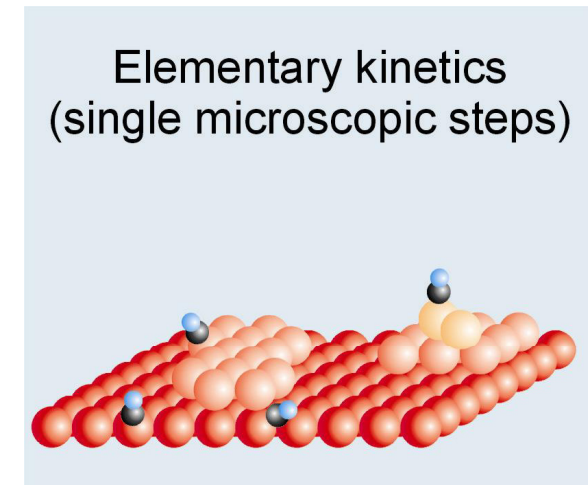
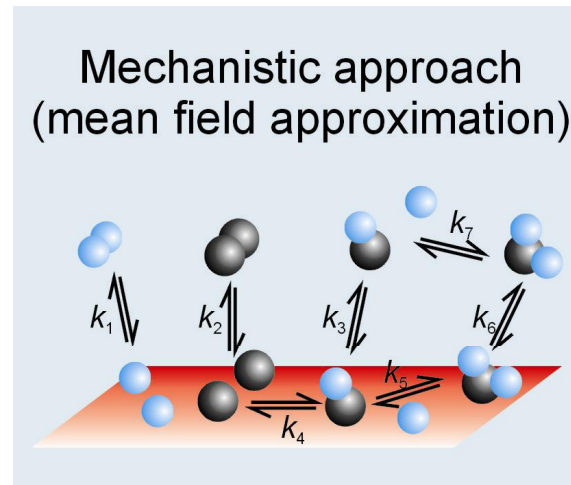
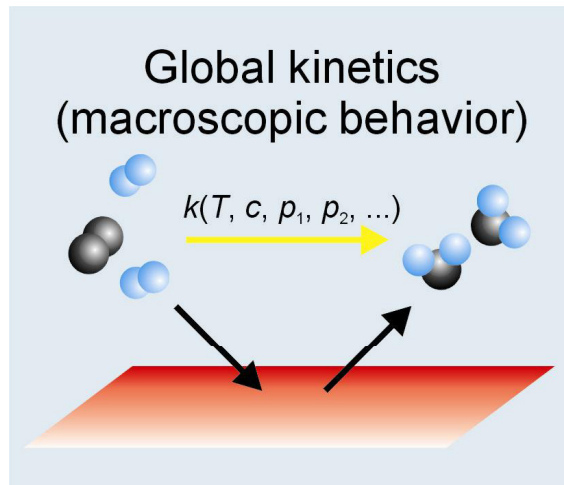
Quiceno, Pérez-Ramírez, Warnatz, Deutschmann,

Applied Catalysis A: General **303** (2006) 166



Reaktionsgeschwindigkeit hängt von einer Vielzahl von Parametern ab

- Gasphasenkonzentration, Temperatur
- Chemische Zusammensetzung der festen Phase
- Material und Struktur von Washcoat und Träger
- Herstellungsverfahren
- Alterungsprozesse
- Variation von Kristallstrukturen und Bulk-Phase während des Betriebs



Vorteile

- Das molekulare Geschehen auf Oberfläche wird über mittlere Bedeckungsgrade Θ_i , die von der Position im Reaktor abhängen, berücksichtigt $\Rightarrow$ prädiktives Modell
- In numerische Strömungsprogramme einfach integrierbar

Nachteile

- Kenntnis der Kinetik erforderlich (gegenüber Globalkinetik)
- Über laterale Adsorbat-Wechselwirkungen wird gemittelt (gegenüber Monte-Carlo-Simulation)

Bildungsgeschwindigkeit von Spezies i :

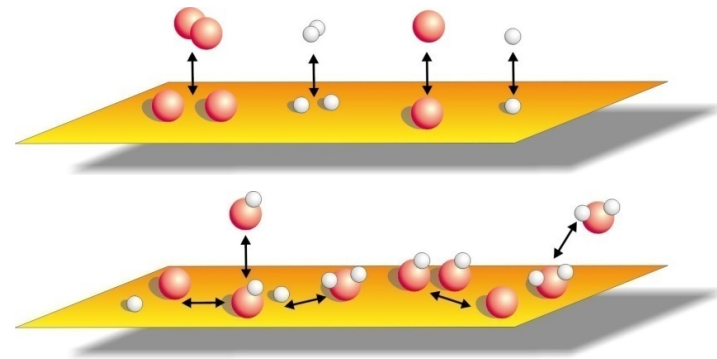
$$R_i^{\text{het}} = M_i \sum_{k=1}^{K_s} \nu_{ik} k_{f_k} \prod_{j=1}^{N_g + N_s} c_j^{\nu_{jk}}$$

$$\Theta_i = \frac{c_i \sigma_i}{\Gamma}$$

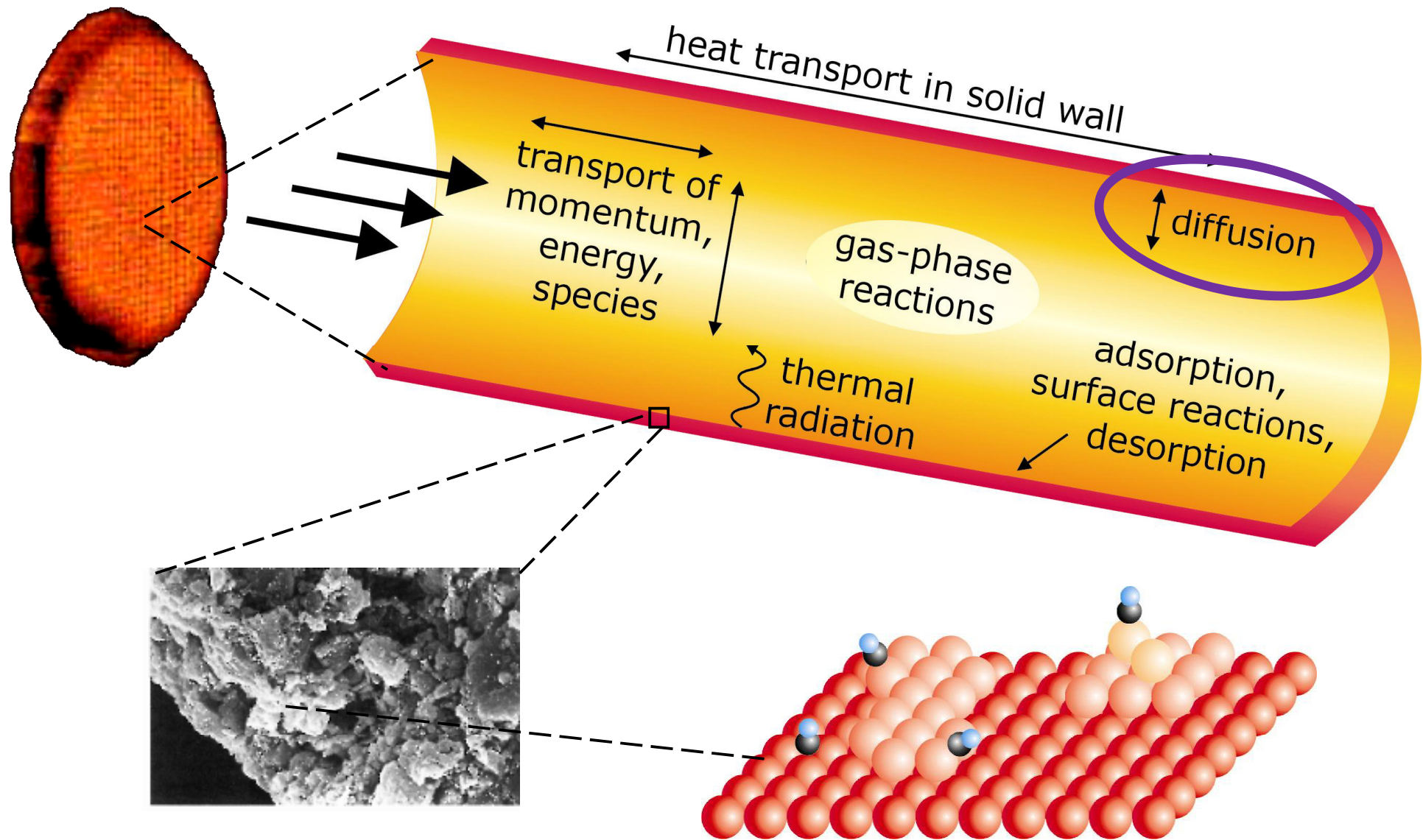
$$k_{f_k} = A_k T^{\beta_k} \exp\left(\frac{-E_{a_k}}{RT}\right) \prod_{i=1}^{N_g} \Theta_i^{\mu_{ik}} \exp\left(\frac{\varepsilon_{ik} \Theta_i}{RT}\right)$$

Beispiel: Oxidation von H_2 auf Pt

Deutschmann, Behrendt, Warnatz, Catal. Today **21** (1994) 461



Kopplung Reaktion-Strömung



Kopplung von heterogenen chemischen Reaktionen mit der Strömung

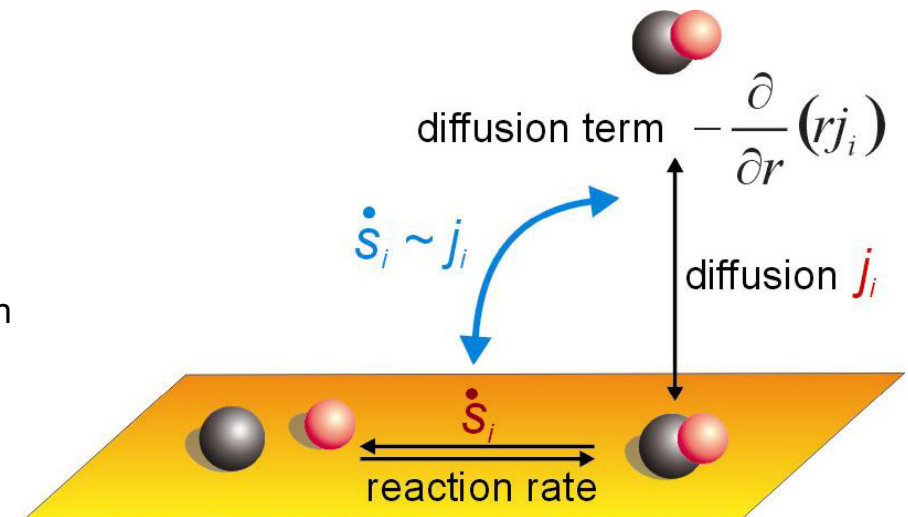
Die Kopplung der Prozesse an reaktiven Oberflächen mit der Strömung kann im stationären Zustand über Randbedingungen erfolgen:

$$j_{i_{\text{surf}}} = \eta_i F_{\text{cat/geo}} R_i^{\text{het}}$$

berücksichtigt Transportlimitierung im Washcoat (poröse Struktur, in der die aktive Komponente sitzt)

Verhältnis der katalytisch aktiven Oberfläche zur geometrischen Oberfläche des Kanals

Die Prozesse im Washcoat können auch durch gekoppelte Reaktions-Diffusionsgleichungen gelöst werden.



$$R_i^{\text{het}} = M_i \dot{s}_i \quad \dot{s}_i = \sum_{k=1}^{K_s} \nu_{ik} k_{f_k} \prod_{j=1}^{N_g+N_s} c_j^{\nu_{jk}}$$

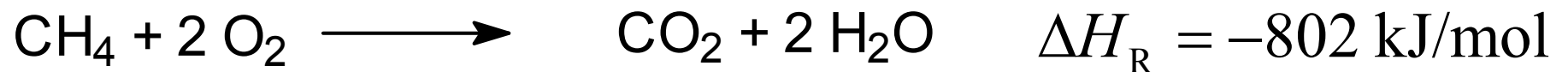
Tritt ein Nettomassenfluss an der Oberfläche auf (wie bei CVD- und Ablationsprozessen) oder beeinflussen instationäre Oberflächenprozesse die Strömung, so kann die Kopplung über an der Phasengrenze formulierte zeitabhängige Bilanzgleichungen erfolgen.

Deutschmann, Schmidt, Behrendt, Warnatz, Proc. Combust. Inst. **26** (1996) 1747

- Nutzung von kommerziellen CFD-Programmen ist im industriellen und (zunehmend) auch im akademischen Bereich weit verbreitet
- Codes basieren meist auf Finite Volumen oder Finite Elemente Verfahren
- Übersicht über einige kommerzielle CFD Codes
 - CFD-ACE+ (ESI Group) www.esi-group.com/products/Fluid-Dynamics/cfd-ace
 - CFX (ANSYS) www.ansys.com/products/cfx.asp
 - FIRE (AVL) www.avl.com
 - FLUENT (ANSYS) www.fluent.com
 - STAR-CD (CD-adapco) www.cd-adapco.com
 - COMSOL Multiphysics www.comsol.de (Umgebung für auf PFE führende Probleme)
 - PowerFLOW (Exa) www.exa.com/pages/pflow/pflow_main.html (Gitter-Boltzmann-Verf.)
- Frei verfügbare CFD Codes
 - OpenFOAM www.opencfd.co.uk/openfoam
 - Weitere frei verfügbare Codes siehe www.cfd-online.com (Internet-Forum für CFD)
- Pakete für reaktive Strömungen
 - CHEMKIN www.chemkin.com
 - DETCHEM www.detchem.com

- Einführung
 - Längenskalen und Transportphänomene
- Grundlagen
 - Kennzahlen
 - Modellierungskonzepte
 - Gleichungen
- Rechenprogramme
- Anwendungsbeispiele
 - Gasphasenprozesse
 - Flüssigphasenprozesse
 - Gas-Flüssig-Prozesse
- Zusammenfassung

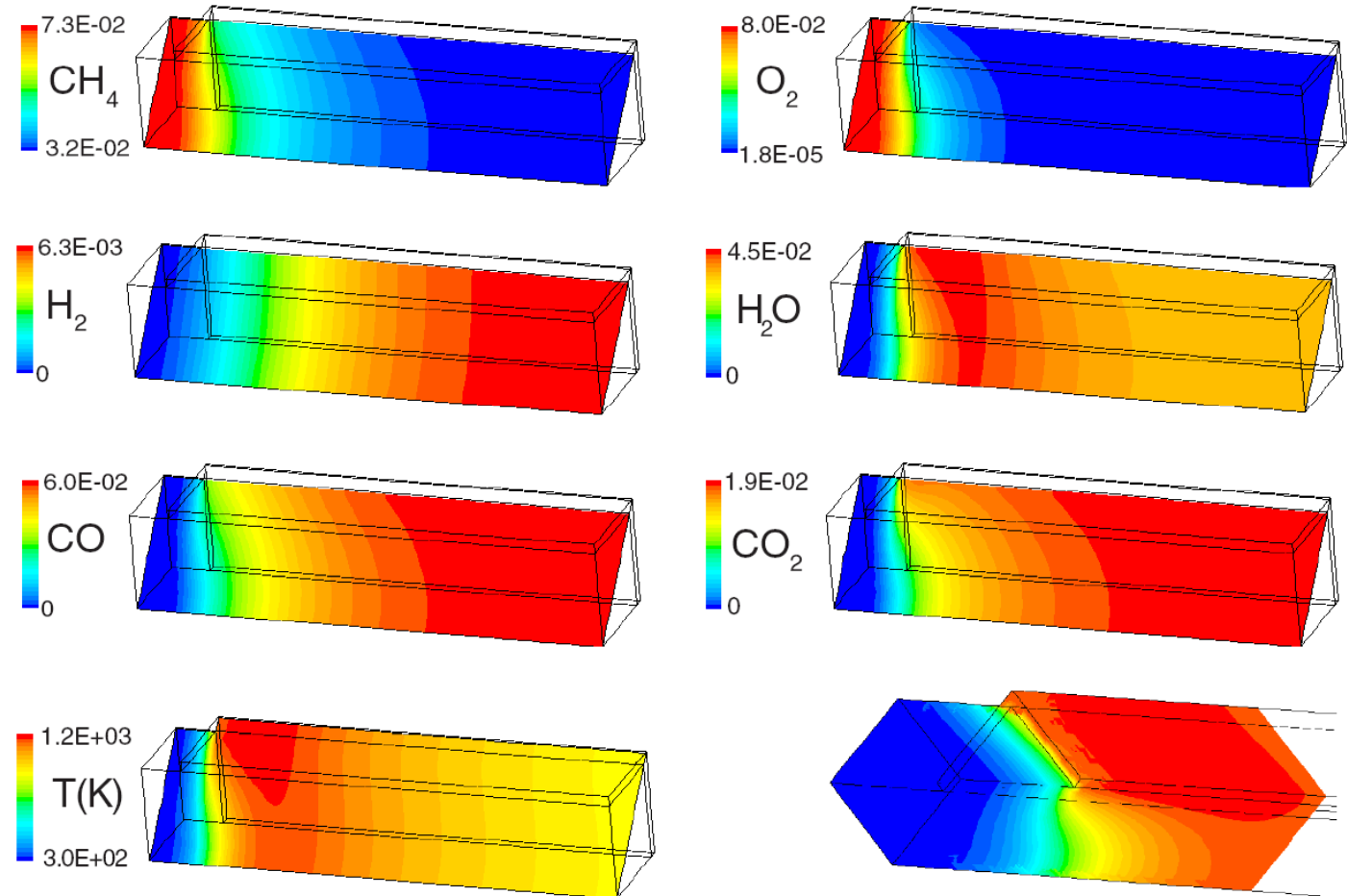
- Wabenkatalysator mit bis zu hunderten von Kanälen
- Einzelkanaldurchmesser 250 – 1000 μm
- Washcoat mit Rhodium beschichtet ($h = 10 - 100 \mu\text{m}$)
- Partialoxidation von Methan zu Synthesegas
 - Temperatur $\sim 1200 \text{ K}$
 - Verweilzeit $\sim 5 \text{ ms}$



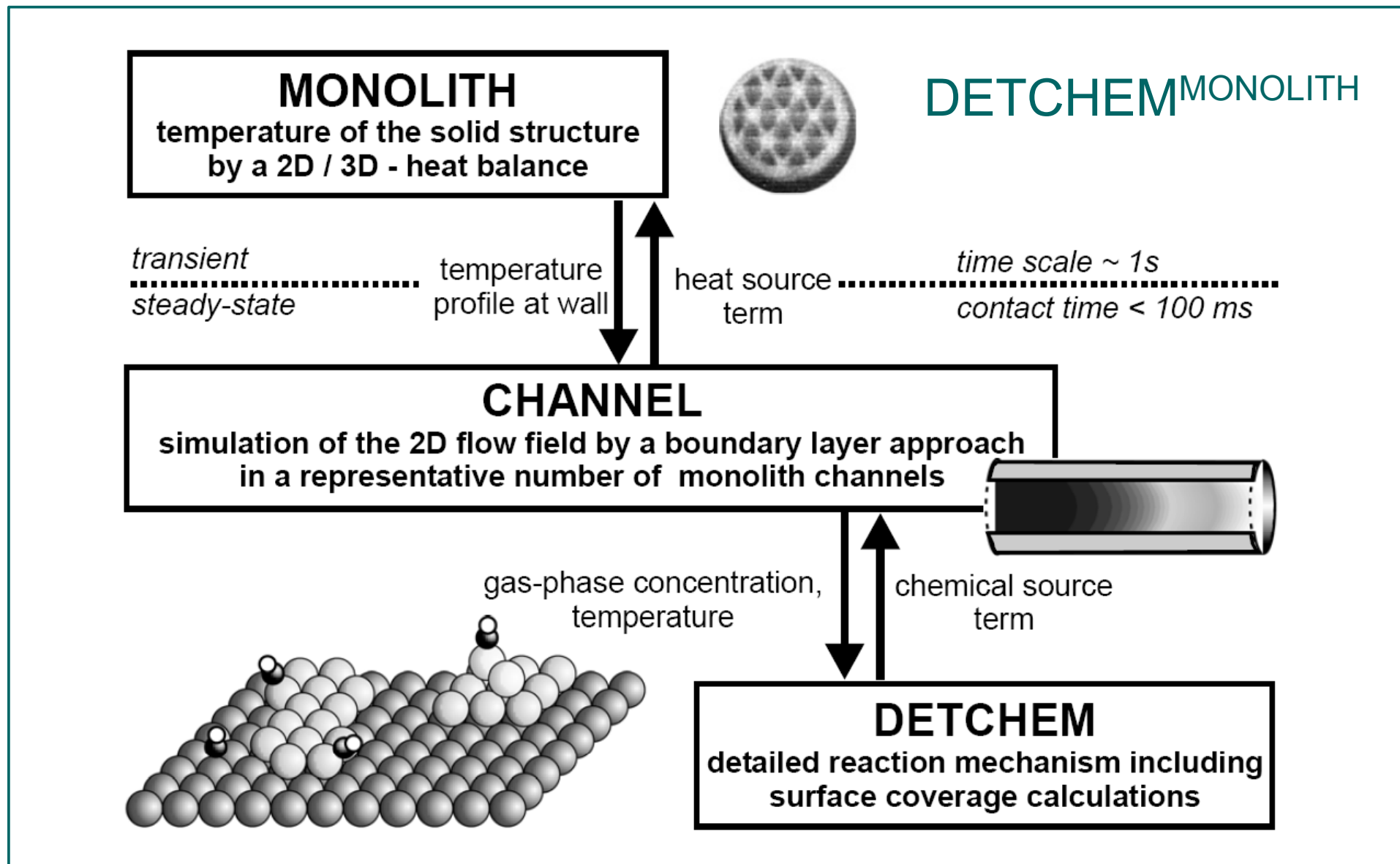
- Profile im Einzelkanal und über dem Monolith ?
- Instationäres Verhalten ?

Quadratischer Einzelkanal (1mm×1mm)

- CFD-Code FLUENT gekoppelt mit DETCHEM
- 3D Navier-Stokes-Gleichungen und Wärmetransport in der Gas-Phase
- 3D Wärmetransport in der Kanalwand
- Detaillierte Reaktionsmechanismen
- Sehr hoher Rechenzeitaufwand aufgrund der Steifheit des Systems



Deutschmann, Schwiedernoch, Maier, Chatterjee, Natural Gas Conversion VI, Studies in Surface Science and Catalysis 136, p. 251-258, Elsevier (2001)

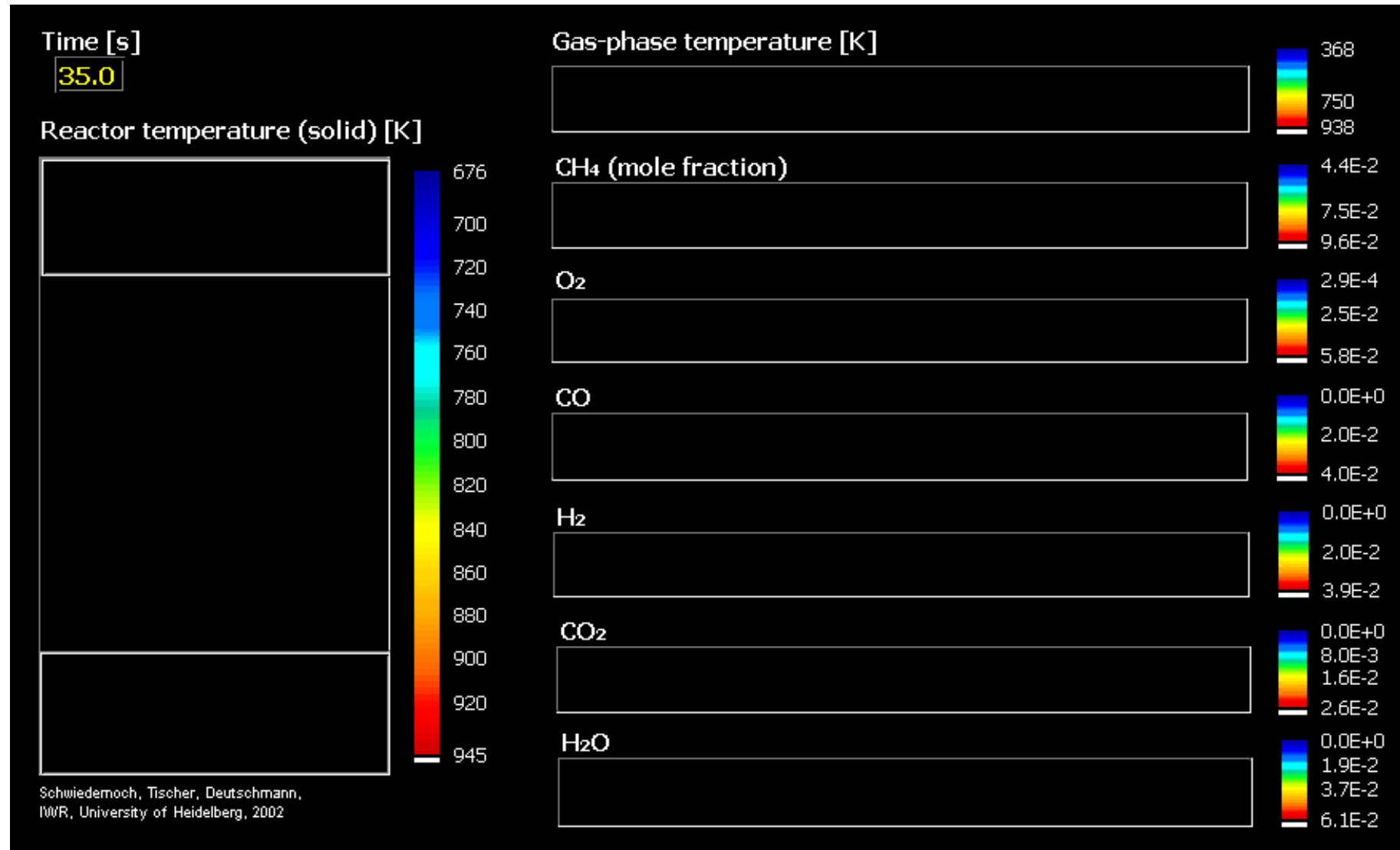


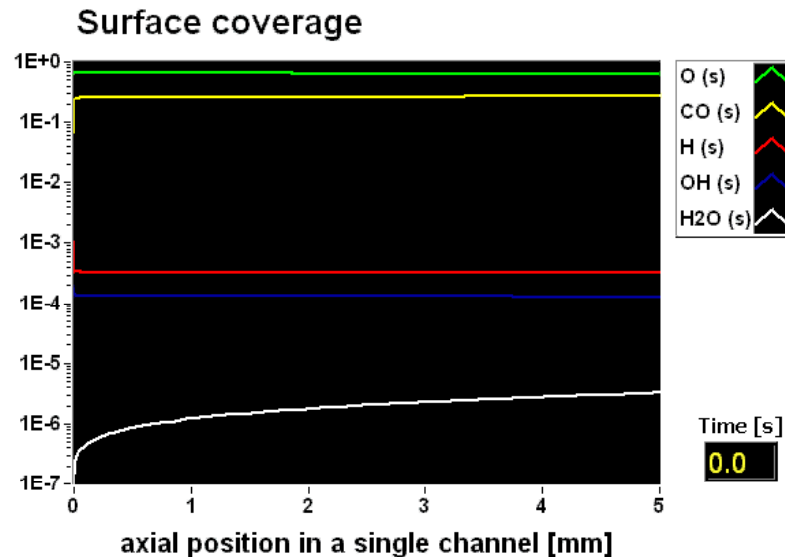
Schwiedernoch, Tischer, Correa, Deutschmann, Chem. Eng. Sci. **58** (2003) 633

Berechnung des Monolithen

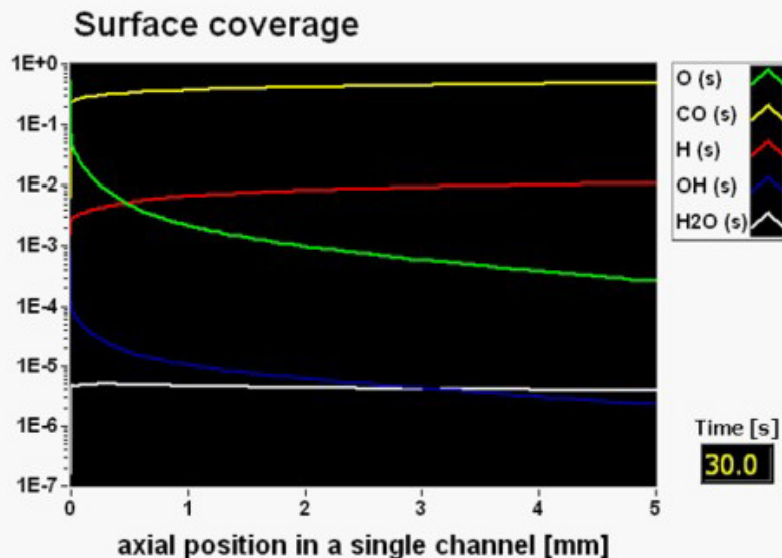
Monolith-Struktur

zentraler Einzelkanal





Schwiedernoch, Tischer, Deutschmann, MVR, University of Heidelberg, 2002



Schwiedernoch, Tischer, Deutschmann, MVR, University of Heidelberg, 2002

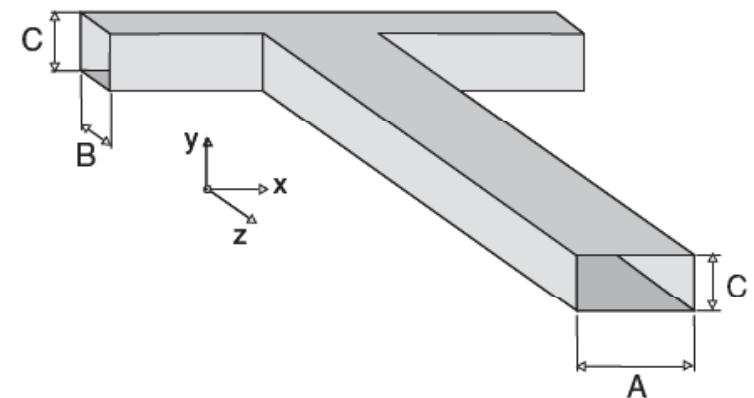
- Oberfläche ist vor der Zündung hauptsächlich mit Sauerstoff bedeckt
- Zunehmende Temperatur führt zur Sauerstoffdesorption und zunehmender Methanadsorption
- Einsetzende exotherme Reaktion führt zur Zündung
- Danach wird der Gesamtumsatz durch radialen Wärme- und Massetransport bestimmt

- Einführung
 - Längenskalen und Transportphänomene
- Grundlagen
 - Kennzahlen
 - Modellierungskonzepte
 - Gleichungen
- Rechenprogramme
- Anwendungsbeispiele
 - Gasphasenprozesse
 - Flüssigphasenprozesse
 - Gas-Flüssig-Prozesse
- Zusammenfassung

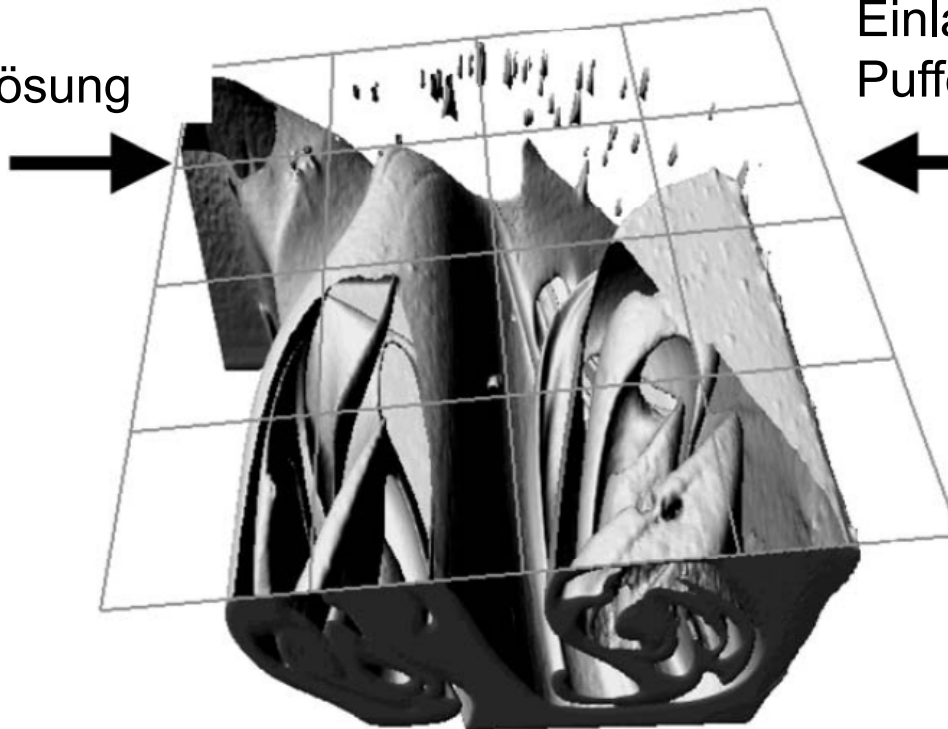
Flüssigphasenprozesse

Beispiel: Experimentelle Untersuchung der Vermischung in einem T-Mikromischer mit Laser-induzierter Fluoreszenz (LIF)

Hoffmann, Schlüter, Rübiger, Chem. Eng. Sci **61** (2006) 2968



Einlass 1:
Rhodamin B Lösung



Einlass 2:
Puffer-Lösung (pH=8,2)

Visualisierung des
drei-dimensionalen
Konzentrationsfeldes

A = 400 μm
B = 100 μm
C = 285 μm

FLUENT 6.1, Block-strukturiertes Gitter mit 9 Millionen Zellen

Bothe, Stemich, Warnecke, Chem. Eng. Sci. **61** (2006) 2950

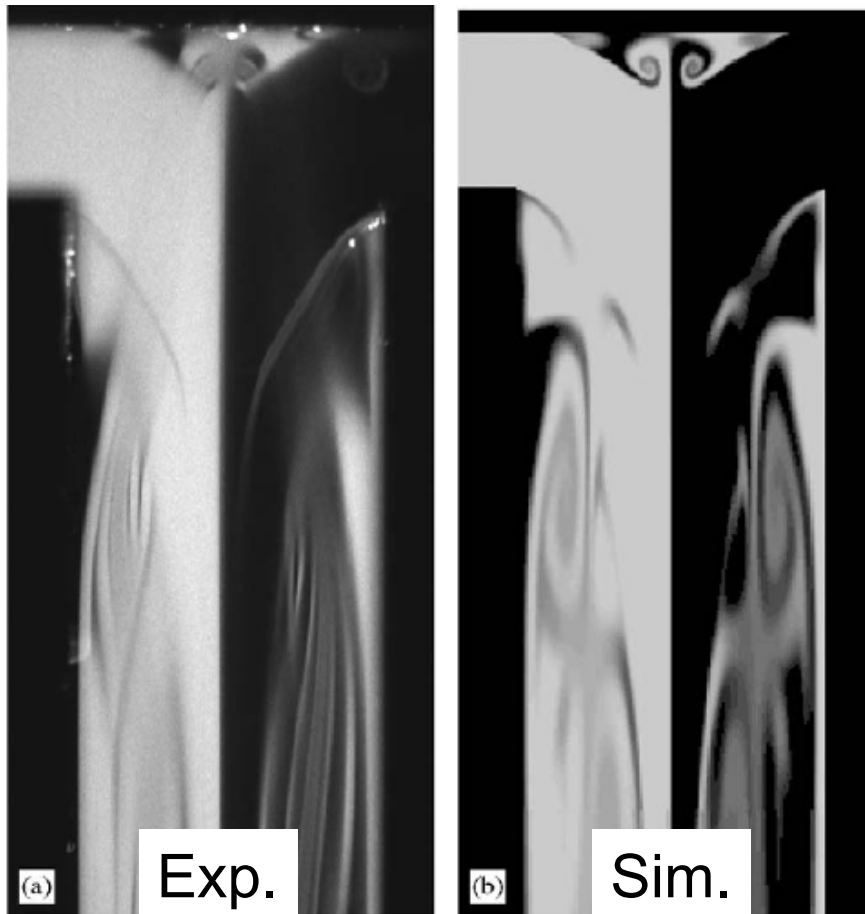


Fig. 9. Experimental (a) and simulated (b) tracer distribution on the middle horizontal section of the mixing channel for $Re = 186$.

$A = 200 \mu\text{m}$, $B = 100 \mu\text{m}$, $C = 100 \mu\text{m}$

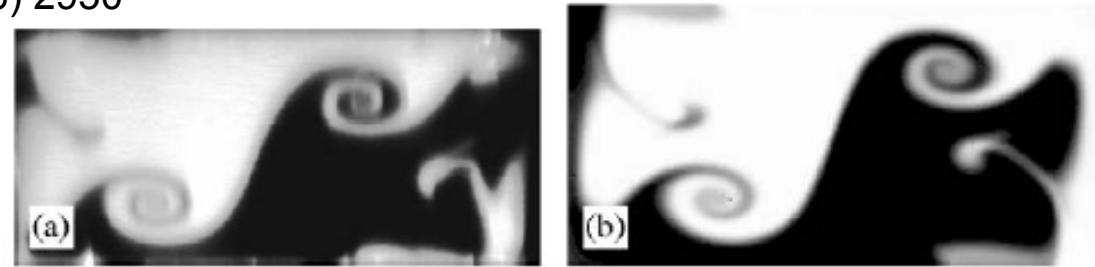


Fig. 10. Experimental (a) and simulated (b) tracer distribution on a cross section of the mixing channel $150 \mu\text{m}$ (resp. $50 \mu\text{m}$) behind its entrance.

- Der Diffusionskoeffizient in Flüssigkeiten ist um 3-4 Größenordnungen kleiner als in Gasen
- Sehr kleine Skalen im Konzentrationsfeld

$$Re = 186 \quad Sc = \nu / D_{\text{Tracer}} = 3600$$

$$Pe = Sc \cdot Re \approx 67000 \quad \frac{\lambda_c}{\lambda_u} = \frac{1}{\sqrt{Sc}}$$

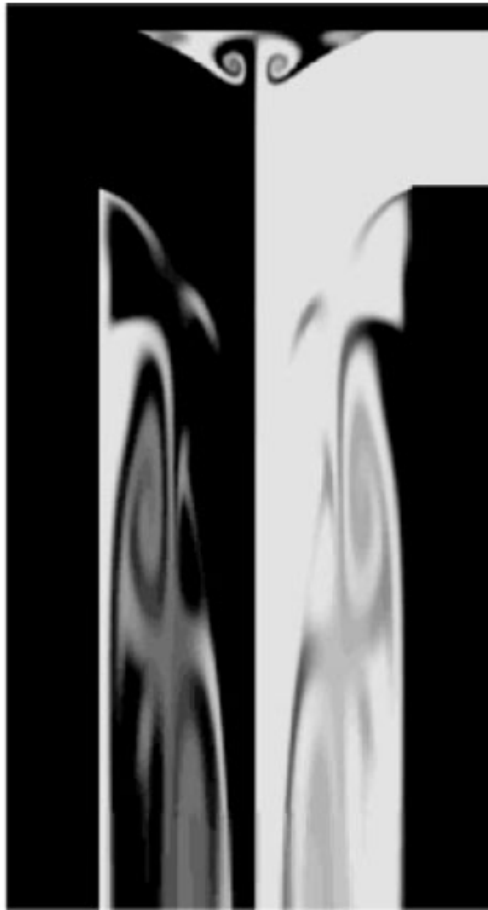
Simulationen für $Re = 0,01 - 1000$ siehe

Dreher, Kockmann, Woias, Heat. Transf. Eng. **30** (2009) 91

Feines Gitter

9 Million Zellen

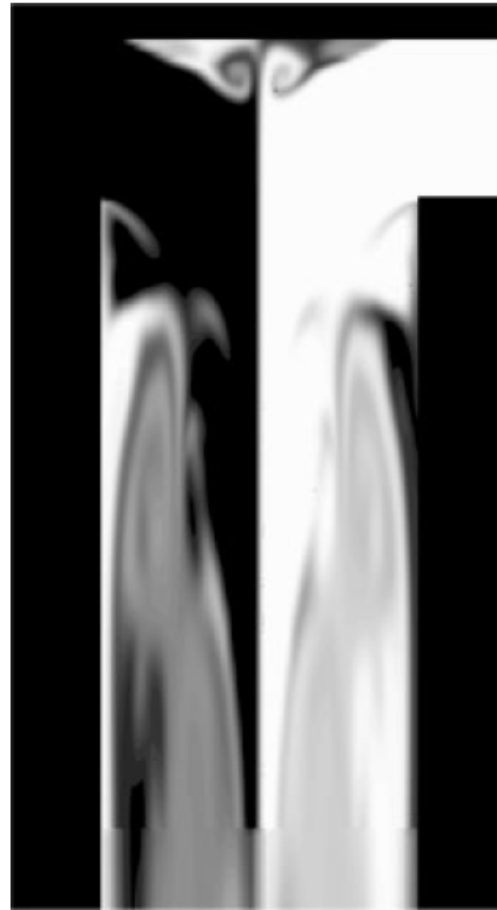
$$\Delta x = 1 \mu\text{m}$$



Grobes Gitter

1 Million Zellen

$$\Delta x = 2,5 \mu\text{m}$$



Bothe & Warnecke, Chem. Ing. Techn. **79** (2007) 1001

Numerische Diffusion

Beispielgleichung: $\frac{\partial \phi}{\partial t} + u_0 \frac{\partial \phi}{\partial x} = 0$

Diskretisierung:

$$\frac{\phi_i^{n+1} - \phi_i^n}{\Delta t} + u_0 \frac{\phi_{i+1}^n - \phi_i^n}{\Delta x} = 0$$

Taylor-Reihenentwicklung:

$$\phi_i^{n+1} = \phi_i^n + \Delta t \left. \frac{\partial \phi}{\partial t} \right|_{x=x_i}^{t=n\Delta t} + \frac{(\Delta t)^2}{2} \left. \frac{\partial^2 \phi}{\partial t^2} \right|_{x=x_i}^{t=n\Delta t} + \dots$$

$$\phi_{i+1}^n = \phi_i^n + \Delta x \left. \frac{\partial \phi}{\partial x} \right|_{x=x_i}^{t=n\Delta t} + \frac{(\Delta x)^2}{2} \left. \frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} \right|_{x=x_i}^{t=n\Delta t} + \dots$$

„Modifizierte Gleichung“:

$$\frac{\partial \phi}{\partial t} + u_0 \frac{\partial \phi}{\partial x} = \frac{\Delta t}{2} \frac{\partial^2 \phi}{\partial t^2} + \boxed{u_0 \frac{\Delta x}{2} \frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2}} + \dots$$

Diskretisierung führt auf Diffusionsterm!

- Einführung
 - Längenskalen und Transportphänomene
- Grundlagen
 - Kennzahlen
 - Modellierungskonzepte
 - Gleichungen
- Rechenprogramme
- Anwendungsbeispiele
 - Gasphasenprozesse
 - Flüssigphasenprozesse
 - Gas-Flüssig-Prozesse
- Zusammenfassung

- Grundgleichungen
 - Innerhalb jeder Phase wie für einphasige Strömung (mit den entsprechenden Stoffwerten der jeweiligen Phase)
- Transmissionsbedingungen an der Phasengrenzfläche

- Kinematische „Randbedingung“

$$\boxed{(\mathbf{v}_1 - \mathbf{v}_2) \cdot \hat{\mathbf{n}}_\Sigma = 0} \quad (\text{kein Phasenübergang})$$

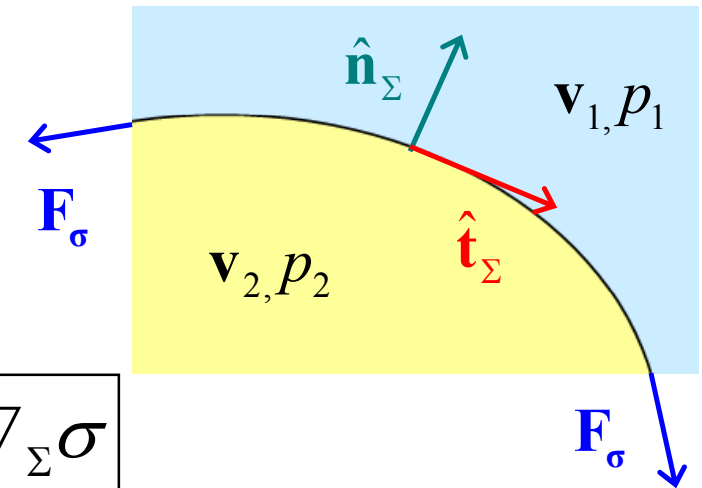
- Dynamische „Randbedingung“

$$\boxed{-(p_1 - p_2) \hat{\mathbf{n}}_\Sigma + (\mathbb{T}_1 - \mathbb{T}_2) \cdot \hat{\mathbf{n}}_\Sigma = 2H\sigma \hat{\mathbf{n}}_\Sigma + \nabla_\Sigma \sigma}$$

- Wärmetransport $\boxed{T_1 = T_2}$ $\boxed{(\lambda_1 \nabla T_1 - \lambda_2 \nabla T_2) \cdot \hat{\mathbf{n}}_\Sigma = 0}$

- Stofftransport $\boxed{c_1 = Hc_2}$ $\boxed{(D_1 \nabla c_1 - D_2 \nabla c_2) \cdot \hat{\mathbf{n}}_\Sigma = 0}$

H = Henry-Zahl (dimensionslos), für $H \neq 1$ ist Konzentration unstetig!



- Zwei nicht mischbare Phasen mit konstanter Dichte und Viskosität
- ϕ = Phasenindikatorfunktion (schaltet um zwischen den Phasen)
- $\rho(\phi)$, $\mu(\phi)$: stückweise konstant mit Sprung an Phasengrenzfläche
- Ein-Feld Impulsgleichung:

Oberflächenspannungsterm

$$\rho(\phi) \left(\frac{\partial \mathbf{v}}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{v} \mathbf{v} \right) = -\nabla p + \nabla \cdot \mu(\phi) \left[\nabla \mathbf{v} + (\nabla \mathbf{v})^T \right] + \rho(\phi) \mathbf{g} + \left(\sigma \kappa \hat{\mathbf{n}}_\Sigma + \nabla_\Sigma \sigma \right) \delta_\Sigma$$

$$\hat{\mathbf{n}}_\Sigma = \frac{\nabla \phi}{|\nabla \phi|}$$

Krümmung: $\kappa = \nabla \cdot \hat{\mathbf{n}}_\Sigma$

δ_Σ = Dirac - Distribution

für Phasengrenzfläche

- Kontinuitätsgleichung $\nabla \cdot \mathbf{v} = 0$

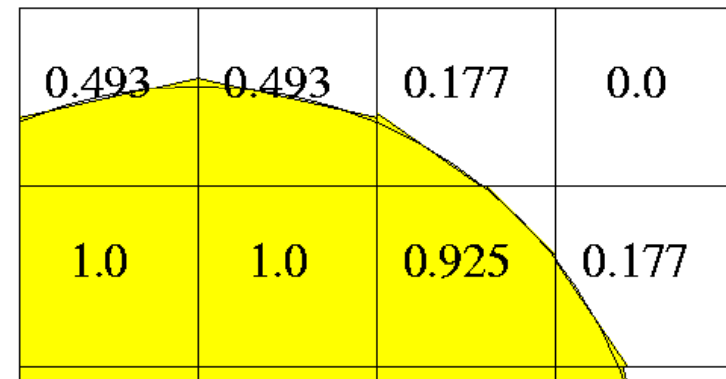
- Topologische Gleichung $\frac{\partial \phi}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla \phi = 0$

- Level-Set Methode
- Front-Verfolgungsmethode
- Volume-of-Fluid Methode

Beide Methoden sind derzeit nur in akademischen Codes verfügbar

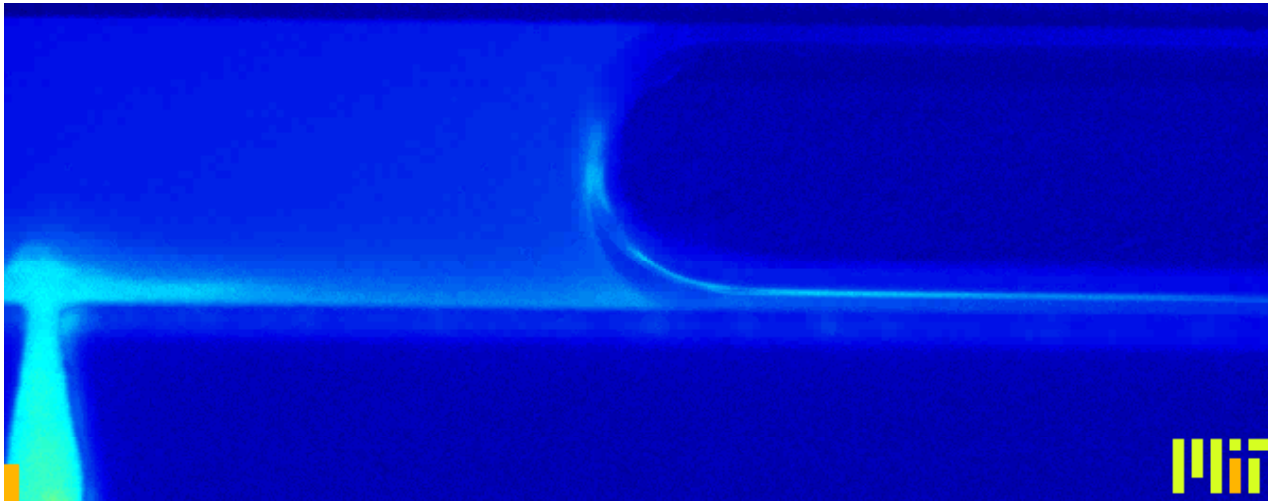
- Phasenindikatorfunktion:
Füllungsgrad der Gitterzelle

- nur Gas: $f = 0$, nur Flüssigkeit: $f = 1$,
- beide Phasen: $0 < f < 1$



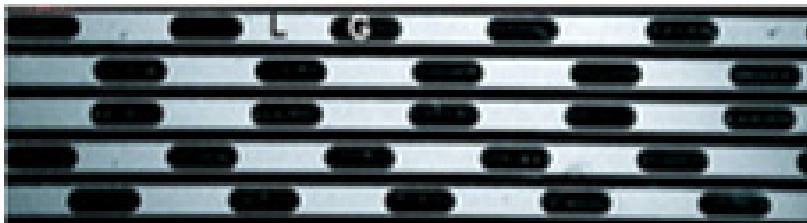
- Verfügbar in kommerziellen und Open Source CFD Codes
- Lösung der topologischen Gleichung
 - Differenzenverfahren → Numerische Diffusion → Verschmierung der Phasengrenze über mehrere Maschen → nicht empfohlen!
siehe Özkan, Wörner, Wenka, Soyhan, Int. J. Num. Meth. Fluids **55** (2007) 537
 - Rekonstruktion der Phasengrenzfläche
Approximation der Phasengrenzfläche als Ebene (PLIC)
Verfügbar in FLUENT → empfohlener kommerzieller Code für VOF-Anw.

- Problematik reagierender Strömungen
 - Rückvermischung ist oft unerwünscht
 - ideal: gute Quervermischung und Vermeidung axialer Mischung
- ⇒ Segmentierte Strömung (Slug-Strömung oder Taylor-Str.)



Kanalquerschnitt:
 $400\ \mu\text{m} \times 280\ \mu\text{m}$

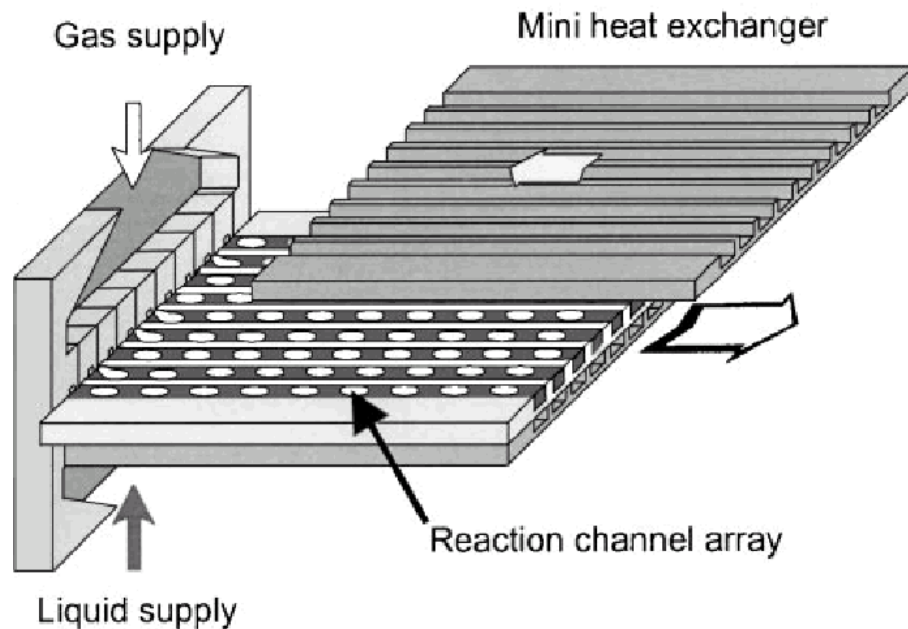
Film von Günther et al.
Langmuir **21** (2005) 1547



- Großes Verhältnis von Phasengrenzfläche zu Volumen
- Sehr effiziente Wärme- und Stoffübertragung

Mikro-Blasensäule

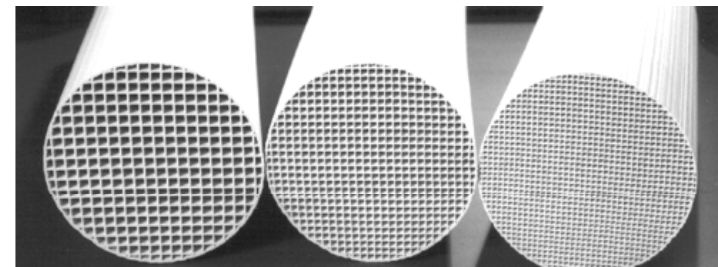
(Institut für Mikrotechnik Mainz, IMM)



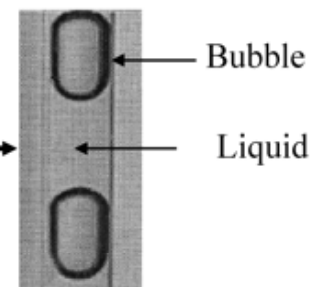
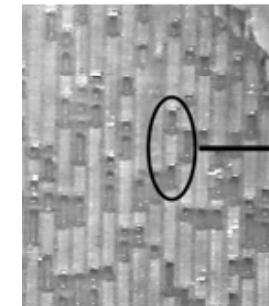
Kanäle: $300\mu\text{m} \times 100\mu\text{m}$, $50\mu\text{m} \times 50\mu\text{m}$

- Fluorierung von Aromaten
Jähnisch et al., J. Fluor. Chem. **105** (2000) 117

Monolith-Reaktor



Quadr.
Kanäle
1–5 mm



- Prod. von Wasserstoffperoxid
Edvinsson Albers et al., Cat. Today **69** (2001) 247
- Fischer-Tropsch-Synthese
Güttel et al., Ind. Eng. Chem. Res. **47** (2008) 6589

Problem: Gleichverteilung über die Kanäle

Taylor-Strömung im quadratischen Mini-Kanal

Nachrechnung von Exp. der TU Dresden mit FZK In-Haus Code (VOF-Meth.)

$$J_L = 0,017 \text{ m/s}$$

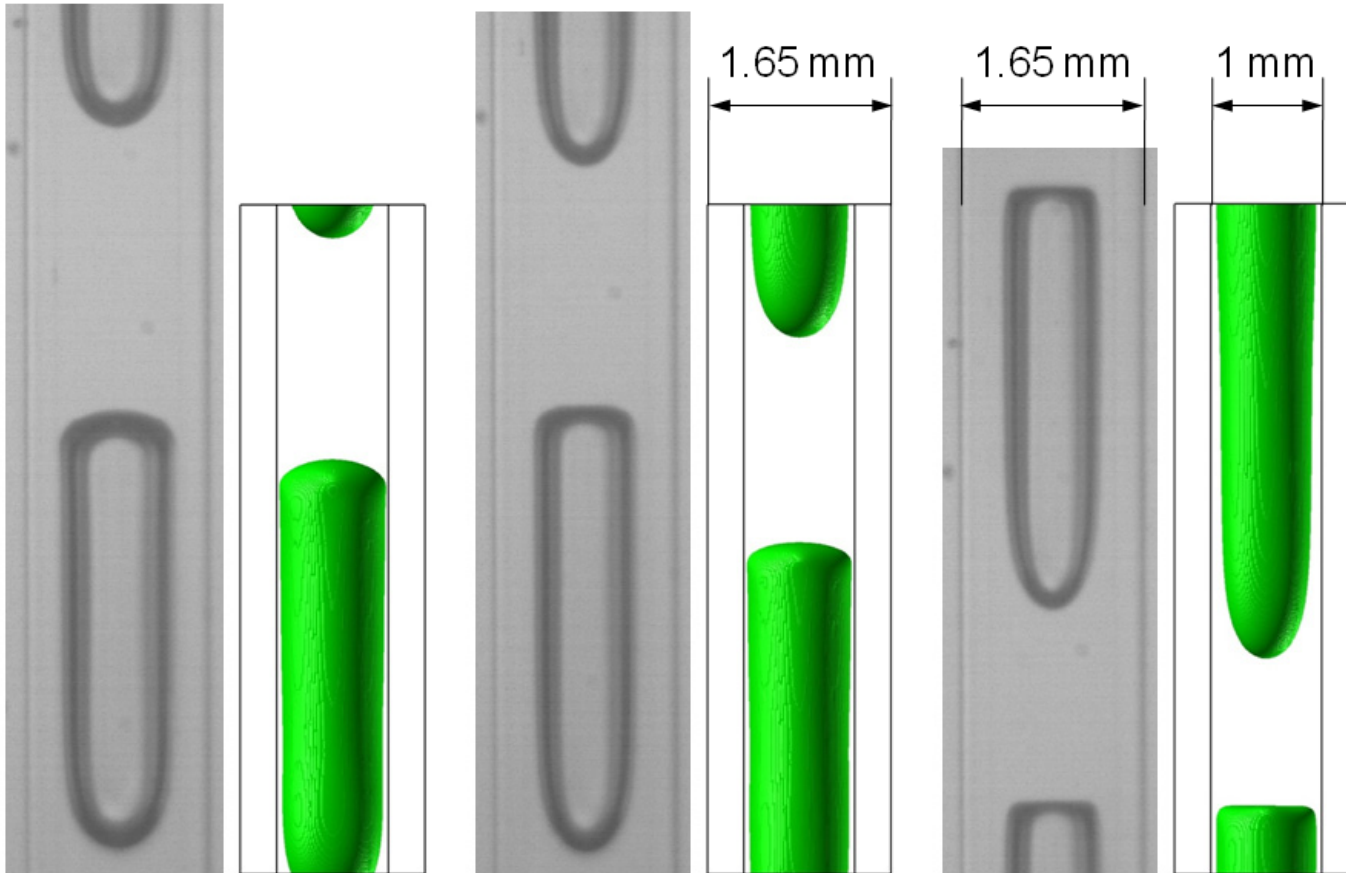
$$J_G = 0,05 \text{ m/s}$$

$$J_L = 0,05 \text{ m/s}$$

$$J_G = 0,1 \text{ m/s}$$

$$J_L = 0,1 \text{ m/s}$$

$$J_G = 0,2 \text{ m/s}$$



Experiment

Kanal: 1mm × 1mm

Abwärtsströmung

Druck: 20 bar

Flüssigkeit:

Squalan $C_{30}H_{62}$

Gas: N_2

Simulation

Gitter: $80 \times 480 \times 80$

Ausw.: Korrelation für
spezifische Grenzfläche

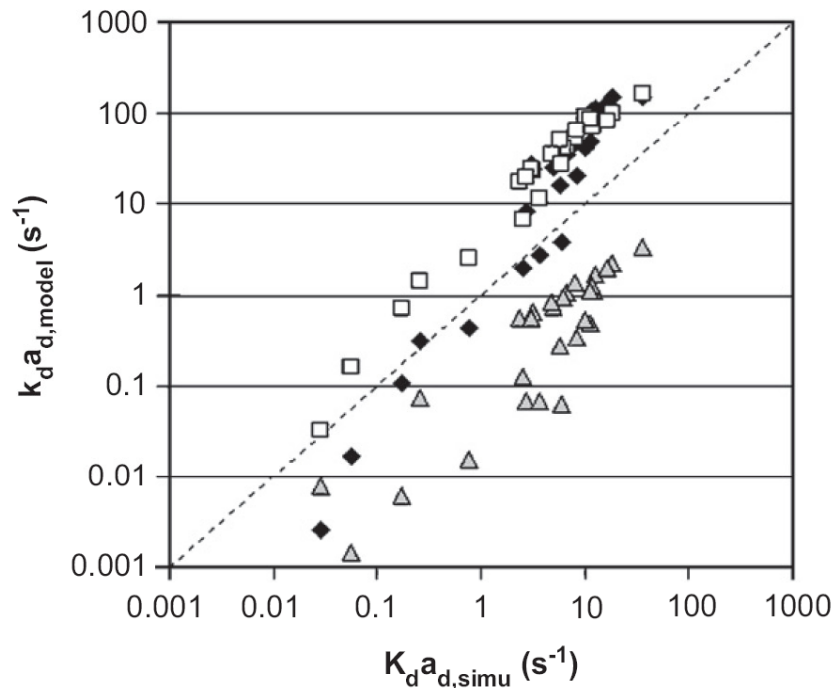
$$a_i = 2,9 \beta^{0,875} / D_h$$

$$\beta = J_G / (J_L + J_G)$$

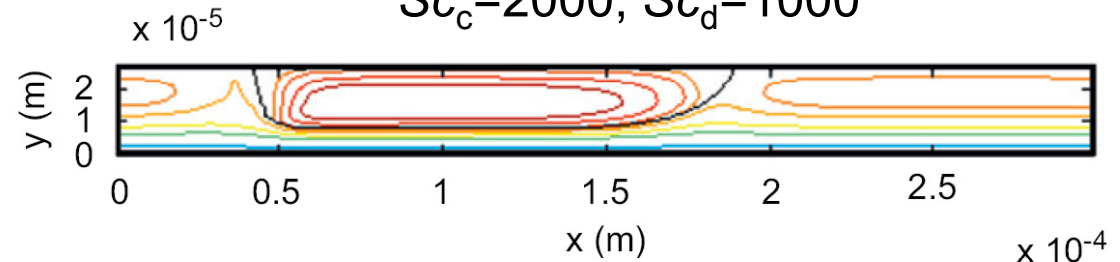
Keskin, Wörner, Soyhan, Bauer, Deutschmann, Lange, zur Veröffentlichung eingereicht bei AIChE J.

- Problematik

- Kleine Diffusionskoeffizienten in Flüssigkeiten ($D_L \sim 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$)
 - Sehr dünne Konzentrationsgrenzschichten auf der Flüssigkeitsseite der Phasengrenzfläche (bei Flüssig-Flüssig-Strömung auch im Tropfen)
- ⇒ Auf Gittern, die für die Hydrodynamik ausreichend fein sind kann die numerische Diffusion in gleicher Größenordnung wie D_L sein
Raimondi, Prat, Gourdon, Cognet, Chem. Eng. Sci. **63** (2008) 5522

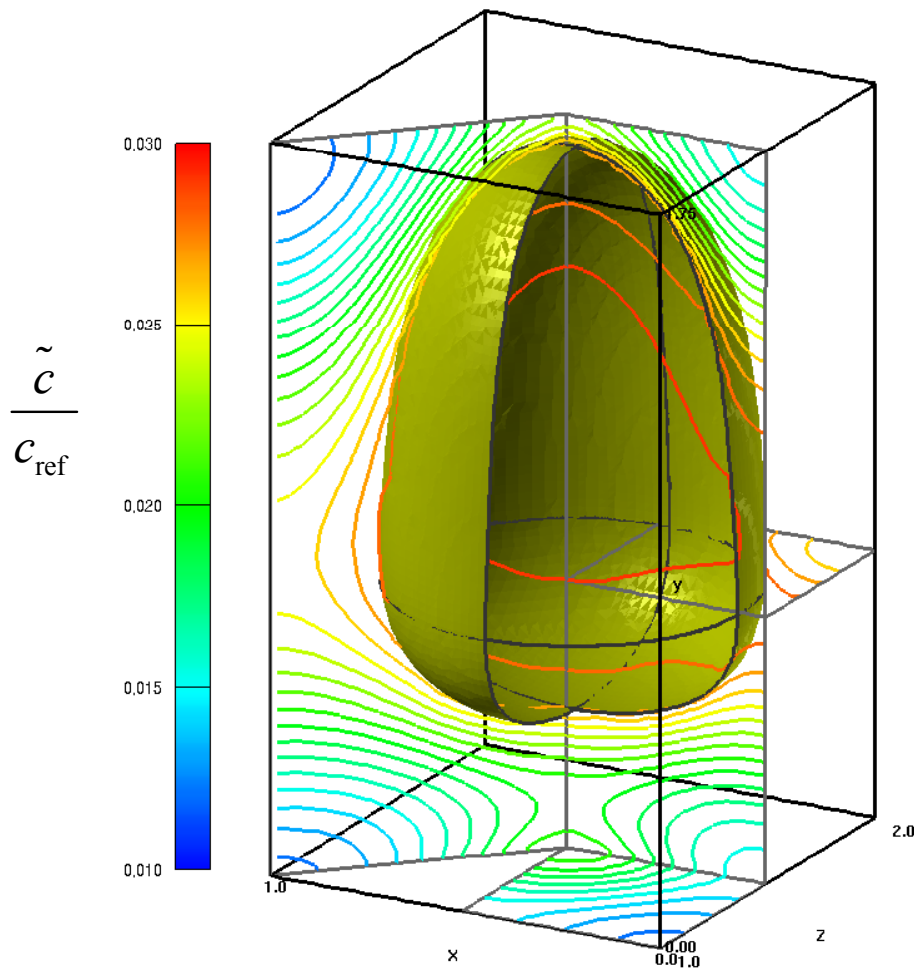


Flüssig-Flüssig Taylor-Str. (2D)
 $Sc_c = 2000, Sc_d = 1000$

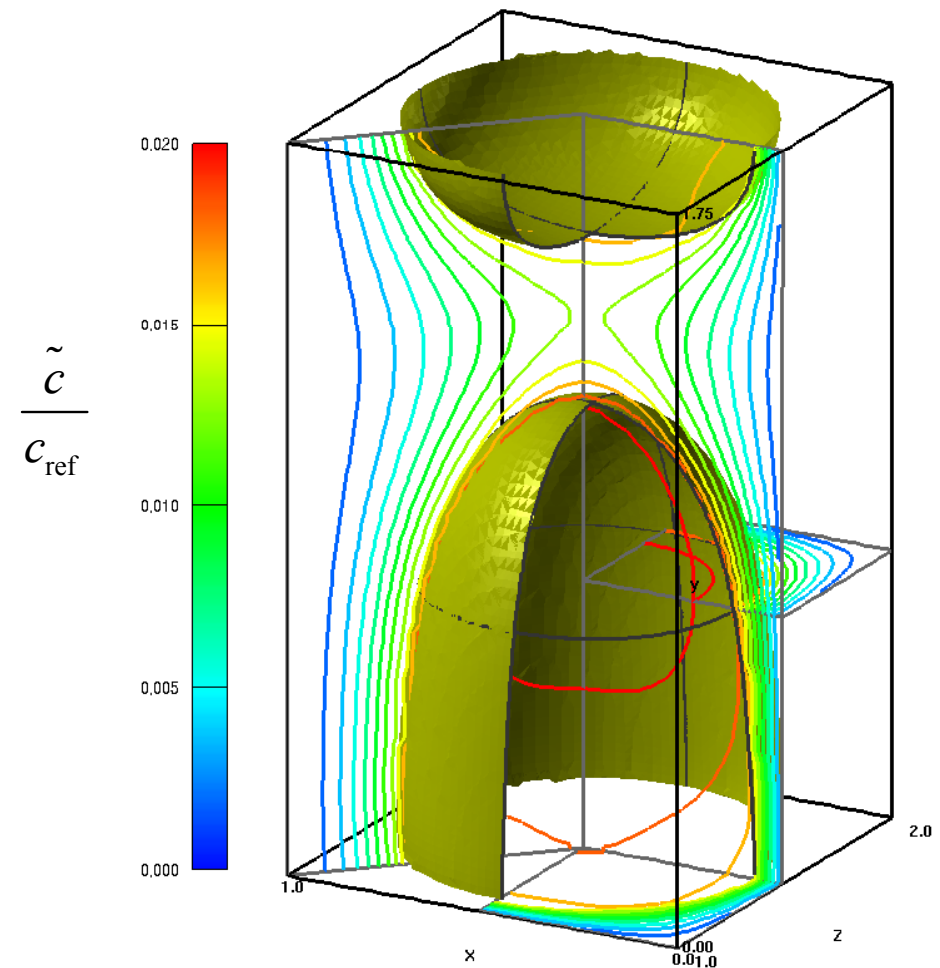


Qualitative Simulationen zum Stoffübergang (3D zeitabhängig; $Sc_L=0,8$; $H=0,03$)

Onea, Wörner, Cacuci, Chem. Eng. Sci. **64** (2009) 1416

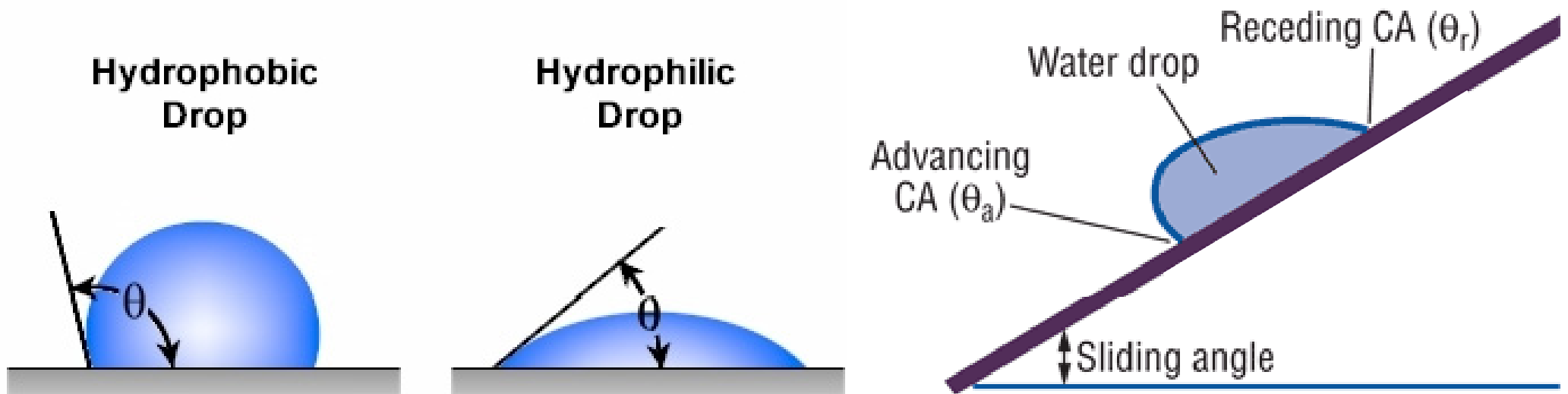


ohne chemische Reaktion



mit heterogener Reaktion 1.O.

- Bewegte Kontaktlinien (dynamischer Kontaktwinkel)
 - Nicht vereinbar mit Kontinuums-Mechanik (Haftbedingung)
⇒ Gitterverfeinerung führt nicht zu Gitterunabhängiger Lösung
 - Abhilfe: Einführung einer makroskopischen Slip-Länge in Kombination mit einer lokalen Volumenkraft an der Kontaktlinie
siehe Schönfeld & Hardt, Computers & Fluids **38** (2009) 757



- Oberflächenaktive Substanzen
 - Thermische und Konzentrationsgetriebene Marangoni-Effekte
- Koaleszenz-Vorgänge
 - Physik: Annäherung der Grenzflächen, abfließen des Flüssigkeitsfilms, aufreißen des Films, Koaleszenz
 - Häufig „Numerische Koaleszenz“
- Verdampfung / Kondensation
 - Mikrowärmeübertrager und kompakte Wärmeübertrager
 - Kühlung von elektronischen Komponenten / Klimaanlage
 - Berechnung von Phasenübergängen ist auf Basis von first-principle CFD Simulationen derzeit nicht möglich
 - Simulationen auf Basis des Euler-Euler-Modells möglich, aber Ergebnisse sind nur so gut wie die empirischen Modelle

Gitter-Boltzmann Methode

- Versch. Varianten, allen gemeinsam:
 - Berechnung einer stark vereinfachten Teilchenmikrodynamik
 - Propagation $\leftrightarrow$ Kollision
- Vorteile
 - geeignet für komplexe Geometrie
 - Berücksichtigung mikroskopischer Wechselwirkungen
 - Keine besondere Behandlung der Phasengrenzfläche
- Nachteile (Interface-Strömungen)
 - Viskosität und Oberflächenspannung nicht unabhängig voneinander einstellbar
 - Probleme bei kleinen Re (Stokes-Str.)
 - Probleme bei gleichen und bei großen Dichteverhältnissen

Review: Jia, McLaughlin, Kontomaris, Lattice Boltzmann simulations for flows with fluid-fluid interfaces, Asia-Pac. J. Chem. Eng. **3** (2008) 124

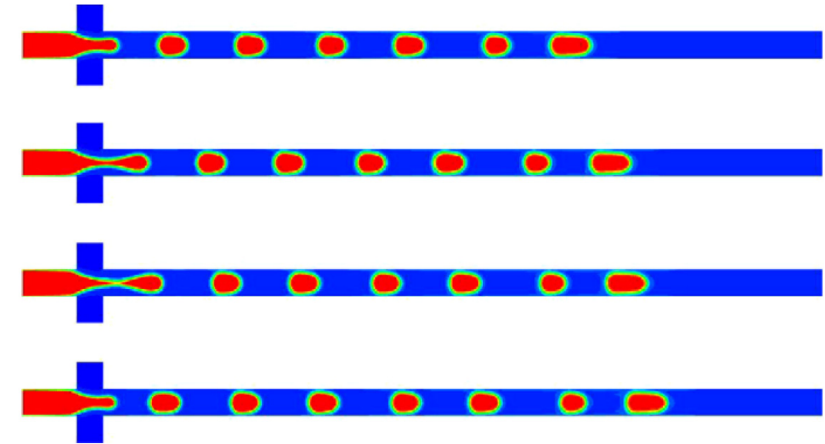


Fig. 8. Simulation results for $Ca = 0.04$, $Q_g:Q_l = 1:2$.

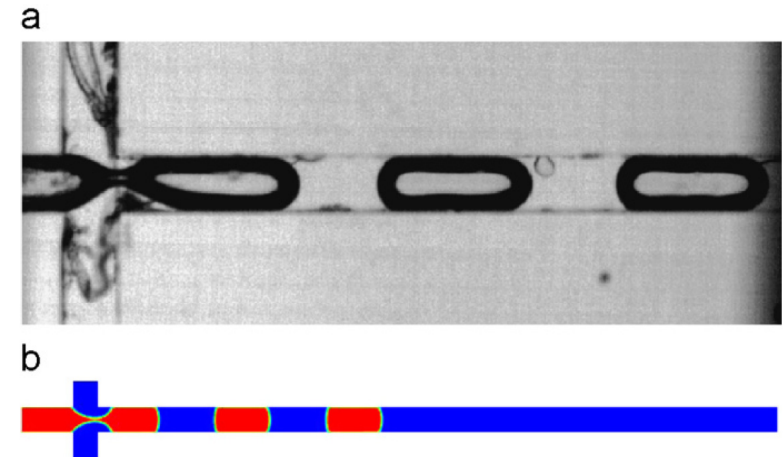


Fig. 9. (a) Experiment for air-silicon oil in $125\ \mu\text{m}$ channel: $Ca = 0.003$, $Q_g:Q_l = 1:1$. (b) Simulation result for $Ca = 0.003$, $Q_g:Q_l = 1:1$.

Yu, Hemminger, Fan, Chem. Eng. Sci. **62** (2007) 7172

- **Überlegungen zu Beginn**

- Kontinuumsmechanische (CFD) oder atomistische Simulationen (MD, LB)
- Phasen (gasförmig, flüssig, fest, poröse Strukturen)
- Laminare od. turbulente Strömung (DNS; LES; RANS, z. B. $k-\varepsilon$, Wandgesetze)
- Chemische Reaktionen, in welchen Phasen, Kinetik-Modell (element. MK, MF, global)
- Stoffwerte, Modelle und Parameter für Transportkoeffizienten
- Berechnungsgitter (strukturiert $\leftrightarrow$ unstrukturiert, Adaptivität)
- Orts- und Zeitauflösung, stationäre $\leftrightarrow$ transiente Berechnung
- Spezifizierung aller Anfangs- und Randbedingungen
- Diskretisierungsverfahren (FD, FV, FE), welcher Code

- **Bewertung der Ergebnisse**

- Kommerzielle CFD-Codes sind in der Regel sehr robust in dem Sinn, dass der Löser auch bei schwierigen Problemen konvergiert, und ein Ergebnis liefert
- Das Ergebnis sollte als mögl. Approximation der Lösung und nicht als die Lösung selbst angesehen werden, da stets Modell-, Diskretisierungs- und Rechenfehler vorliegen
- Das Ergebnis hinsichtlich seiner Validität zu prüfen, ist die Aufgabe des Anwenders ($\rightarrow$ Gitterstudie, Vergleich mit Experimenten)
- ERCOFTAC „Best Practice Guidelines“ (einphasige Strömungen, speziell Turbulenz)

- Valdierte Simulationsmethoden ...
 - erlauben die komplexen Wechselwirkungen zwischen Fluidodynamik, Wärmetransport, Stofftransport und chemischen Reaktionen detailliert zu untersuchen
 - haben das Potential für zuverlässige Vorhersagen der Vorgänge in Apparaten der Mikroverfahrenstechnik für deren Auslegung und Optimierung
- Status von CFD-Simulationen
 - die Berechnungsqualität von einphasigen laminaren Strömungsvorgängen mit Wärme-/Stofftransport und chemischen Reaktionen ist hinreichend gut (Stofftransportvorgänge in Flüssigkeiten erfordern sehr feine Gitter)
 - Problematisch: Zweiphasenströmungen mit Stoffübergang oder Phasenübergang
 - Falls first-principle Simulation nicht möglich, dann Anwendung von Modellen auf Mittelungsbasis (z.B. statistische Turbulenzmodelle, Euler-Euler Modell)
 - Problematisch: für makroskopische Skalen entwickelte Modelle sind in der Mikroverfahrenstechnik nur bedingt anwendbar → Bedarf an Modell-Entwicklung (speziell für Phasen- und Stoffübergang in zweiphasigen Strömungen)
- Die Prüfung und Sicherstellung der Relevanz der Ergebnisse einer CFD-Simulation ist Aufgabe des Anwenders

- V. Hessel, S. Hardt, H. Löwe
Chemical Micro Process Engineering – Fundamentals, Modelling and Reactions
Wiley-VCH, 2004
- G. Karniadakis, A. Beskok, N. Aluru
Microflows and Nanoflows: Fundamentals and Simulation
Springer, 2005
- N. Kockmann
Transport Phenomena in Micro Process Engineering (Heat and Mass Transfer)
Springer, 2007
- T.M. Squires, S.R. Quake
Microfluidics: Fluid physics at the nanoliter scale
Reviews of Modern Physics **77** (2005) 977
- J. Warnatz, U. Maas, R.W. Dibble
Combustion: Physical and Chemical Fundamentals, Modeling and Simulation, Experiments, Pollutant Formation
Springer, 2005