

Computergestützte Analyse des reaktiven Strömungsmischens in T-Mikroreaktoren

Von der Fakultät für Mathematik, Informatik und Naturwissenschaften der
RWTH Aachen University zur Erlangung des akademischen Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften genehmigte Dissertation

vorgelegt von

Master of Science

Alexander Lojewski

aus Rheda-Wiedenbrück, Kreis Gütersloh, NRW

Berichter: Universitätsprofessor Dr. Dieter Bothe
 Universitätsprofessor Dr.-Ing. Wolfgang Marquardt
 Universitätsprofessor Dr. Joachim Schöberl

Tag der mündlichen Prüfung: 13.04.2010

Diese Dissertation ist auf den Internetseiten der Hochschulbibliothek online verfügbar.

Ich erkläre eidesstattlich, dass ich die Dissertation selbstständig verfasst und alle in Anspruch genommenen Hilfen in der Dissertation angegeben habe.

Langenberg, den 13. Juni 2010

Hinweis:

In dieser Arbeit wird Bezug genommen auf das CFD-Simulationsprogramm FLUENT®. Dieses Programm ist eine geschützte Marke der Ansys® Inc. Der Verzicht auf eine Wiederholung der bestehenden Schutzrechte im Zuge dieser Arbeit bedeutet nicht, dass die Schutzrechte nicht (mehr) bestehen.

Die vorliegende Dissertation mit dem Titel

**Computergestützte Analyse des reaktiven Strömungsmischens
in T-Mikroreaktoren**

entstand am Center for Computational Engineering Science, Lehrstuhl für Mathematik, RWTH Aachen University, Prof. Dr. Dieter Bothe.

Die Dissertation wurde durch Herrn Prof. Dr. Bothe im Zeitraum von Dezember 2006 bis Juni 2009 in Kooperation mit Herrn Prof. Dr.-Ing. Hans-Joachim Warnecke, Institut für Technische Chemie und Chemische Verfahrenstechnik, Universität Paderborn, betreut. Ich danke beiden Professoren für ihre fachliche Betreuung und persönliche Unterstützung bei der Anfertigung dieser Dissertation.

Herrn Prof. Dr.-Ing. Wolfgang Marquardt, Aachener Verfahrenstechnik – Prozesstechnik, RWTH Aachen University, und Herrn Prof. Joachim Schöberl, Institut für Analysis und Scientific Computing, Technische Universität Wien, danke ich für ihre wertvollen Hinweise und die Übernahme des Koreferats.

Herrn Prof. Dr. Michael Schlüter und Herrn Dipl.-Ing. Marko Hoffmann vom Institut für Mehrphasenströmungen der Technischen Universität Hamburg-Harburg, danke ich für die gute Zusammenarbeit innerhalb des DFG-Schwerpunktprogramms 1141.

Allen Mitarbeitern des Lehrstuhls danke ich für die freundliche Atmosphäre und die Hilfen, die zum Gelingen dieser Arbeit beitrugen.

Einen besonderen Dank gilt meinen ehemaligen Kommilitonen Dr. Janna Börner, Tobias Maxisch und Oliver Seck für ihre Freundschaft, Unterstützung und Diskussionsbereitschaft trotz der räumlichen Entfernung.

Meiner Familie möchte ich besonders für den Rückhalt und die langjährige Unterstützung während meines Studiums und meiner Promotion danken.

Langenberg, den 13. Juni 2010

Inhaltsverzeichnis

1. Einführung und Zielsetzung	14
2. Mikroreaktoren als kontinuierliche Strömungsreaktoren	16
2.1 Eigenschaften von Mikroreaktoren – Vor- und Nachteile	16
2.2 Anwendungskriterien und –beispiele	17
3. Stand des Wissens	19
3.1 Reaktives Strömungsmischen in einem T-Mikroreaktor	19
3.2 Numerische Strömungssimulationen der Mischzone	21
3.2.1 Hydrodynamik	23
3.2.2 Transport eines Spurstoffes	24
3.2.3 Druckverlust und Energiedissipation	25
3.2.4 Verweilzeitverhalten	26
3.3 Abgrenzung der vorangegangenen Arbeiten zu den eigenen Arbeiten	27
4. Numerische Simulation des reaktiven Strömungsmischens	28
4.1 Kontinuumsmechanische Grundgleichungen	28
4.2 Numerisches Lösungsverfahren	30
4.2.1 Örtliche Diskretisierung – Finite-Volumen-Methode	31
4.2.2 Zeitdiskretisierung – Euler-Verfahren	33
4.3 Löser in FLUENT	35
4.4 Lösen der Navier-Stokes-Gleichungen	35
4.5 Lösen der Speziesgleichungen	37
4.5.1 Lösung der Speziesgleichungen durch FLUENT-eigene Routinen	37
4.5.2 Berechnung der Speziesverteilung durch Lösen skalarer Transportgleichungen	38
4.5.3 Implementierung der chemischen Reaktion	38
5. Modell zur numerischen Simulation des reaktiven Strömungsmischens über den gesamten Mikrokanal	42
5.1 Herleitung der parabolisierten Speziesgleichung	44
5.2 Einbau der parabolisierten Speziesgleichung in die Lösungsroutinen von FLUENT	46
5.2.1 Berechnung des Geschwindigkeitsvektors für die Lösung der parabolisierten Speziesgleichung	47
5.2.2 Übergabe des diffusiven Terms der parabolisierten Speziesgleichung an den Löser	55
5.2.3 Einbau des reaktiven Terms der parabolisierten Speziesgleichung	55
5.2.4 Einbau der Korrekturterme der parabolisierten Speziesgleichung	56
5.2.5 Auslesen eines 3-D-Konzentrationsfelds zur Initialisierung der Lösung der parabolisierten Speziesgleichung	57
5.3 Implizite versus explizite Lösung der parabolisierten Speziesgleichung	59
5.4 Kombination von 3-D- und 2-D-Simulationsrechnungen zur Analyse des reaktiven Strömungsmischens im gesamten T-Mikrokanal	60
5.4.1 Streng laminare Strömung ($Re < 40$)	60
5.4.2 Vortex- und Engulfment-Flow ($Re \geq 40$)	61
6. Verifikation des axialen Evolutionsmodells	63
6.1 Untersuchung der Gitterinvarianz	63
6.2 Methodvalidierung	69
6.3 Beurteilung der Güte der Geschwindigkeitsfeldinterpolation und –extrapolation	73
6.4 Beurteilung der 3-D-2-D-Konzentrationsfeldübertragung	76
6.5 Ergebnisvergleich für unterschiedliche zeitliche Diskretisierungen	77
7. Quasi-instantane Reaktionssysteme	79
7.1 Reaktion der Edukte	80
7.2 Reaktion der Produkte	81
7.3 Besonderheiten bei der Implementierung quasi-instanter Reaktionen in das axiale Evolutionsmodell	84

8. Mischen und das Umsatzverhalten chemischer Reaktionen	85
8.1 Auswahlkriterien für Reaktionssysteme zur qualitativen Beurteilung des Strömungsmischens in T-Mikroreaktoren	86
8.1.1 Reaktionsordnung	86
8.1.2 Kinetik vs. Thermodynamik	86
8.1.3 Einfluss der Mehrskaligkeit des reaktiven Strömungsmischens	87
8.1.4 Aussagekraft einfacher Reaktionen für die Mischgütebeurteilung	88
8.1.5 Aussagekraft konkurrierender Parallel- und Folgereaktionen für die Mischgütebeurteilung	88
8.2 Beispielsysteme	88
8.2.1 Villiermaux-Dushman-Reaktion	88
8.2.2 Parallelreaktionssysteme fluoreszierender Farbstoffkomplexe	90
9. Maße und Kennzahlen zur Beurteilung des reaktiven Strömungsmischens	91
9.1 Charakterisierung der Mischgüte	91
9.1.1 Intensität des Mischens	91
9.1.2 Totalvariation des Konzentrationsfelds	92
9.1.3 Analyse des Druckverlustes	93
9.1.4 Spezifische Energiedissipation in Querrichtung	93
9.2 Integrale Leistungskennzahlen und –größen	94
9.3 Differentielle Selektivität	96
9.3.1 Beispiel – konkurrierende Parallelreaktion	96
9.3.2 Beispiel – konsekutive Parallelreaktion	97
9.4 Zeitskalen	97
9.4.1 Makromischzeit	98
9.4.2 Mikromischzeit	98
9.4.3 Reaktionszeit	99
10. Analyse und Bewertung des reaktiven Strömungsmischens irreversibler Reaktionen	101
10.1 Systeme irreversibler Reaktionen 2. Ordnung	101
10.1.1 Variation der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten	101
10.1.2 Variation der Reynolds-Zahl	109
10.1.3 Skalierungseffekte	111
10.1.4 Variation der Anfangskonzentration	117
10.2 Systeme konkurrierender Parallelreaktionen 2. Ordnung	118
10.2.1 Variation der Reynolds-Zahl	120
10.2.2 Variation der Diffusionskoeffizienten	127
10.2.3 Variation des Verhältnisses der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten	131
11. Auswirkungen axialer Dispersion auf homogen vermischte Reaktionslösungen im Mikrokanal	133
11.1 Reaktionssystem und numerische Simulationen	133
11.2 Variation der Diffusionskoeffizienten	134
11.3 Variation der Anfangskonzentrationen	136
11.4 Variation der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten	137
11.5 Variation der Reynolds-Zahl	138
12. Vergleich numerische Simulation – Experiment	140
12.1 Experimentelle Durchführung und numerische Simulation	140
12.2 Qualitativer und quantitativer Vergleich zwischen Experiment und Simulation	145
13. Zusammenfassung und Ausblick	154

Literaturverzeichnis

Anhang

- AI Herleitung des Geschwindigkeitsprofils einer voll entwickelten, laminaren Kanalströmung
- AII Umwandlung der Rechenpunktkoordinaten in Identifikationsnummern
- AIII Übersicht der Einstellungen des Löfers FLUENT 6.2/6.3

Abkürzungen

AMG	Algebraische Multigrid-Methode
CFL-Zahl	Courant-Friedrich-LewyZahl
CSTR	Continuous-Stirred Tank Reactor
DNS	Direkte Numerische Simulation
FVM	Finite-Volumen-Methode
KV	Kontrollvolumen
PFR	Plug Flow Reactor
RZA	Raumzeitausbeute
UDF	User-Defined Function
S-ID	Schichtidentifikationsnummer
CFD	Computational-Fluid-Dynamics
div	Divergenz

Symbolverzeichnis

Lateinische Symbole

a	Koeffizient
A	Fläche/Flächeninhalt
A	chemische Spezies
ac	Index der aktuell betrachteten Zelle
A_{cell}	Fläche (2-D-Gitter) / Querschnittsfläche (3-D-Gitter) einer Zelle
$A_{\text{cell,ges}}$	Gesamtfläche (2-D-Gitter) / Gesamtquerschnittsfläche (3-D-Gitter) der in eine Auswertung einbezogenen Zellen senkrecht zur axialen Hauptströmungsrichtung
A_f	Flächeninhalt (3-D-Gitter) bzw. Seitenlänge (2-D-Gitter) der Seite einer Rechenzelle
ap	Index des aktuell betrachteten Rechenpunkts
A_r	Präexponentieller Faktor im Arrhenius-Ansatz
B	chemische Spezies
C	chemische Spezies
c_0, c_1	Zellidentifikationsnummern
c_i	Konzentration der Spezies i
c_{max}	Maximalwert der Spezieskonzentration
c_{norm}	Normkonzentration
$\text{conv } X$	konvexe Hülle
$c_{p,m}$	massenspezifische Wärmekapazität bei konstantem Druck
D	Diffusionskoeffizient

d	(charakteristische) Länge
D_ϕ	Diffusionskoeffizient einer skalaren Größe
$D_{\phi, \text{face}}$	Diffusionskoeffizient der skalaren Größe ϕ auf der Seite einer Gitterzelle
D_{ax}	axialer Dispersionskoeffizient
dc	Index für eine stromabwärts liegende Zelle
d_h	hydraulischer Durchmesser
d_i	Abmessung des Mikrokanals
E_A	Aktivierungsenergie im Arrhenius-Ansatz
f	mathematische Funktion
g	Konstante, Erdbeschleunigung
G	Bilanzvolumen
h	Zellgröße
h_{2-D}	Zellgröße auf einem 2-D-Rechengitter
h_{3-D}	Zellgröße auf einem 3-D-Rechengitter
ΔH_r°	Standardreaktionsenthalpie
i	Speziesindex, Index
I_M	Intensität des Mischens
I_S	Intensität der Segregation nach Danckwerts
k	Laufindex
k, k_i	Reaktionsgeschwindigkeitskonstante
K, K_r	Gleichgewichtskonstante
k'	mit der lokalen Geschwindigkeit der axialen Hauptströmung gewichtete Reaktionsgeschwindigkeitskonstante
k_{br}	Geschwindigkeitskonstante der Rückreaktion einer Gleichgewichtsreaktion
K_d	Dissoziationskonstante
k_{fr}	Geschwindigkeitskonstante der Hinreaktion einer Gleichgewichtsreaktion
L	Gesamtlänge des Mikrokanals
ΔL	Teillänge des Mikrokanals, z. B. Länge der Mischzone
L_{cR}, L^R	Reaktorleistung
m	Masse, Laufindex
M	molare Masse
n	Laufindex, Ordnung der Spezies im Geschwindigkeitsgesetz einer chemischen Reaktion
N	Anzahl gelöster Spezies in einer Lösung
$\dot{N}^{\text{ges}}$	Gesamtstoffmengenstrom aller im Fluid gelöster Spezies
$\dot{N}_{i,z}^{\text{konv}}$	konvektiver Stoffstrom parallel zur Hauptströmungsrichtung über einen Querschnitt im Mikrokanal zur Position z
nb	Index für Größen der zur aktuell betrachteten Zelle benachbarten Zellen
N_{cell}	Gesamtzahl der Rechenpunkte/Gitterzellen
N_f	Anzahl der Seiten einer Rechenzelle auf einem Rechengitter
N_R	Anzahl der Reaktionen

P	chemische Spezies
P	Rechenpunkt, Leistung
p	Druck
$\bar{p}$	mittlerer Druck
p^*	angenommener Druck zur numerischen Lösung der Navier-Stokes-Gleichungen
p_{atm}	atmosphärischer Druck
p_{cell}	Druck in einer Zelle
Δp	Druckdifferenz
Δp_{Kanal}	Druckverlust über den gesamten Mikrokanal
p_{einlass}	Druck am Einströmrund
P_h	hydraulische Gesamtleistung
Q	chemische Spezies
r	Geschwindigkeitsgesetz einer chemischen Reaktion
R	allgemeine Gaskonstante
$\hat{R}$	massenbezogene Reaktionsgeschwindigkeit
R_i	volumenspezifische Stoffmengenänderungsgeschwindigkeit der Spezies i
r_i^{ges}	resultierendes Geschwindigkeitsgesetz aller Reaktionen
R_i^{ges}	volumenspezifische Gesamtstoffmengenänderungsgeschwindigkeit der Spezies i
R_K	Radius eines Kreisrohrs
r_K	Radius eines Kreisrohrs; $r < R$
S	integrale Selektivität
S'	Ableitung des Quellterms nach der abhängigen Variablen
$\bar{S}$	Mittelwert eines Quellterms in einer Rechenzelle
s	lokale Selektivität
S_{ϕ}, S_i	Quellterm einer skalaren Größe
ΔS_r°	Entropieänderung durch eine chemische Reaktion bei Standardbedingungen
t	Zeit
Δt	Zeitraum
T	Temperatur
t_0	Anfangszeitpunkt
t_{conv}	Zeitskala der Vermischung durch Konvektion
$t_{\text{M,micro}}$	konvektive Mischzeit in der Mischzone
t_{mix}	Mischzeit
U	(mittlere) Strömungsgeschwindigkeit, charakteristische Strömungsgeschwindigkeit, Menge der ungeraden natürlichen Zahlen
u	Geschwindigkeit in x -Richtung in einem kartesischen Koordinatensystem
$\bar{u}_{\text{in}}$	mittlere Einströmgeschwindigkeit senkrecht zum Einströmrund des Bilanzgebiets in Abhängigkeit einer für den Ausströmrund bestimmten Reynolds-Zahl
uc	Index für eine stromaufwärts liegende Zelle
$V, \Delta V$	Volumen, Volumeninhalt

$\dot{V}_{\text{Auslass}}$	Volumenstrom am Auslass des Mikrokanals
v, v_k	Geschwindigkeit in y-Richtung in einem kartesischen Koordinatensystem
V_{cell}	Volumeninhalt eines Kontrollvolumens
$V_{\text{cell,ges}}$	Gesamtvolumen aller einbezogenen Zellen
$\dot{V}_m$	Gesamtvolumenstrom des Fluids im Mikrokanal
$V_{\text{Mikrokanal}}$	Innenvolumen des Mikrokanals
V_{reakt}	Reaktionsvolumen
w	Geschwindigkeitskomponente in z-Richtung
$\bar{w}_{\text{aus}}$	mittlere Ausströmgeschwindigkeit senkrecht zum Ausströmrand des Bilanzgebiets in Abhängigkeit einer bestimmten Reynolds-Zahl
$w(r)$	Geschwindigkeit in axialer Richtung in einem Kreisrohr
w_{max}	maximale Geschwindigkeit in axialer Richtung ¹
w_p	Geschwindigkeitskomponente einer voll entwickelten, laminaren Kanalströmung in z-Richtung, Poiseuille-Strömung
x	Ortskoordinate in einem kartesischen Koordinatensystem in Richtung der Breite des Mikrokanals
X	Umsatz
x^*, y^*	Koordinaten in einem neben dem Hauptkoordinatensystem für das Bilanzgebiet existierenden zweiten Koordinatensystem mit einem gegenüber dem Hauptkoordinatensystem verschobenen Ursprung
Δx	Wegstrecke
x_i	Komponente eines Ortsvektors
X_S	Segregationsindex
y	Komponente eines Ortsvektors
Y	Ausbeute
Y_i	Massenbruch einer Spezies i
z	Komponente eines Ortsvektors
z_{ende}	axiale Position des Auslasses der Mischzone bzw. letzte Position in axialer Richtung, zu der 3-D-Geschwindigkeitsdaten vorliegen

Griechische Symbole

β	Vorfaktor zur Berechnung des Geschwindigkeitsfelds einer vollentwickelten, laminaren Kanalströmung
β_r	dimensionsloser Temperaturexponent im Arrhenius-Ansatz
ε	Energiedissipation
η	dynamische Viskosität
θ	Gewichtungsfaktor im QUICK-Schema
λ	Skalierungsfaktor, Eigenwert, Wellenlänge elektromagnetischer Strahlung, Koeffizient
λ_{conc}	kleinste Längenskala des Konzentrationsfeldes

¹ In der gesamten Arbeit werden Koordinatensysteme verwendet, bei denen die z-Raumrichtung die axiale Raumrichtung ist, in deren Richtung die Hauptströmung erfolgt.

λ_{vel}	kleinste Längenskala des Geschwindigkeitsfeldes
μ	Eigenwert
v	stöchiometrischer Koeffizient, kinematische Viskosität
v'	stöchiometrischer Koeffizient der Hinreaktion einer Gleichgewichtsreaktion
v''	stöchiometrischer Koeffizient der Rückreaktion einer Gleichgewichtsreaktion
ρ	Dichte
ξ	Exponent in der das Abklingen der Sekundärströmung beschreibenden Funktion
σ, σ^2	Standardabweichung, Varianz
τ_D	Diffusionszeit
τ_h	hydrodynamische Verweilzeit
τ_R	Reaktionszeit
ϕ	skalare Größe
$\tilde{\phi}$	normierte, skalare Größe
ϕ^o	Anfangswert einer skalaren Größe zum Zeitpunkt t_0
ϕ_f	Wert einer skalaren Größe auf der Seite einer Rechenzelle
$\bar{\phi}_f$	Mittelwert einer skalaren Größe auf der Seite einer Rechenzelle
ϕ_{nb}	skalare Größe in einer zur Rechenzelle P benachbarten Zelle
ϕ_p	skalare Größe in der Rechenzelle P
Φ	Totalvariation eines Skalarfeldes
Γ	Diffusionskoeffizient, Kontaktfläche
$\Gamma_{x,y}$	Diffusionskoeffizient für die Diffusion in (x, y)-Richtung

Vektoren und Tensoren

A	Koeffizientenmatrix, Flächeneinheitsnormalenvektor
b	Vektor, inhomogener Term eines algebraischen Gleichungssystems
D	Deformationsratentensor
D₂	obere 2x2-Untermatrix des Deformationsratentensors
f	Volumenkraft
g	Erdbeschleunigung
I	Einheitsmatrix
j, j_i	(molekularer) Stoffstrom (der Spezies i)
J_i	Stoffstrom bezogen auf Massenbrüche
j_i^D	diffusiver Stoffstrom, Fick'sche Diffusion
n	Normalenvektor, Einheitsnormalenvektor
S	Spannungstensor
s	Richtungsvektor
v, v_{3-D}	3-D-Geschwindigkeitsvektor
v_{2-D}	2-D-Geschwindigkeitsvektor im axialen Evolutionsmodell

$\mathbf{v}_{2-D,f}$	2-D-Geschwindigkeitsvektor zu der Seite einer 2-D-Rechenzelle
$\mathbf{v}_{x,y}$	3-D-Geschwindigkeitsvektor mit einem Wert von Null für die axiale Strömungsrichtung
$\mathbf{x}$	Lösungsvektor eines algebraischen Gleichungssystems
$\mathbf{x}, \mathbf{X}$	Ortsvektor
$\mathbf{x}_{2-D}$	2-D-Ortsvektor

mathematische Operatoren

∇	Nabla-Operator
$\nabla_{x,y}$	Nabla-Operator nur mit Einträgen für die x,y-Raumrichtung
Δ	Laplace-Operator
$\Delta_{x,y}$	Laplace-Operator nur mit Einträgen für die x,y-Raumrichtung
ϵ	Fehler

dimensionslose Kennzahlen

Bo	Bodensteinzahl	$Bo = \frac{\bar{w}L}{D_{ax}}$
Da _I	Damköhler-Zahl 1.Art	$Da_I = \frac{\tau_h}{\tau_R} = \frac{L k c^{n-1}}{\bar{w}}$
Da _{II}	Damköhler-Zahl 2. Art	$Da_{II} = \frac{\tau_D}{\tau_R} = \frac{d^2 k c^{n-1}}{D}$
Pe	Péclet-Zahl	$Pe = Re Sc$
Re	Reynolds-Zahl	$Re = \frac{\rho U d}{\eta}$
Sc	Schmidt-Zahl	$Sc = \frac{\nu}{D}$

Anmerkungen: Normierte Größen werden durch ein „~“ über dem Symbol für die Größe angegeben. So bezeichnet $\tilde{c}_i$ die normierte Konzentration der Spezies i . Mittelwerte skalarer Größen werden durch ein „-“ über der Größe gekennzeichnet. Auf die Zeit bezogene, skalare Größen werden durch „•“ über dem Größensymbol gekennzeichnet.

Der Index 0 bezeichnet den Anfangswert einer Größe.

Δ vor einer skalaren Größe bedeutet, dass es sich um eine Differenz handelt.

Vorwort

Die vorliegende Arbeit zur computergestützten Analyse des reaktiven Strömungsmischens in T-Mikroreaktoren ist innerhalb des Workshops C „Mikromischer und Minimischer“ des Schwerpunktprogramms 1141 „Analyse, Modellbildung und Berechnung von Strömungsmischern mit und ohne chemische Reaktion“ der Deutschen Forschungsgemeinschaft angefertigt worden. Der Schwerpunkt dieser Arbeit liegt dabei auf der Direkten Numerischen Simulation (DNS) des reaktiven Strömungsmischens einphasiger, fluider Systeme unter Verwendung der kommerziellen CFD-Software Ansys FLUENT. Experimentelle Ergebnisse, auf die im Rahmen dieser Arbeit zurückgegriffen wird, sind vom Institut für Umweltverfahrenstechnik (IUV), Arbeitskreis Prof. Rübiger, Universität Bremen, bereitgestellt worden.

Ausgehend von den Erkenntnissen über das Strömungsmischen wässriger Systeme in T-Mikroreaktoren aus den ersten beiden von insgesamt drei zweijährigen Projektphasen umfasst die vorliegende Arbeit die Ergebnisse des Autors aus der letzten Projektphase. In dieser lag der Schwerpunkt der Arbeiten auf der Modellierung, Berechnung und Beurteilung des reaktiven flüssig/flüssig-Strömungsmischens in T-Mikrokanälen im Hinblick auf Mischeffizienz, Umsatz und Selektivität. Untersucht worden sind dazu insbesondere schnelle und quasi-instantane Reaktionssysteme. Zur Auflösung aller am Mischprozess beteiligten Prozesse wurden vereinfachende Modelle des reaktiven Strömungsmischens erarbeitet und in die Strömungssimulation eingebaut. Diese Modelle wurden eingesetzt, um für einfache wie komplexe Reaktionssysteme anhand von Parameterstudien ein tieferes Verständnis für die Leistungscharakteristik eines T-Mikroreaktors zu erhalten.

1. Einführung und Zielsetzung

Prozessneuentwicklungen bzw. Prozessoptimierungen in der Chemischen Verfahrenstechnik setzen ein fundamentales Verständnis aller produktionsrelevanten Prozesse, d. h. der chemischen Reaktionen sowie des Wärme- und Stofftransports auf den unterschiedlichen Längen- und Zeitskalen des Systems voraus. Dem Strömungsmischen reagierender, fluider Systeme kommt dabei eine Schlüsselfunktion zu, da hier Stoff- und Wärmetransportprozesse im Zusammenspiel mit den chemischen Reaktionen gleichzeitig stattfinden. Für die Intensivierung bzw. Optimierung des reaktiven Strömungsmischens bei der verfahrenstechnischen Entwicklung eines Prozesses stehen prinzipiell zwei unterschiedliche Ansätze zur Verfügung: Liegt eine langsame Reaktion vor, so müssen die Intensivierungsmaßnahmen auf eine Verbesserung der Mikrokinetik ausgerichtet sein. Dies kann im einfachsten Fall eine Erhöhung der Prozesstemperatur sein. Eventuell eröffnet aber auch ein völlig neuer Syntheseweg den Zugang zu höheren Ausbeuten und Selektivitäten bei niedrigeren Kosten. Ein solcher, neuer Reaktionsweg kann sich beispielsweise durch den Einsatz von Katalysatoren oder den Wechsel des Lösungsmittels auf tun. Im Fall einer durch die Makrokinetik limitierten Reaktion ist die Entwicklungsarbeit auf die Verbesserung des Stofftransports im Reaktor ausgerichtet. Darüber hinaus können aber auch Ort und Zeit sowie die Rate der Eduktzugabe und letztendlich die Wahl des Reaktortyps den Ablauf einer schnellen chemischen Reaktion hin zu höheren Ausbeuten und Selektivitäten beeinflussen.

Grundlagenforschung, wie sie im Rahmen des SPP 1141 betrieben wurde, ist darauf ausgerichtet, die theoretischen Grundlagen und funktionalen Zusammenhänge für die Neu- bzw. Weiterentwicklung in der Verfahrenstechnik bereitzustellen. Die Schaffung solcher Grundlagen ist insbesondere für die Einführung neuer Techniken wie der Mikroreaktionstechnologie unverzichtbar.

Mikroreaktoren sind im Hinblick auf eine Prozessoptimierung und die Entwicklung neuer Produktionsverfahren ein seit nun mehr als zehn Jahren verfolgtes, neues Reaktorkonzept. In dieser Zeit ist in der Literatur eine Reihe von verschiedenen Mikroreaktoren für die unterschiedlichsten Reaktionssysteme vorgestellt worden – entsprechende Übersichten finden sich z. B. in [Hessel et al. 2009]. Allerdings fehlt bis heute ein grundlegendes Verständnis für das Zusammenwirken der einzelnen Teilprozesse sowie eine vollständige, quantitative und qualitative Beurteilung dieser Reaktoren.

Die eigenen Arbeiten zur computergestützten Analyse des reaktiven Strömungsmischens sollen zu einem tiefer gehenden Verständnis der Wechselwirkungen der Teilprozesse untereinander und der Wirkung äußerer Einflussfaktoren während des reaktiven Strömungsmischens beitragen. Dazu wird hier insbesondere der Einfluss des konvektiv-diffusiven Strömungsmischens auf den Ablauf chemischer Reaktionen hinsichtlich deren Umsatzverhalten und der auftretenden Selektivitäten in T-Mikroreaktoren untersucht.

Zur Erarbeitung von Zusammenhängen und funktionalen Abhängigkeiten zwischen Umsatz, Ausbeute, Selektivität und lokalen Strömungszuständen sowie Reaktionszeiten ist eine vollständige numerische Simulation der Prozesse im T-Mikroreaktor mit gleichzeitiger Erfassung aller beteiligten Längen- und Zeitskalen erforderlich. Die Verwendung numerischer Simulationen ermöglicht es dabei, die erhaltenen Geschwindigkeits- und Konzentrationsfelder zeitlich und räumlich lokal bzgl. des Mischzustandes und im Fall chemischer Reaktionen bzgl. Umsatz und Selektivität zu analysieren.

Die für diese computergestützte Analyse erforderlichen Modelle sollen im Rahmen dieser Arbeit entwickelt und zur Anwendung gebracht werden. Dabei ist insbesondere in Anlehnung an das Programm der dritten Förderungsphase des SPP 1141 der Einbau eines vereinfachten Modells zu nennen, welches die numerische Simulation des reaktiven Strömungsmischens über den gesamten Mikrokanal unter Auflösung aller relevanten Längenskalen ermöglicht. Die relevanten Längenskalen erstrecken sich über mehrere Größenordnungen, beginnend bei den charakteristischen Reaktorabmessungen bis hinunter zu den Molekülabständen im Submikrometerbereich. Zusätzlich zu diesem Modell soll der bereits in der zweiten Antragsphase [Stemich 2006] entwickelte Ansatz zur Handhabung steifer Differentialgleichungssysteme, die sich für die Berechnung des reaktiven Strömungsmischens quasi-instanter Reaktionen ergeben, um die Lösung der Transportgleichungen für die Reaktionsprodukte erweitert werden. Um die Auswirkungen von Veränderungen in den Transportprozessen bzw. der chemischen Reaktionen auf den Gesamtprozess im Mikroreaktor beurteilen zu können, sind im Rahmen dieser Arbeit entsprechende Beurteilungskriterien zu entwickeln. Die Erarbeitung der Zusammenhänge zwischen Umsatz, Ausbeute, Selektivität und den lokalen Strömungszuständen sowie den Reaktionszeiten und die Entwicklung von weiteren Maßen zur Beurteilung des Mischzustandes und seiner Auswirkungen auf chemische Reaktionen erfordert zudem die Bereitstellung geeigneter Auswertungsverfahren für die numerischen Simulationen.

Für die Analyse des Strömungsmischens im T-Mikroreaktor sind in diesem Zusammenhang geeignete Reaktionssysteme zu finden, welche im (ideal) verdünnten Zustand auch im Experiment (Messung der laserinduzierten Fluoreszenzintensität mittels konfokaler Mikroskopie – (vgl. [Hoffmann et al. 2006]) zu verwenden sind und darüber hinaus validierbare Ergebnisse bezüglich des Zusammenspiels von Transport und Reaktion liefern. Die Suche nach solchen Systemen im Vorfeld dieser Arbeit zeigte, dass besonders die Bildungsreaktionen von fluoreszierenden Calciumchelaten für diese Aufgabe geeignet erscheinen. Mit diesen Reaktionssystemen erfolgt hier die Erarbeitung der Zusammenhänge zwischen den Systemkennzahlen und den typischen Zeitskalen, auf denen die Einzelprozesse stattfinden, sowie die allgemeine Bewertung des Potentials der T-förmigen Mikroreaktoren für verfahrenstechnische Anwendungen.

Thematisch umfasst die vorliegende Arbeit somit zwei Schwerpunkte: zum einen die Entwicklung und den Einbau der mathematischen Modelle in die Lösungsroutinen des kommerziellen CFD-Programms Ansys FLUENT und zum anderen die Verwendung dieser Modelle, um das reaktive Strömungsmischen im T-Mikroreaktor unter vollständiger Auflösung der Geschwindigkeits- und Konzentrationsfelder abzubilden und im Nachgang zu analysieren.

2. Mikroreaktoren als kontinuierliche Strömungsreaktoren

In einem kontinuierlich betriebenen Strömungsreaktor werden die Edukte zusammengeführt, miteinander vermischt und unter Erwärmung oder Kühlung zur Reaktion gebracht. Als Strömungsreaktor unterscheidet sich der Mikroreaktor von klassischen Rohrreaktoren signifikant durch seine geringen Abmessungen. In der Regel wird von einem Mikroreaktor gesprochen, wenn die charakteristischen Abmessungen des Reaktors im Bereich von einigen Mikrometern bis zu einem Millimeter liegen. Diese Definition findet sich auch in den Entwürfen für die ISO/DIS 10991 aus dem Jahr 2008 zur Definition der Mikroverfahrens- und Mikroreaktionstechnik wieder.

Im Unterschied zu den Lap-on-a-Chip-Anwendungen, die beispielsweise in mobilen Analysegeräten Verwendung finden und bei denen typische Innenabmessungen im Bereich von 10 µm bis 100 µm bei Kanallängen bis zu einigen Millimetern vorkommen, sind die Abmessungen von Mikroreaktoren und Mikrowärmetauschern in der Regel eine Größenordnung größer. Die typischen Fluidvolumenströme bei Lap-on-a-Chip-Systemen sind zudem in der Regel kleiner (≈ 5 nl/min) als bei flüssig/flüssig-Mikroreaktoren, bei denen sich die Volumenströme im Bereich von 1 ml/min bis 200 ml/min bewegen.

2.1 Eigenschaften von Mikroreaktoren – Vor- und Nachteile

In der Literatur – vgl. [Hessel et al. 2009] oder [Hardt 2006] – wird als entscheidender Vorteil des Mikroreaktors gegenüber den klassischen Makroreaktoren wiederholt der auf Grund des großen Oberfläche-zu-Volumen-Verhältnisses vorliegende signifikant verbesserte Stoff- und Wärmetransport genannt, welcher zu höheren Ausbeuten und Selektivitäten chemischer Reaktionen bei gleichzeitig verringerten Verweilzeiten führt. Der gute Wärmetransport durch das Reaktionsgemisch und über die Reaktorwände ermöglicht zudem eine bessere Temperaturkontrolle im Inneren des Reaktors und erlaubt gegenüber klassischen Reaktoren vielfach höhere Prozesstemperaturen. Darüber hinaus ist es in diesen Reaktoren möglich, auch bei stark exothermen Reaktionen isotherme Reaktionsbedingungen zu verwirklichen. Somit können in Mikroreaktoren auch bei höheren Temperaturen gefährliche, im Sinne von thermisch instabilen, Stoffgemische zur Reaktion gebracht werden. Eine gute Temperaturkontrolle ist insbesondere für die Aufrechterhaltung der Aktivität von auf den Reaktorwänden aufgetragenen Katalysatoren wichtig. Beispiele für die Synthese von Produkten schneller, stark exothermer Reaktionen finden sich in [Yube und Mae 2005], [Renken et al. 2007], [Halder et al. 2007] und [Roberge et al. 2008]. Beispiele für Katalysen in Mikroreaktoren sind in [Kiwi-Minster und Renken 2005] und [Mills et al. 2007] beschrieben. Mit Katalysator beschichtete Mikroreaktoren werden insbesondere bei partiellen Oxidationen zur Herstellung von Feinchemikalien und für die Bereitstellung der Reaktionsgase für Brennstoffzellen [Kolb et al. 2007] intensiv genutzt.

Der Speziestransport in geeignet gewählten Mikroreaktoren findet zum Teil so schnell statt, dass eine Transportlimitierung der chemischen Reaktion nicht vorliegt. Es scheint somit für einige Reaktionen möglich zu sein, ihre Mikrokinetik unter Verwendung von Mikroreaktoren zu bestimmen [Tadepalli et al 2007], [Schneider und Stoessel 2005].

Prinzipiell sind Mikroreaktoren auf Grund ihrer Stoff- und Wärmetransporteigenschaften besonders geeignet für schnelle, stark exotherme Reaktionen, bei denen gefährliche Stoffe im Reaktionsgemisch auftreten. Nitrierungen gehören zu dieser Gruppe von Reaktionen. Der Einsatz von Mikroreaktoren hilft dabei nicht nur, Selektivitäten der Reaktionen zu erhöhen, vgl. [Wiles et al. 2004] oder [Hessel und Löwe 2005], sondern er ermöglicht auch die Erhöhung der Prozesstemperatur für eine Steigerung der Raumzeitausbeute – vgl. [Gödde et al. 2009]. Die gute Wärmeabfuhr aus einem Mikroreaktor lässt gefährliche Temperaturspitzen gar nicht erst entstehen, oder aber sie können schnell abgefangen werden. Die Möglichkeit, die Prozesstemperatur signifikant zu erhöhen, eröffnet in einigen Fällen den Zugang zu neuen Synthesewegen [Halder et al. 2007].

Die geringen Kanalquerschnitte eines Mikroreaktors führen jedoch zu großen Druckverlusten. Um diese zu begrenzen, werden Mikroreaktoren nahezu ausschließlich im laminaren Strömungsbereich betrieben. Für die konvektive Vermischung werden die Strömungsgeschwindigkeiten so gewählt, dass sich im Zusammenspiel mit Strömungsumlenkungen Sekundärströmungen quer zur Hauptströmungsrichtung ausbilden. Darüber hinaus ermöglichen laminare Strömungen, definierte Strömungszustände und definierte Verweilzeiten einzustellen.

Die aus den geringen Verweilzeiten und dem guten Stoff- und Wärmetransport resultierende hohe Dynamik von Mikroreaktoren ermöglicht es, optimale Reaktionsbedingungen schnell zu finden und bei einem Produktwechsel zügig zwischen den jeweiligen Produktionsbedingungen zu wechseln. Die für einen Prozess gefundenen optimalen Bedingungen können zudem durch ein Numbering-up direkt in den Technikums- bzw. den

größtechnischen Maßstab übertragen werden, um die erforderlichen Durchsätze und Produktmengen zu erreichen.

Trotz der hier genannten Vorteile hat die Mikroreaktionstechnik immer noch nicht den großen Durchbruch in der Anwendung gefunden. Sie bleibt auf einzelne Laborbeispiele und wenige Anlagen beschränkt. Ursache dafür sind zum Teil noch nicht vollständig gelöste Probleme bei der Serienfertigung der Reaktoren. So stehen zwar für die Fertigung viele verschiedene Materialien wie Glas, Metall, Kunststoff oder Silizium zur Verfügung, der Fertigungsaufwand, insbesondere im Hinblick auf reproduzierbare Innenabmessungen der Reaktoren, bleibt jedoch weiterhin hoch. Die Fertigungsprobleme betreffen nicht nur den Reaktor selbst, sondern auch die ihn umgebende Peripherie, welche die Verbindung zu den großtechnischen Anlagen (Vorrattanks, Zuleitungen etc.) herstellt. Hier fehlt es noch an geeigneten Anlagebauteilen. Dies betrifft besonders Pumpen, die Verrohrung der Reaktoren einschließlich der Ventile sowie die Sensorik im Sinne einer kontinuierlichen Prozessanalyse, welche grundlegende Voraussetzung für eine automatisierte Prozesskontrolle und damit einen sicheren Betrieb der Gesamtanlage ist. Ein großes Problem innerhalb von durch Numbering-up in ihrer Kapazität erhöhten Mikrosystemen ist die gleichmäßige Verteilung von Stoffströmen auf mehrere Mikroreaktoren. Dieses Problem ist Gegenstand aktueller Forschung – vgl. [Rebrov et al. 2007], [Saber et al. 2009] und [Hardt und Baier 2007]. Eine Lösung für die Gleichverteilung der Materialzufuhr in einem zweiphasigen System konnten beispielsweise [de Mas et al. 2005] entwickeln. Insgesamt sind die gefundenen Lösungen für den Einbau von Mikroreaktoren in großtechnische Anlagen jedoch meistens auf einen bestimmten Reaktortyp beschränkt, da bis heute noch keine Standards für die Auslegung von Anschlüssen etc. festgelegt wurden.

Ein weiteres Problem bezüglich eines großtechnischen Einsatzes betrifft die kleinen Kanalabmessungen des Mikroreaktors selbst. Durch sie sind die Reaktoren empfindlich gegenüber Verstopfungen. Sie sind damit nicht so gut geeignet für Reaktionen, bei denen Partikelströme auftreten oder es zu Ausfällungen kommt. Zudem erschweren die kleinen Kanalabmessungen einen Betrieb der Reaktoren im Gegenstrom.

Letztendlich zeigen zwar die Laborversuche mit Mikroreaktoren verbesserte Ausbeuten und Selektivitäten, jedoch bleibt eine Aufarbeitung des Produkts weiterhin erforderlich, d. h. auch der Einsatz von Mikroreaktoren erfordert weiterhin die klassischen Grundoperationen.

Problematisch wird die Aufarbeitung der Produkte insbesondere dann, wenn durch die gute Vermischung im Mikroreaktor stabile Dispersionen oder Emulsionen erzeugt worden sind.

2.2 Anwendungskriterien und -beispiele

Generell können Mikroreaktoren eine Alternative zu Makroreaktoren sein, wenn eine schnelle chemische Reaktion unter großer Wärmeentwicklung durchzuführen ist. Ausgangspunkt für den Einsatz eines bestimmten Mikroreaktors ist dabei, wie im Fall eines Makroreaktors, ein allgemeingültiges Reaktorkonzept, das verlässliche Daten über die Stoff- und Wärmetransporteigenschaften des Reaktors liefert. Auf der Basis dieser Daten müssen einfache, verlässliche Modelle existieren, mit denen der Reaktor an die Prozessbedingungen angepasst werden kann. Wichtige Voraussetzung für die Entwicklung solcher Modelle ist nicht nur eine gleichbleibende Qualität der Mikroreaktoren bei ihrer Serienfertigung, sondern auch die Möglichkeit, durch Experimente und Simulationen die in den Reaktoren ablaufenden Prozesse erfassen und bewerten zu können. Eine reproduzierbare Qualität bei der Serienfertigung ist auch Voraussetzung für ein erfolgreiches Numbering-Up.

Um eine echte Kostenalternative zu herkömmlichen, z. T. sehr breit einsetzbaren Makroreaktoren zu sein, muss der Mikroreaktor auch im Hinblick auf katalysierte Reaktionen breit einsetzbar sein bzw. unter niedrigem Aufwand eine schnelle Anpassung der Gesamtanlage auf neue Produkte bzw. Produkteigenschaften ermöglichen. Nur dann ist ein schnelles Reagieren auf Marktveränderungen möglich.

Prinzipiell ist vor dem Einsatz eines Mikroreaktors zu überprüfen, ob die durch den Reaktor bereitgestellte spezifische Oberfläche, das beschleunigte Mischen der Edukte und der gute Wärmetransport den gegenüber Makroreaktoren erhöhten Aufwand bei der Einbindung des Mikroreaktors in einen bestehenden Gesamtprozess rechtfertigt. So ist es wenig sinnvoll, langsame Reaktionen mit einer geringen Wärmeentwicklung, die in Standardreaktoren einfach gehandhabt werden können, in einem Mikroreaktor durchzuführen.

Trotz der noch bestehenden Probleme bei der Einführung von Mikroreaktoren in großtechnische Prozesse werden diese Reaktoren heute bereits in einigen Bereichen eingesetzt. So werden sie in Laboren zur Analyse und Entwicklung verfahrenstechnischer Prozesse [Wörz 2000] und zur Neuentwicklung von Produktionswegen für großtechnische Synthesen neuer Substanzen [Zhang et al. 2004] sowie zur Synthese von Molekülfamilien im Rahmen von Wirkstoffsynthesen ([Pennemann et al. 2004], [Watts und Haswell 2005]) verwendet. Weitere Beispiele für die Verwendung von Mikroreaktoren in Klassierungsstudien chemischer Verbindungen und

Herstellungsweisen in der Forschung der chemischen und pharmazeutischen Industrie finden sich in [Hessel et al. 2009]. Die gute Dynamik gegenüber veränderten, äußeren Prozessparametern wird genutzt, um im Rahmen von Verfahrensentwicklungen die optimalen Prozessparameter und bei Katalysatormaterialstudien die geeigneten Katalysatoren zu finden – siehe [Groppi und Tronconi 2005], [Mills et al. 2007] oder [Hessel et al. 2008]. Darüber hinaus finden Mikroreaktoren Anwendung in der Produktion von Feinchemikalien, welche in geringen Mengen produziert werden und besonderen Anforderungen an die Produkteigenschaften im Hinblick auf Reinheit und Qualität genügen müssen – vgl. [Pennemann et al. 2004]. Beispiele für solche Anwendungen liefern entsprechende Patente aus Deutschland und den USA in [Hessel et al. 2008]. Ein weiteres Anwendungsfeld ist der militärische Bereich. Besonders in den USA wird versucht, Mikroreaktoren zur Bereitstellung von Wasserstoff aus organischen Verbindungen in der Brennstoffzellentechnologie einzusetzen – vgl. [Pfeifer et al. 2005], [Shah et al. 2005].

In den bisher genannten Anwendungen werden Mikroreaktoren im Laborbetrieb oder Pilotmaßstab genutzt. Einen ersten Versuch, die Mikroreaktionstechnik auch für großtechnische Produktionen nutzbar zu machen, stellt das durch das Bundesministerium für Forschung und Entwicklung geförderte DEMiS (Demonstrationsobjekt zur Evaluierung der Mikroreaktionstechnologie in industriellen Systemen) dar, welches von der Uhde GmbH, Evonik Degussa, den Universitäten Erlangen-Nürnberg und Dortmund, der Technischen Universität Chemnitz und Darmstadt sowie dem Max-Planck-Institut für Kohlenstoffforschung in Mülheim an der Ruhr durchgeführt wird. Dabei wird in dem im Rahmen des Projekts entwickelten Reaktor, der durch ein Numbering-up von Mikroreaktoren entstanden ist, Propylenoxid in einer heterogen katalysierten Gasphasenreaktion aus Propen unter Einwirkung von H_2O_2 -Dampf hergestellt. Ziel des Projekts ist die Erprobung und Entwicklung einer großtechnischen Produktion auf der Basis der Mikrotechnologie.

Neben diesem Projekt finden sich im deutschsprachigen Raum weitere Beispiele für den großtechnischen Einsatz von Mikroreaktoren. So hat beispielsweise die Clariant AG eine Pilotanlage zur Pigmentherstellung im industriellen Maßstab entwickelt und für die Produktion mit einer Auslastung von 1000 t/a genutzt - vgl. [Wille et al. 2004], [Bayer et al. 2004] sowie [Wochner 2002]. Das niederländische Unternehmen Koninklijke DSM N.V. verwendet an seinem Produktionsstandort Linz Mikroreaktoren für die Produktion von Produkten für die Kunststoffindustrie [DSM 2005].

Anwendungsbeispiele für die Verwendung von Mikroreaktoren für Synthesen, bei denen gefährliche Substanzen gehandhabt werden müssen bzw. schnelle und/oder hochexotherme Reaktionen stattfinden, finden sich im Zusammenhang mit dem μ .Pro.Chem-Projekt von Evonik Industries [Evonik Industries 2008], bei dem eine Pilotanlage zur Ozonolyse von Cycloocten eingesetzt wird. Im Rahmen dieses Projektes wurde eine entsprechende Anlage auch genutzt, um Ethylenoxid und Schwefelwasserstoff zu 2-Mercaptoethanol und Thiodiglykol umzusetzen. Eine Pilotanlage für die Durchführung einer Grignard-Reaktion ist in [Wakami und Yoshida 2005] beschrieben. Durch den Einsatz von Mikroreaktoren ist es zudem bereits gelungen, schwer handhabbare Reaktionen wie Nitrierungen und Oxidationen bei höheren Temperaturen und höheren Konzentrationen (des Oxidationsmittels) gegenüber Batch- und Semibatchprozessen in kontinuierlichen Verfahren mit resultierenden höheren Selektivitäten durchzuführen – vgl. [Yube und Mae 2005] oder [Kawaguchi et al. 2005]. Weitere Anwendungsbeispiele von Mikroreaktoren finden sich in [Kockmann 2006].

Generell ist die Bedeutung von Mikroreaktoren in der Verfahrenstechnik weiter angestiegen; siehe z. B. [Nguyen und Wu 2005], [Mills et al. 2007], [Hessel et al. 2008] und [Hessel et al. 2009]. Dennoch wartet die Mikroverfahrenstechnik immer noch auf ihren industriellen Durchbruch. Dies ist nicht zuletzt darauf zurückzuführen, dass großtechnische Anlagen, die bereits abgeschrieben sind, so lange wie möglich betrieben werden. Zudem fehlt im Bereich der Mikroverfahrenstechnik die für die Makrosysteme existierende, jahrzehntelange Entwicklungserfahrung. Die klassischen verfahrenstechnischen Grundlagen sind auf Mikroreaktoren vielfach nicht ohne Weiteres anwendbar. So zeigt sich beispielsweise, dass beim Numbering-up von Mikroreaktoren die Güte der Gleichverteilung der Einlassströme zwar einen Einfluss auf den Gesamtprozess hat, wesentlicher sich jedoch Fertigungstoleranzen der einzelnen Mikrokanäle und ihre Belegung mit Katalysatormaterial auf das Ergebnis auswirken – vgl. [Delsman et al. 2005].

Letztendlich fehlt es auch an einem ausreichend dokumentierten großtechnischen Beispiel, das die Leistungsfähigkeit der neuen Technologie unter industriellen Produktionsbedingungen beweist. In diesem Zusammenhang muss erwähnt werden, dass die Zukunft dieser neuen Technologie sicher nicht im Bereich der Anlagen zu sehen ist, welche im Megatonnenmaßstab den weltweiten Bedarf eines Produktes decken. Mikroreaktoren werden in großtechnischen Anwendungen besonders dort zum Einsatz kommen, wo auf Grund der Eigenschaften der Reaktionen und der beteiligten Stoffe eine dezentrale Produktion direkt am Ort des Bedarfs von Vorteil ist.

3. Stand des Wissens

Die Entwicklung vereinfachender Modelle zur Beschreibung des reaktiven flüssig/flüssig-Strömungsmischens in T-Mikroreaktoren erfolgte auf der Grundlage der Erkenntnisse vorangehender Arbeiten innerhalb des eingangs genannten Forschungsprojekts. Die bereits gewonnenen Erkenntnisse werden nachfolgend kurz zusammengefasst. Darüber hinaus sei auf [Bothe et al. 2004], [Bothe et al. 2006], [Stemich 2006] und [Bothe et al. 2008] verwiesen.

Anmerkung

In den zuvor genannten Arbeiten werden axiale Positionen auf den Einlassquerschnitt des Mikrokanals bezogen. Das bedeutet, dass der Ursprung des verwendeten kartesischen Koordinatensystems um die Breite der Einlässe in den Kanal hinein verschoben wird, wenn axiale Positionen angegeben werden. In der vorliegenden Arbeit erfolgt diese Verschiebung des Ursprungs bei axialen Positionsangaben nicht.

3.1 Reaktives Strömungsmischen in einem T-Mikroreaktor

Mischen ist die wohl am häufigsten zum Einsatz kommende Grundoperation in der chemischen Verfahrenstechnik. Dabei bedeutet Mischen immer die Verringerung der inhomogenen Verteilung von physikalischen und chemischen Stoffeigenschaften in dem zu mischenden System. Dazu müssen zum einen die Längenskalen, auf denen die Inhomogenitäten auftreten, reduziert werden, und zum anderen muss die Amplitude dieser Inhomogenitäten verringert werden. In der Literatur wird dabei im Wesentlichen zwischen dem Makromischen, also dem Mischprozess, der zu einer Gleichverteilung der Verweilzeit aller Moleküle führt, und dem Mikromischen als Prozess, der die unmittelbare molekulare Umgebung eines Moleküls bestimmt, unterschieden – vgl. [Weinstein und Adler 1967].

Reaktives (Strömungs-)mischen ist immer dann relevant, wenn zwei oder mehr Edukte miteinander zur Reaktion gebracht werden sollen. In der Regel liegen die einzelnen Edukte zu Beginn des Prozesses voneinander getrennt vor. Um sie zur Reaktion zu bringen, müssen die Moleküle zuerst durch Transportvorgänge in die Reichweite ihrer molekularen Kräfte gelangen. Die Geschwindigkeit einer chemischen Umsetzung wird daher nicht nur von der inhärenten Kinetik der chemischen Reaktion (Mikrokinetik), sondern auch von der Geschwindigkeit des Stofftransports beeinflusst (Makrokinetik). Der langsamere dieser beiden Teilprozesse entscheidet maßgeblich darüber, wie viel Zeit für den Gesamtprozess benötigt wird. Welcher der Prozesse der langsamere in einem flüssigen Medium ist, hängt von der Reaktivität der Edukte, ihren Konzentrationen sowie der Güte der konvektiven Vermischung ab.

Das reaktive flüssig/flüssig-Strömungsmischen in Mikroreaktoren wird im Rahmen dieser Arbeit am Beispiel verschiedener T-Mikroreaktoren für unterschiedliche Betriebszustände untersucht. T-Mikroreaktoren stellen ein einfaches Vereinigungselement für zwei Fluidströme unterschiedlicher Beladung dar. Dieses einfache Vereinigungselement ist Bestandteil vieler kontinuierlicher Prozesse, so dass es von Interesse ist, dieses Element einer chemischen Anlage bereits für das Mischen und die chemische Reaktion bestmöglich auszunutzen. So waren T-Mikroreaktoren bereits mit Aufkommen der Mikroreaktionstechnik Gegenstand experimenteller und numerischer Untersuchungen – vgl. [Gobby et al. 2001] und [Wong et al. 2004]. Im Fall der letztgenannten Quelle wurden nicht nur numerische Simulationen des reinen Strömungsmischens durchgeführt, sondern es wurde bereits versucht, das Strömungsmischen mit chemischen Reaktionen zu verbinden.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit werden die gleichen Reaktoren eingesetzt, die bereits in den ersten zwei Antragsphasen des SPP 1141 zur Anwendung kamen. Es handelt sich dabei um T-Mikroreaktoren mit den in Tab. 3.1 angegebenen Abmessungen. Alle im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Mikroreaktoren besitzen keine Einbauten, und ihre Wände werden als hinreichend glatt angenommen, so dass bei den numerischen Simulationen keine Wandrauigkeiten berücksichtigt werden müssen.

Tab. 3.1 Abmessungen der verwendeten T-Mikroreaktoren

Mischer	Kanalquerschnitt	Einlassquerschnitt	Kanallänge	Einlasslänge
T_200_100_100	200 × 100	100 × 100	20000	300
T_400_200_200	400 × 200	200 × 200	40000	600
T_600_300_300	600 × 300	300 × 300	60000	900

Alle Angaben in Mikrometer. Der Einfachheit halber werden die T-Mikroreaktoren im weiteren Verlauf der Arbeit verkürzt mit T200-Mikroreaktor für den T_200_100_100-Mikroreaktor usw. bezeichnet.

Für die Modellierung auf 3-D-Gittern wurde die Länge des Mikrokanals auf den Bereich verkürzt, in dem der Mischprozess konvektionsdominiert ist. Damit verkürzt sich die Kanallänge im Fall des T200-Mikroreaktors beispielsweise auf 1600 μm .

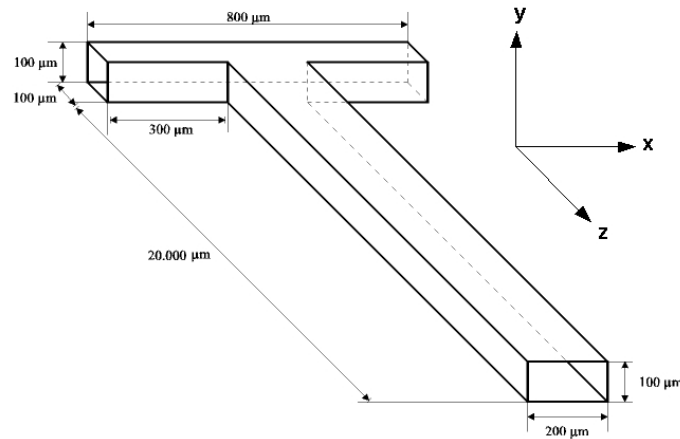


Abb. 3.1 Schematische Skizze mit Abmessungen T_200_100_100 Mikroreaktor

Für Mikrosysteme existiert eine Vielzahl an aktiven und passiven Mischmechanismen. Eine Übersicht findet sich in [Hessel et al. 2005]. Der in Abb. 3.1 gezeigte T-Mikroreaktor ist ein statischer Strömungsmischer, der im laminaren Strömungsbereich betrieben wird, um den Druckverlust gering zu halten. Die Edukte werden in diesem Reaktor allein durch Konvektion und Diffusion vermischt. Sie liegen zu Beginn, d. h. bei ihrem Eintritt in den Mikroreaktor, getrennt voneinander vor, wobei die Längenskalen, auf denen Segregation auftritt, in Größenordnungen liegen, die den Kanalabmessungen entsprechen.

Durch die Umlenkung der Strömung bei ihrem Eintritt in den $200 \times 100 \mu\text{m}$ weiten Mikrokanal bildet sich in Folge der auf das Fluid wirkenden Kräfte eine Sekundärströmung senkrecht zu der Hauptströmung in z-Richtung aus. Die entstehenden Wirbelströmungen führen zu einem distributiven Mischen durch die auf das Fluid wirkenden Scherkräfte, sofern sich die einzelnen Wirbel über die jeweilige Hälfte des Kanalquerschnitts hinaus erstrecken. Dieser Mischprozess, bei dem die Längenskalen, auf denen Segregation auftritt, durch konvektive Transportprozesse bis auf wenige Mikrometer reduziert werden, wird als Makromischen bezeichnet.

Auf dem gesamten Kanalquerschnitt allerdings führt das Makromischen noch zu keiner homogenen Vermischung auf der molekularen Ebene – vgl. Abb. 3.2. Die durch das konvektive Mischen erhaltenen Fluidelemente haben immer noch ihre ursprüngliche Zusammensetzung, wobei jedoch die Kontaktfläche zwischen den Fluidelementen unterschiedlicher chemischer Zusammensetzung vergrößert ist.

Die unterschiedliche Zusammensetzung der miteinander in Kontakt stehenden Fluidelemente führt an der Kontaktfläche zu Gradienten des chemischen Potentials, die Ursache für den diffusiven Stofftransport zwischen den Fluidelementen sind – vgl. auch [Baldyga et al. 1997]. Dieser Transportprozess, der als Mikrovermischung bezeichnet wird, sorgt schließlich für die homogene Vermischung bis auf die molekulare Ebene.

Die Diffusion ist in wässrigen Medien mit typischen Schmidt-Zahlen von $Sc \approx 1000$ ein langsamer Prozess und führt bei schnellen und quasi-instantanen Reaktionen, bei denen die Zeitskala der Reaktion kleiner als die des langsamsten Transportprozesses ist, zu Limitierungen des Umsatzes. Die Damköhler-Zahl zweiter Art gibt dieses Verhältnis zwischen Diffusions- und Reaktionszeit wieder:

$$Da_{II} = \frac{\tau_D}{\tau_R} = \frac{d^2 k c^{n-1}}{D}. \quad (3.1)$$

Darin ist τ_D die Diffusions- und τ_R die Reaktionszeit. Zur Sicherstellung eines vollständigen diffusiven Abbaus feinsten Skalen vor Reaktionseintritt muss die Diffusion um ca. zwei Größenordnungen schneller und damit die Damköhler-Zahl kleiner als eins sein. Für Damköhler-Zahlen größer eins ist die Reaktion durch die Transport-

prozesse limitiert. In diesem Fall wird der Reaktionsfortschritt nicht durch die Mikrokinetik bestimmt, sondern durch die Geschwindigkeit, mit der die Reaktanden zueinander transportiert werden. Die Transportlimitierung einzelner Reaktionen in einem Reaktionsnetzwerk kann dazu führen, dass die gemäß ihrer Mikrokinetik schnell ablaufenden Reaktionen so weit gebremst werden, dass unerwünschte Neben- und Folgereaktionen, die in einem homogen vermischten Reaktionsvolumen nicht stattfinden, an Bedeutung gewinnen – vgl. [Roessler und Rys 2001], [Rys 1976] und [Rys 1977]. Die Folge- und Nebenreaktionen können ablaufen, weil ihre Reaktionszeit durch die Transportlimitierung der schnelleren, konkurrierenden Reaktionen in einem nicht homogen vermischten Reaktionssystem kürzer als diese sind, also die für die Folge- und Nebenreaktionen benötigten Edukte nicht durch die schnelleren Reaktionen verbraucht werden. Dies führt letztendlich zu einem Absinken von Ausbeute und Selektivität im Fall der schnellen Reaktionen.

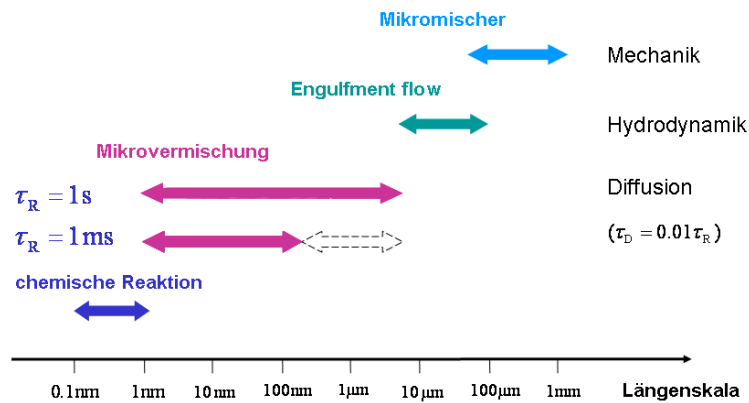


Abb. 3.2 Abbildung entnommen aus [Bothe et al. 2008]. Mehrskaligkeit des reaktiven Strömungsmischens im T-Mikroreaktor. Übersicht über die relevanten Längenskalen, auf denen Segregation auftritt, und die Stofftransportvorgänge, durch welche die Längenskalen reduziert werden.

Aus diesen Überlegungen ergeben sich die Anforderungen an das reaktive Strömungsmischen wässriger Systeme in T-Mikroreaktoren. In der sehr kurzen zur Verfügung stehenden hydrodynamischen Verweilzeit muss die Kontaktfläche zwischen den mit unterschiedlichen Spezies beladenen Fluidströmen schnell signifikant erhöht und die volumetrische Ausdehnung der segregierten Strukturen reduziert werden, um der langsamen Diffusion die Mikrovermischung der Edukte zu ermöglichen.

3.2 Numerische Strömungssimulationen der Mischzone

Wie bereits erwähnt, handelt es sich beim reaktiven Strömungsmischen im T-Mikroreaktor um einen mehrskaligen Prozess, bei dem Längenskalen auftreten, welche mehrere Größenordnungen auseinander liegen und bis unterhalb der Mikroskala gehen. Diese Längenskalen müssen hinsichtlich einer detaillierten Analyse des Strömungsmischens vollständig aufgelöst werden. Insbesondere die Auflösung der kleinsten Längenskala des Konzentrationsfeldes erfordert hohe Gitterauflösungen im Rahmen einer Finite-Volumen-Diskretisierung des Bilanzgebiets zur numerischen Lösung der Transportgleichungen. Simulationen auf Gittern mit einer groben Auflösung haben jedoch gezeigt, dass das Mischen durch eine Sekundärströmung im T-Mikroreaktor nur in einem kleinen Teilvolumen des Mikrokanals stattfindet, welches sich unmittelbar dem Teilvolumen anschließt, in dem die beiden Einlassvolumenströme zusammentreffen – vgl. auch [Gobby et al. 2001]. Auf Grund dieser Erkenntnisse wurden die numerischen Simulationen in den ersten beiden Projektphasen auf den im weiteren Verlauf als Mischzone bezeichneten Bereich des Mikroreaktors beschränkt. Es handelt sich bei der Mischzone unter den betrachteten Systembedingungen um das sich dem Kopfbereich mit den Einlässen direkt anschließende Volumen des Mikrokanals mit einer Ausdehnung von 1600 µm in Hauptströmungsrichtung für den T200-Mikroreaktor. Die für die Mischzone gewählte Länge stellt sicher, dass bei Simulationen auf einem kubischen, dreidimensionalen, blockstrukturierten und orthogonalen Gitter die Randbedingung des Ausströmrandes der Mischzone nicht auf die konvektive Vermischung stromaufwärts zurückwirkt - vgl. [Bothe et al. 2006]. Um einen Einfluss der Randbedingungen am Einstromrand auf die Stromumlenkung im Kopf des T-Mikroreaktors zu verhindern, wurden beide Einlasskanäle im Fall des T200-Mikroreaktors mit einer Länge von 300 µm gewählt. Damit wurden

alle numerischen Simulationen während der ersten beiden Projektphasen auf dem folgenden, für den T200-Mikroreaktor exemplarisch dargestellten Rechengebiet durchgeführt:

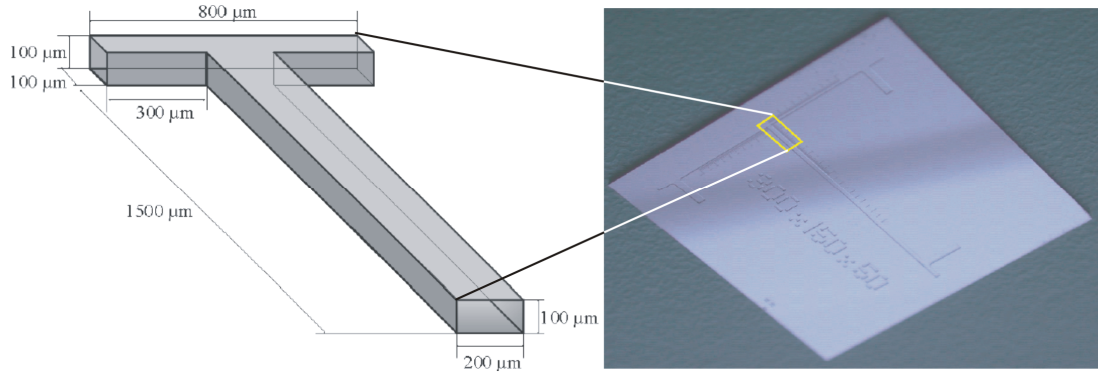


Abb. 3.3 Abbildung aus [Stemich 2006]. Mischzone des T200-Mikroreaktors. Die numerischen Simulationen in den ersten beiden Projektphasen wurden auf kubischen, blockstrukturierten Gittern unter Verwendung der Finite-Volumen-Methode durchgeführt.

Für die beiden größeren hier untersuchten Reaktoren skalieren die Abmessungen der Mischzone entsprechend den Reaktorabmessungen.

Für den ortsfesten Bilanzraum der Mischzone wurden die differentiellen Erhaltungsgleichungen für Masse,

$$\partial_t \rho + \nabla \cdot (\rho \mathbf{v}) = 0, \quad (3.2)$$

Impuls

$$\partial_t (\rho \mathbf{v}) + \nabla \cdot (\rho \mathbf{v} \mathbf{v}) = \nabla \cdot \mathbf{S} + \rho \mathbf{f} \quad (3.3)$$

und Spezieskonzentration

$$\partial_t c_i + \nabla \cdot (c_i \mathbf{v}) = \nabla \cdot (D_i \nabla c_i) + R_i \quad (3.4)$$

mittels der Finite-Volumen-Methode diskretisiert und unter Verwendung des kommerziellen CFD-Programms Ansys FLUENT für das inkompressible, Newtonsche Fluid Wasser und darin gelöste Spezies iterativ gelöst. Es wurde dabei mit einer unter den gewählten Randbedingungen näherungsweise konstanten Dichte der simulierten wässrigen Lösung gearbeitet. Für die neben Wasser in der Lösung enthaltenen Spezies wurden so geringe Konzentrationen gewählt, dass ihr diffusiver Transport näherungsweise über das Fick'sche Gesetz ausgedrückt werden konnte. Die in diesem Gesetz auftretenden effektiven Diffusionskoeffizienten gelten nur für die eingesetzten, nahezu ideal verdünnten Lösungen.

Als Einlassbedingung für die Hydrodynamik wurde eine voll entwickelte, laminare Kanalströmung für beide Einlässe angenommen, welche über

$$w_{Einlass}(x, y) = \frac{\Delta p}{\eta d_3} \sum_{k, l \in \mathbb{U}} \left[\frac{16 d_1^2 d_2^2}{\pi^4 k l (k^2 d_2^2 + l^2 d_1^2)} \sin\left(\frac{k \pi}{d_1} x\right) \sin\left(\frac{l \pi}{d_2} y\right) \right] \quad (3.5)$$

analytisch berechnet werden kann – zur Herleitung siehe Anhang I. In Gl. (3.5) sind d_1 und d_2 die Abmessungen der Einlassfläche, d_3 die Gesamtlänge des Mikrokanals und k, l ungerade, natürliche Zahlen $\mathbb{U}$. Über den Druckverlust kann diese Gleichung so angepasst werden, dass sie für eine vorgegebene Reynolds-Zahl die zugehörige Einstromgeschwindigkeit liefert. An den impermeablen Wänden wurde die Haftbedingung ($\mathbf{v} = \mathbf{0}$) als Randbedingung gewählt. Durch die gewählte Dirichlet-Randbedingung am Einlass wird die Auslassrandbedingung von FLUENT durch Extrapolation der benötigten Informationen aus dem Inneren des Rechengebiets ermittelt – vgl. auch Kap. 4. Wie an den Einlässen herrschte am Auslass ein Referenzdruck von 1013 mbar. Für in Wasser gelöste Spezies wurde an den Einstromrändern jeweils eine homogene Konzentrationsverteilung über den gesamten Querschnitt (Dirichlet-Randbedingung) gewählt, wobei durch die einzelnen Einlässe jeweils unterschiedliche Spezies in den Reaktor gelangten. Am Auslass der Mischzone wurde bezüglich des Speziestransports ebenso wie an den festen Wänden mit einer Neumann-Randbedingung gearbeitet.

3.2.1 Hydrodynamik

In Abhängigkeit der Reynolds-Zahl, wobei nur der Bereich stationärer Strömungen ($Re < 240$) betrachtet wird, bilden sich in der Mischzone drei stationäre Strömungen aus, die sich durch die von der Umlenkung der Einlassströme hervorgerufene Sekundärströmung unterscheiden – vgl. Abb. 3.4.

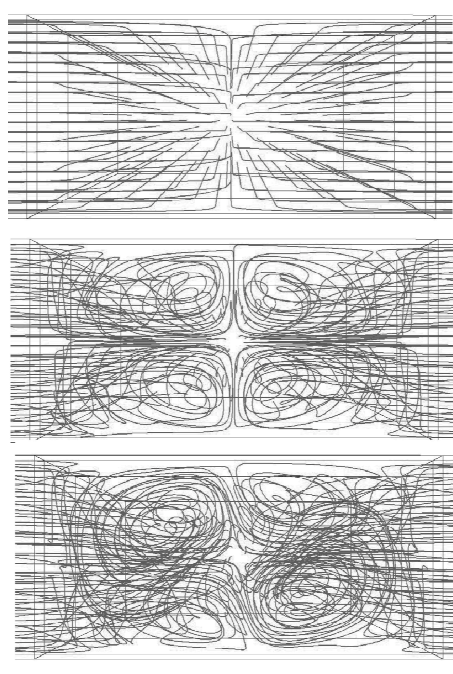


Abb. 3.4 Abbildung aus [Stemich 2006]. Variation der Reynolds-Zahl. Stromlinien der sich ausbildenden drei Strömungsbereiche – oben: streng laminare Strömung, $Re < 40$; Mitte: Vortex-Flow, $40 < Re < 138$, unten: $138 < Re < 240$. Blickrichtung vom Kopf des Mikroreaktors entlang des Mikrokanals in Richtung des Auslasses. Die gefundenen Strömungsbereiche gelten für den T200-Mikroreaktor sowie alle Reaktoren gleicher Geometrie und Oberflächenbeschaffenheit der Reaktorinnenwände.

Für $Re < 40$ liegt eine streng laminare Kanalströmung ohne Strömung senkrecht zur Hauptströmungsrichtung, d. h. der axialen Richtung des Mikrokanals vor. Die Kontaktfläche zwischen den beiden Einlassvolumenströmen ist identisch mit der Spiegelsymmetrieebene parallel zu den Einlassflächen des Mikroreaktors. Im Strömungsbereich des Vortex-Flows ($40 < Re < 138$) existiert diese Kontaktfläche in unveränderter Form. Allerdings liegt in diesem Strömungsbereich bereits eine Sekundärströmung in Form zweier Doppelwirbel vor, welche Fluidelemente innerhalb einer Kanalhälfte zur Kontaktfläche hin und wieder von ihr weg befördert. Die Wirbelströmung wird durch die bei der Umlenkung auf das Fluid wirkenden Zentrifugalkräfte hervorgerufen. Erst ab einer Reynolds-Zahl $Re > 138$ kommt es zu einem Übergreifen der Wirbelströmungen in die jeweils andere Kanalhälfte, wodurch die Kontaktfläche aufgerollt und dabei vergrößert wird. Diese Strömung wird als Engulfment-Flow bezeichnet.

Die genannten Strömungsformen und Umschlagspunkte wurden auch von [Hoffmann et al. 2006], [Soleymani et al. 2008] und [Dreher et al. 2009] gefunden. Soleymani setzte dabei für die numerischen Simulationen ebenfalls FLUENT ein. Neben der Analyse der auftretenden Strömungsbereiche untersuchte diese Arbeitsgruppe die Einflüsse einer Variation des Winkels der Einlasskanäle zueinander sowie des Aspektverhältnisses. Ferner wurden Mikroreaktoren untersucht, deren Mikrokanal sich zum Auslass hin verbreitert. Auch [Wong et al. 2004] untersuchten das Mischverhalten von T-Mikromischern bei unterschiedlichen Reynolds-Zahlen für unterschiedliche Geometrien. Interessanterweise führten sie die Ausbildung von Sekundärströmungen auf ein nicht zum Einlassquerschnitt symmetrisches Geschwindigkeitsprofil der Einlassströmung zurück.

Der sich unmittelbar dem Engulfment-Flow anschließende Strömungsbereich ist dadurch charakterisiert, dass sich ebenfalls Wirbelstrukturen ausbilden, diese jedoch nach einer kurzen Lauflänge wieder zusammenfallen, um anschließend neu zu entstehen. Die festgestellten zeitlichen Fluktuationen haben eine Frequenz von ca. 500 Hz. Deutlich größere Reynolds-Zahlen ($Re > 500$) führen schließlich zu chaotischen Wirbelablösungen. Der Strö-

mungsbereich $Re > 240$ wurde von [Dreher et al. 2009] eingehend untersucht.

3.2.2 Transport eines Spurstoffes

Spurstoffversuche, welche mit Rhodamin B ($Sc \approx 3600$) sowohl numerisch als auch experimentell durchgeführt wurden – vgl. [Stemich 2006] sowie [Hoffmann et al. 2006] – zeigen deutlich die Vergrößerung der Kontaktfläche zwischen den Fluidströmen unterschiedlicher Zusammensetzung im Engulfment-Flow – vgl. Abb. 3.5.

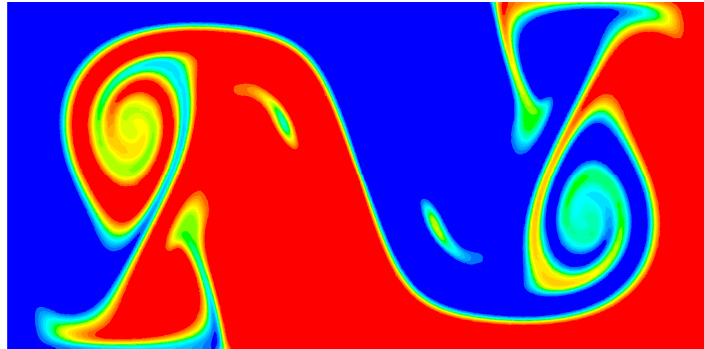


Abb. 3.5 Simulation unter Lösung der Speziesgleichung für einen Spurstoff: Aufnahme des Konzentrationsfelds des Spurstoffs Rhodamin B bei $z_{ax} = 500 \mu\text{m}$ im T400-Mikroreaktor bei $Re = 186$ (Engulfment-Flow). Rote Bereiche kennzeichnen die maximale Konzentration. In den blau gefärbten Bereichen liegt der Spurstoff nicht vor.

Die Variation der Reynolds-Zahl im Rahmen von Strömungssimulationen mit Rhodamin B als Spurstoff zeigte, dass durch eine Steigerung der mittleren Strömungsgeschwindigkeit die Intensität des Mischens nach [Rose 1959] – vgl. auch Kap. 9.1.1, Gl. 9.7 – signifikant ansteigt, und die Längenskala der Segregation deutlich sinkt, wenn die laminare, stationäre Strömung in den Engulfment-Flow übergeht – vgl. Abb. 3.6. Die Ursache dafür ist das Aufrollen der Kontaktfläche im Engulfment-Flow, was zu einer Verkleinerung der Längenskala der Segregation (zur Definition vgl. Kap. 9) durch die Ausbildung feiner, lamellarer Strukturen führt.

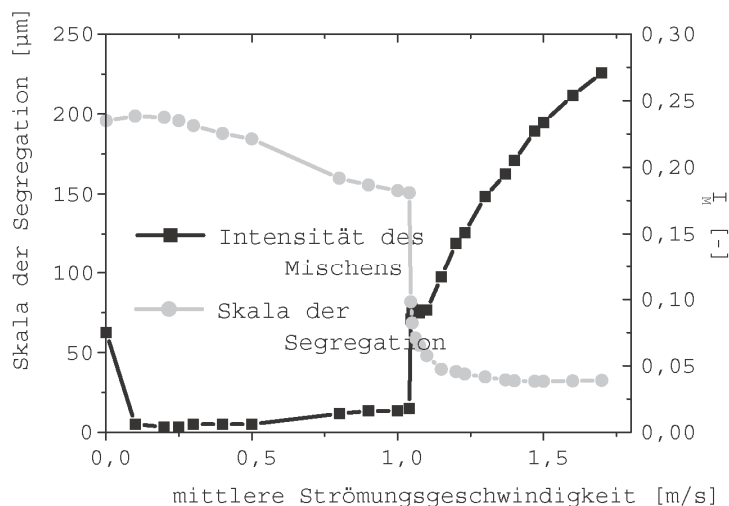


Abb. 3.6 Abbildung aus [Bothe et al. 2008]. Abhängigkeit der Intensität des Mischens und der Längenskala der Segregation von der mittleren Strömungsgeschwindigkeit. Der signifikante Anstieg der Intensität des Mischens bzw. die deutliche Abnahme der Längenskala der Segregation findet im Übergangsbereich vom Vortex- in den Engulfment-Flow statt.

Eine Verbesserung der Mischgüte mit zunehmender Strömungsgeschwindigkeit wurde für T-Mikroreaktoren durch [Wong et al. 2004] und [Engler et al. 2004] ebenfalls gefunden. Für Mischanwendungen im Bereich stati-

onärer, laminarer Strömungen ist somit eine Strömung im Bereich $138 < Re < 240$ zu wählen, weil die sich bildenden schmalen Lamellen gute Bedingungen für das diffusive Mischen darstellen.

Die Simulationen, bei denen die Speziesgleichung für einen Spurstoff gelöst wurde, wurden auch für eine qualitative Validierung zwischen Experiment und numerischer Simulation herangezogen. Dabei zeigt sich eine gute qualitative Übereinstimmung – vgl. Abb. 3.7. Die Aufnahme des Konzentrationsfeldes aus dem Experiment zeigt jedoch deutlich feinere Strukturen als die entsprechende Aufnahme aus der Simulation, welche auf einem Gitter mit insgesamt neun Millionen Zellen, d. h. einer durchschnittlichen Gitterweite von $h = 1,6 \mu m$ durchgeführt wurde. Diese Auflösung reichte offenbar nicht aus, um die feinsten Längenskalen des Konzentrationsfeldes aufzulösen. Lediglich für die Auflösung des Geschwindigkeitsfeldes ist sie ausreichend. [Stemich 2006] konnte zeigen, dass das Geschwindigkeitsfeld für eine Strömung von $Re > 138$ bei einer Gitterauflösung von $h = 2,5 \mu m$ vollständig aufgelöst ist.

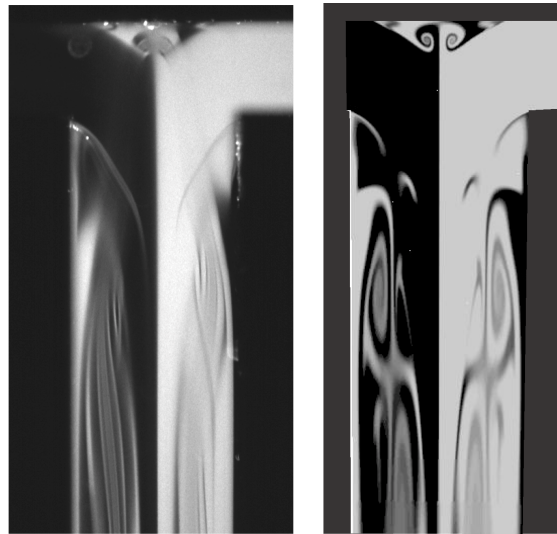


Abb. 3.7 Abbildung aus [Stemich 2006]. Vergleich der Simulationsergebnisse (rechts) für den Transport eines Spurstoffs (Rhodamin B) mit dem Experiment (links). Die numerischen Simulationen wurden auf einem Rechengitter mit 9 Mio. Zellen für eine Strömung mit $Re = 186$ durchgeführt.

3.2.3 Druckverlust und Energiedissipation

Mit einer Gitterauflösung von $h = 2,5 \mu m$ ist bereits eine Analyse des Druckverlustes ebenso wie eine Analyse der Energiedissipation möglich. Dabei zeigt ein Vergleich des Druckverlustes über die Mischzone zu verschiedenen Reynolds-Zahlen, dass mit steigender Strömungsgeschwindigkeit der Druckverlust erwartungsgemäß zunimmt – vgl. Abb. 3.8. Die dabei für den Vortex-Flow wie für den Engulfment-Flow festgestellten Abweichungen im Kopfbereich des Mikroreaktors von einem linearen Verlauf des Druckverlustes sind auf die Umlenkung der Strömung zurückzuführen. Der zusätzliche Druckverlust nimmt dabei mit steigender Strömungsgeschwindigkeit zu. Auf den Anstieg des Druckverlustes im Kopfbereich folgt ein Plateau konstanten Drucks. In diesem Bereich des Mikrokanals findet das Mischen durch Konvektion statt – vgl. [Stemich 2006]. Innere Reibung sowie Wandreibungskräfte lassen jedoch die im Vortex-Flow bzw. Engulfment-Flow existierende Sekundärströmung abklingen, so dass die Strömung zu einer voll entwickelten, laminaren Kanalströmung mit einem linearen Druckverlust übergeht.

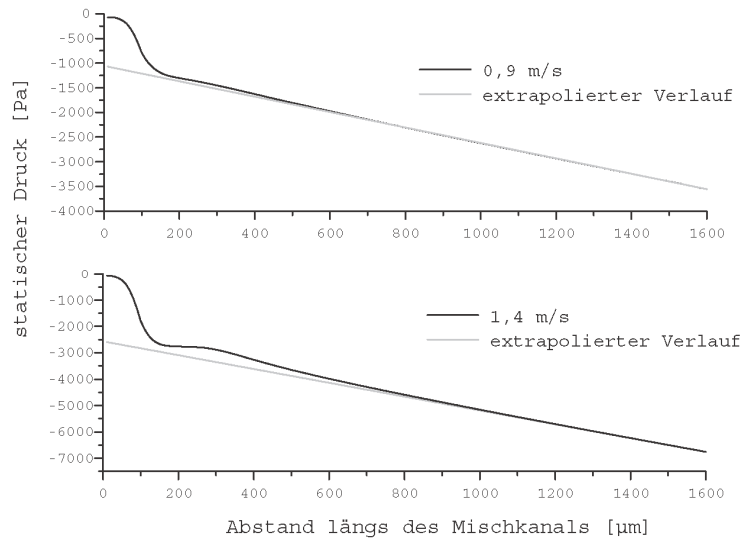


Abb. 3.8 Abbildung aus [Stemich 2006]. Verlauf des statischen Drucks über den Mikrokanal für $Re = 186$ (Engulfment-Flow, $U = 1,4$ m/s) und $Re = 120$ (Vortex-Flow, $U = 0,9$ m/s). In den Simulationen wurde dazu am Einlass ein Druck von $p = 0$ Pa angenommen. Der Druck am Auslass ergibt sich durch Lösung der Navier-Stokes-Gleichungen.

Die durch die Umlenkung der Strömung im Fall $Re > 40$ hervorgerufene relative Bewegung der Fluidelemente zueinander führt zu einem zusätzlichen Energieeintrag quer zur Strömungsrichtung. Wird die Energiedissipation in Querrichtung auf die Gesamtenergiedissipation bezogen, so zeigt sich, dass dieses Verhältnis im Bereich der Strömungsumlenkung zunächst stark ansteigt, wobei das Maximum dieses Anstiegs von der Strömungsgeschwindigkeit abhängt und um so höher ausfällt, je größer die mittlere Strömungsgeschwindigkeit ist. Gleichzeitig wird eine Ausdehnung des Bereichs, in dem Energie in Querrichtung dissipiert wird, in Richtung der axialen Hauptachse festgestellt:

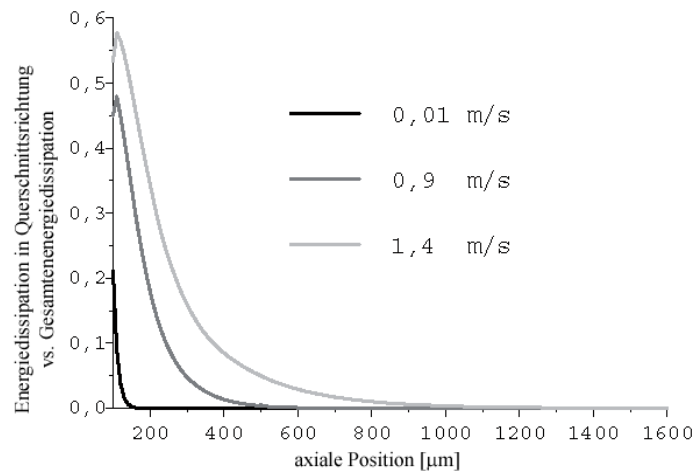


Abb. 3.9 Abbildung aus [Stemich 2006]. Energiedissipation in Querschnittsrichtung bezogen auf die Gesamtenergiedissipation zu unterschiedlichen, mittleren Strömungsgeschwindigkeiten.

3.2.4 Verweilzeitverhalten

Die Wahrscheinlichkeit der Aufenthaltsdauer eines Fluidelements im Reaktor liefert ein Maß für die Makrovermischung eines Reaktors. Wenn die Aufenthaltsdauer aller Fluidelemente gleich groß ist, so liegt eine ideale Makrovermischung vor. Die Analyse des Verweilzeitverhaltens in der Mischzone des T-Mikroreaktors zeigt,

dass bei höheren Reynolds-Zahlen eine engere Verweilzeitverteilung erhalten wird – vgl. Abb. 3.10. Durch die gute Vermischung in Querrichtung im Fall des Engulfment-Flows wird die durch die laminare Kanalströmung mit ihrem parabolischen Strömungsprofil hervorgerufene axiale Dispersion zurückgedrängt.

Anmerkung: Im Rahmen der ersten beiden Projektphasen wurden auch Zickzack-Mischer untersucht. Da sich die hier vorgestellten Arbeiten ausschließlich auf den T-Mikroreaktor beziehen, werden die Ergebnisse aus den Simulationen zu den Zickzack-Mischern hier nicht vorgestellt. Es sei auf die bereits genannte Literatur verwiesen. Die Simulationsergebnisse zum reaktiven Strömungsmischen einer Neutralisationsreaktion zwischen Salzsäure und Natronlauge werden im Kap. 7 eingehender betrachtet, da dort die Erweiterung des für die Simulationen verwendeten Modells um die Berechnung einer Produktverteilung eingehender beschrieben wird.

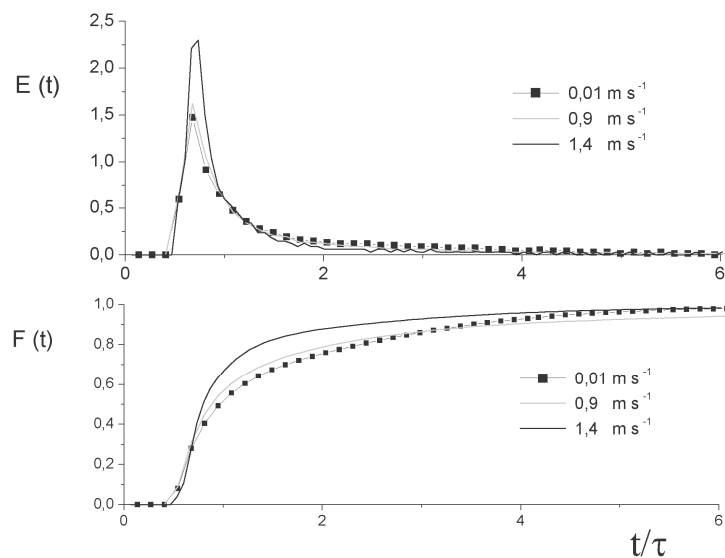


Abb. 3.10 Abbildung aus [Stemich 2006]. Verweilzeitspektrum (oben) und Verweilzeitsummenkurve (unten) versus dimensionslose Zeit für die Mischzone bei einer mittleren Strömungsgeschwindigkeit von 0,01 m/s, 0,9 m/s und 1,4 m/s.

3.3 Abgrenzung der vorangegangenen Arbeiten zu den eigenen Arbeiten

In den ersten beiden Projektphasen wurde, wie oben beschrieben, das Strömungsmischen in der Mischzone des T-Mikroreaktors analysiert. Dazu wurden geeignete Mischmaße definiert und ausgewertet. Bei den in diesen Simulationen verwendeten chemischen Spezies handelte es sich im Wesentlichen um Spurstoffe, die in idealer Verdünnung in Wasser gelöst vorlagen. Chemische Reaktionen wurden lediglich am Beispiel der Neutralisation von Salzsäure und Natronlauge untersucht, wobei der Schwerpunkt der Untersuchungen auf der Prüfung und Verifikation eines neuen Ansatzes lag, mit dem quasi-instantane Reaktionssysteme wie die genannte Neutralisation simuliert werden können.

Der Schwerpunkt der vorliegenden Arbeit liegt dagegen auf der numerischen Simulation des reaktiven Strömungsmischens schneller chemischer Reaktionen im gesamten T-Mikroreaktor. Dazu werden neue mathematische Ansätze entwickelt, die eine Analyse des reaktiven Strömungsmischens unter Auflösung aller relevanten Längenskalen im gesamten Mikrokanal erlauben. Ferner wird der bestehende Ansatz zur Handhabung quasi-instanter Reaktionen um die Berechnung der Produktverteilung erweitert.

Zur Analyse des reaktiven Strömungsmischens werden im Rahmen dieser Arbeit die wohleingeführten verfahrenstechnischen Kennzahlen für Umsatz, Ausbeute und Selektivität in die Routinen zur Auswertung der Simulationen eingebaut. Ferner werden die bereits bekannten Maße des Strömungsmischens und die verfahrenstechnischen Kennzahlen zur Bewertung eines Prozesses hinsichtlich seiner Leistungsfähigkeit erweitert, um Aussagen über die im Mikroreaktor stattfindenden Prozesse treffen zu können.

4. Numerische Simulation des reaktiven Strömungsmischens

Numerische Simulationen des (reaktiven) Strömungsmischens von Salzlösungen in Mikroreaktoren liefern direkt detaillierte, integrale wie lokale Informationen über die Eigenschaften einer Fluidströmung und den Spezies-transport in diesem Fluid. Darüber hinaus erlauben sie eine einfache Variation der Reaktionsparameter und Operationsbedingungen der Reaktionssysteme. Durch die Möglichkeit, die für das reaktive Strömungsmischen relevanten Zeitskalenverhältnisse von Transport und Reaktion unter Verwendung künstlicher, vereinfachter Reaktionssysteme beliebig zu variieren, erlaubt die schnelle, gezielte Untersuchung spezieller Eigenschaften des reaktiven Strömungsmischens, ohne dass dafür geeignete Reaktionssysteme gefunden werden müssen.

In der Literatur existieren zahlreiche Beispiele für die Anwendung numerischer Methoden zur Untersuchung des (reaktiven) Strömungsmischens in Mikroreaktoren. Mittels numerischer Simulationen wurden sowohl einphasige wie auch mehrphasige, reaktive und nichtreaktive Fluidströmungen in Mikroreaktoren untersucht – vgl. z. B. [Ghidersa et al. 2004], [Quian und Lawal 2006], [Kashid et al. 2007, zwei Veröffentlichungen] oder [Di Miceli Raimondi et al. 2008]. Eine Beschreibung des Vorgehens zur numerischen Evaluierung eines komplexen Reaktionssystems (hier die Oxidation von Ethan zu Ethin) für eine industrielle Anwendung in einem Mikroreaktorsystem liefert [Yang et al. 2008].

Zur Anwendung kommen bei den numerischen Simulationen sowohl kommerzielle als auch nichtkommerzielle CFD-Programme. Unter den kommerziellen Programmen findet besonders Ansys FLUENT zahlreiche Anwendungen. So führten [MacInnes et al. 2005] Mischgüteuntersuchungen alternierender Strömungen in Mikrosystemen mittels FLUENT durch. Chemische Reaktionen berücksichtigten bei ihren Rechnungen beispielsweise [Bazylak et al. 2005]. Sie untersuchten dabei eine T-förmige Brennstoffzelle mit für Mikroreaktoren typischen Abmessungen mittels FLUENT, wobei in den Simulationen die Navier-Stokes-Gleichungen unter Vernachlässigung der viskosen Erwärmung und der Annahme isothermer Bedingungen numerisch gelöst wurden. [Aoki et al. 2004] lösten mittels FLUENT die Navier-Stokes-Gleichungen und die Differentialgleichungen für den Spezies-transport in einer laminaren Strömung für Mikroreaktoren. Im Gegensatz zu den vorliegenden Arbeiten wurde in dieser Arbeit keine Lösung, sondern ein Gemisch miteinander reagierender Komponenten ohne Lösungsmittel untersucht. Dies erlaubte es, die in FLUENT implementierten Mischungs- und Reaktionsmodelle zu nutzen. [Tonomura et al. 2004] schließlich verwendeten FLUENT in Kombination mit eigenen Erweiterungen für eine automatisierte Verbesserung des Designs eines Mikroreaktors (plate-fin microreactor) auf der Basis der Strömungsberechnungen numerischer Simulationen.

Neben der von FLUENT verwendeten Finite-Volumen-Methode kommen bei der direkten numerischen Simulation von Fluidströmungen in Kombination mit (reaktivem) Stofftransport Finite-Element-Methoden (vgl. z. B. [Hassell und Zimmerman 2006]) und die Lattice-Boltzmann-Methode (siehe z. B. [Sullivan et al. 2007] oder [Li und Chen 2005]) zur Anwendung.

4.1 Kontinuumsmechanische Grundgleichungen

Reaktives Strömungsmischen in Mikroreaktoren findet in Apparaten statt, deren charakteristische Abmessungen so klein sind, dass zunächst zu prüfen ist, ob eine kontinuumsmechanische Beschreibung der Strömungen durch makroskopische Größen (Druck, Dichte, Geschwindigkeit) statthaft ist. [Guo und Li 2003] sowie [Lee et al. 2005] konnten zeigen, dass im Fall einer wässrigen, einphasigen Fluidströmung, welche im Rahmen dieser Arbeit ausschließlich betrachtet wird, die kontinuumsmechanische Beschreibung auf der Basis der makroskopischen Gleichungen für Masse, Impuls, Speziesstoffmenge und Energie möglich ist.

Die numerische Simulation des reaktiven Strömungsmischens erfordert damit das Lösen der Transportgleichungen für Masse, Impuls und Spezieskonzentration. Auf die Lösung der Transportgleichung für die Energie wird im Rahmen dieser Arbeit verzichtet. Zum einen werden nur chemische Reaktionen in Wasser gelöster Spezies untersucht, wobei die Spezieskonzentrationen so niedrig gewählt werden, dass stark verdünnte Lösungen ($c_{ges} \leq 3 \text{ mol/m}^3$; Definition gemäß [Atkins 2001]) vorliegen. Es wird daher davon ausgegangen, dass die bei der Reaktion entstehende Reaktionswärme auf Grund der hohen Wärmekapazität des Lösungsmittels Wasser ($c_{p,m} = 75,291 \text{ J/(K mol)}$, [Atkins 2001]) aufgenommen wird, ohne dass es zu einer das Strömungsverhalten des Lösungsmittels beeinflussenden Temperaturerhöhung kommt. Zum anderen wird auf Grund der hohen Wärmekapazität und der niedrigen Viskosität von Wasser davon ausgegangen, dass trotz der in Mikrosystemen relevanten

viskosen Erwärmung eine signifikante Erhöhung der Temperatur des Lösungsmittels und damit eine Veränderung seines Fließverhaltens noch keine Rolle spielt.

Im Rahmen dieser Arbeit werden neben den noch einzuführenden Modellgleichungen die vollen Transportgleichungen für Masse

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \mathbf{v}) = 0, \quad (4.1)$$

Impuls

$$\frac{\partial (\rho \mathbf{v})}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \mathbf{v} \otimes \mathbf{v}) = \nabla \cdot \mathbf{S} + \rho \mathbf{f} \quad (4.2)$$

und Spezieskonzentration

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} + \nabla \cdot (c_i \mathbf{v} - D_i \nabla c_i) = R_i^{ges} \quad (4.3)$$

mittels direkter numerischer Simulationen gelöst. In diesen Gleichungen ist $\mathbf{S}$ der Spannungstensor, welcher die auf das Fluid wirkenden Kontaktkräfte (Druck- und Reibungskräfte) erfasst. Der Vektor $\mathbf{f}$ stellt hingegen die auf das Fluid wirkenden Volumenkräfte (z. B. Schwerkraft) dar, wobei der Term im Rahmen der vorliegenden Arbeit auf Grund der geringen Dimensionen des Mikroreaktors vernachlässigt wird. In der Speziesbilanz ist D_i der effektive Diffusionskoeffizient der Spezies i , R_i^{ges} beschreibt die Summe der chemischen Reaktionen, an denen die Spezies i teilnimmt, und stellt damit einen Quellterm für die Spezieskonzentration c_i dar.

Die physikalischen und chemischen Eigenschaften des Systems – hier ausschließlich eine einphasige Flüssigkeit – erlauben Vereinfachungen der Transportgleichungen: Erfolgt das Strömungsmischen in flüssigen, Newtonischen Fluiden bei niedrigen Geschwindigkeiten, d. h. bei laminarer Strömung und bei gleichen Volumen der zu mischenden Ströme, so verhält sich das Fluid inkompressibel

$$\nabla \cdot \mathbf{v} = 0. \quad (4.4)$$

Wirken die gelösten Spezies in keiner Weise auf das Fluid zurück, so ist seine Dichte über den gesamten Reaktor konstant. Die Impulsbilanz vereinfacht sich damit für ein Newtonsches Fluid zu

$$\rho \frac{\partial \mathbf{v}}{\partial t} + \rho \mathbf{v} \cdot \nabla \mathbf{v} = \nabla \cdot (-p \mathbf{I} + \mathbf{S}). \quad (4.5)$$

Darin ist p der Druck und $\mathbf{I}$ der Einheitstensor. $\mathbf{S}$ ist nun der Zähigkeitsspannungstensor mit

$$\mathbf{S} = 2\eta \mathbf{D}, \quad (4.6)$$

wobei $\mathbf{D}$ der Deformationsratentensor mit

$$\mathbf{D} = \frac{1}{2} (\nabla \mathbf{v} + (\nabla \mathbf{v})^T) \quad (4.7)$$

ist, welcher die Relativbewegungen innerhalb des Fluids beschreibt. Die Lösung der Navier-Stokes-Gleichungen unter Beachtung der Forderung nach Massenerhaltung liefert das Geschwindigkeitsfeld des Fluids. Im Fluid gelöste Spezies werden durch die Strömung des Fluids mitbewegt. Da die Spezies nicht allein durch Konvektion, sondern durch weitere Transportprozesse wie Diffusion oder Elektromigration transportiert werden, können sie sich quer zu den Stromlinien des Lösungsmittels bewegen. Im Rahmen dieser Arbeit werden gelöste Spezies als masselos betrachtet. Ihre Bewegung wirkt nicht zurück auf die Massenerhaltung und damit die Hydrodynamik des Lösungsmittels. Damit ist es möglich, die Gleichungen für den Impuls- und Speziestransport sequentiell zu lösen und die Strömungseigenschaften der Lösung allein über das Lösungsmittel zu beschreiben. Die Massenerhaltung gilt dann jedoch lediglich für das Lösungsmittel und kann nicht mehr auf die gelösten Spezies angewandt werden. Für sie ist die Stoffmenge die einzige Erhaltungsgröße.

Der Stofftransport durch Diffusion wird im Allgemeinen durch verschiedene Felder hervorgerufen. Der resultierende Diffusionsstrom $\mathbf{j}_i$ einer Spezies ergibt sich aus der Summe der durch die einzelnen Kräfte induzierten Diffusionsströme

$$\mathbf{j}_i = \mathbf{j}_i^D + \mathbf{j}_i^P + \mathbf{j}_i^F + \mathbf{j}_i^T \quad (4.8)$$

mit der molekularen Diffusion $\mathbf{j}^D$, der Druckdiffusion $\mathbf{j}^P$, der Kraftfelddiffusion $\mathbf{j}^F$ und der Thermodiffusion $\mathbf{j}^T$. Bei geladenen Teilchen sind zusätzlich noch die durch elektrische Felder und geladene Teilchen selbst hervorgerufenen Stofftransportvorgänge zu berücksichtigen. Im Fall einer starken bzw. idealen Verdünnung einer Lösung, in der sich gelöste Spezies ohne Einwirken eines elektrischen Feldes bewegen, ist die molekulare Diffusion der dominante Transportvorgang. Er wird in sehr guter Genauigkeit durch die Maxwell-Stefan-Gleichung beschrieben. Die Anwendung dieser Gleichung ist jedoch erschwert, da sie implizit in den Diffusionsströmen ist und die in ihr auftretenden Maxwell-Stefan-Diffusionskoeffizienten meist nicht bekannt sind – vgl. [Bird et al. 2002].

Eine einfache Alternative bietet das Fick'sche Gesetz. In seiner vereinfachten Form ist es ohne großen Fehler nur zur Beschreibung der Diffusion in stark verdünnten Gemischen anwendbar – vgl. [Taylor und Krishna 1993]. Ursache für den Stofftransport einer Spezies durch molekulare Diffusion gemäß dem Fick'schen Gesetz ist ein Konzentrationsgradient der transportierten Spezies.

$$\mathbf{J}_i^D = -D_i \nabla c_i. \quad (4.9)$$

Dies führt auf den Ausdruck für den molekularen Stofftransport in Gl. (4.3), wobei im Rahmen dieser Arbeit der Diffusionskoeffizient der Spezies i im gesamten Bilanzraum als konstant angenommen wird, so dass Gl. (4.3) vereinfacht werden kann zu

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla c_i - D_i \Delta c_i = R_i^{ges}. \quad (4.10)$$

Dabei werden in dieser Arbeit unter den gegebenen Konzentrationsverhältnissen die Einflüsse weiterer Spezies auf den Diffusionskoeffizienten einer Spezies ebenso vernachlässigt, wie seine Konzentrationsabhängigkeit¹. Das heißt, es wird mit den aus der Literatur entnommenen Diffusionskoeffizienten gearbeitet.

Für die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten ionischen Reaktionssysteme wird angenommen, dass sich die Ionen wie passive Spezies verhalten, d. h. untereinander wie zu dem Lösungsmittel keine Wechselwirkungen eingehen. Unter dieser Annahme wird das Strömungsverhalten des Lösungsmittels nicht durch die Anwesenheit der Spezies beeinflusst. Diese Vereinfachung ist nur für stark verdünnte Systeme zulässig, weshalb die gewählten Spezieskonzentrationen für die Simulationen wie für die Experimente sehr klein sind. In der Regel wird $c_{ges} < 3 \text{ mol/m}^3$ gewählt.

Elektrische Wechselwirkungen der geladenen Ionen untereinander sind auf Grund der in (makroskopischen) Lösungen geltenden Elektroneutralität nicht messbar und äußern sich vor allem in den effektiven Diffusionskoeffizienten der einzelnen Spezies. Neben der Konvektion tritt dann nur noch die Diffusion in Form des Fick'schen Gesetzes als weiterer Transportmechanismus in der Speziesgleichung auf.

4.2 Numerisches Lösungsverfahren

Die nachfolgend eingehend beschriebene Methode zur Lösung der differentiellen Transportgleichungen ist für den Speziestransport ohne chemische Reaktion immer konservativ. Diese Eigenschaft gilt jedoch nicht mehr exakt, wenn chemische Reaktionen und damit Quellterme auftreten. Das Auftreten von Quelltermen erfordert daher immer die Überprüfung der Stoffmengenerhaltung.

Die numerischen Simulationen werden mittels des kommerziellen Strömungslösers FLUENT in den Versionen 6.2.16 und 6.3.26 durchgeführt. Das Programm verwendet die Finite-Volumen-Methode, um die differentiellen Transportgleichungen in einem hier als ortsfest gewählten Bilanzraum zu lösen. In diesem Kapitel wird das Vorgehen bei der Lösung der differentiellen Transportgleichungen beschrieben, wobei zunächst eine allgemeine Be-

¹ Einen Zugang zu den realen Diffusionskoeffizienten in flüssigen Mehrkomponentensystemen bieten die von [Bardow et al. 2006] und [Kriesten et al. 2009] entwickelten Methoden.

schreibung der verwendeten Methode und des verwendeten Löser angegeben wird, bevor das Vorgehen zur Lösung der Navier-Stokes-Gleichungen eingehender beschrieben wird. Für die Lösung der Speziesgleichungen werden anschließend zunächst die in FLUENT implementierten Routinen beschrieben, bevor im folgenden Kapitel der im Rahmen dieser Arbeit verwendete Ansatz zur Simulation des Speziestransports über den gesamten Mikroreaktor erklärt wird. Dabei wird in den einzelnen Kapiteln insbesondere auch auf die Besonderheiten von FLUENT eingegangen.

Alle Erläuterungen werden in diesem Kapitel für den Fall einer Simulation auf einem dreidimensionalen Gitter gegeben. Die Besonderheiten und Unterschiede bei den Simulationen auf einem zweidimensionalen Gitter unter Verwendung des in Kap. 5 näher beschriebenen Modells werden im Rahmen des genannten Kapitels aufgeführt.

4.2.1 Örtliche Diskretisierung – Finite-Volumen-Methode

Die Lösung der stationären Transportgleichungen in einem Bilanzgebiet, das ganz oder in Teilen dem zu untersuchenden Mikroreaktor entspricht, erfolgt mittels FLUENT nach der Finite-Volumen-Methode (kurz FVM). Dazu wird das Reaktorvolumen lückenlos in Kontrollvolumen zerlegt, die jeweils einen Rechenpunkt beinhalten. Die Rechenpunkte liegen bei der Verwendung des zellzentrierten Löser im Zentrum der Kontrollvolumen. Auf Grund der rechtwinkligen Geometrie der untersuchten Mikroreaktoren bietet es sich an, die Diskretisierung auf der Basis eines orthogonalen Gitters mit kubischen Gitterzellen vorzunehmen. Das kartesische Koordinatensystem wird dabei so im Bilanzgebiet platziert, dass die z-Richtung mit ausschließlich positiven Koordinaten in Richtung der Hauptströmung durch den Mikrokanal zeigt, die x-Achse senkrecht auf den Einlässen steht, die äquidistant vom Ursprung entfernt liegen, und die y-Achse die Höhe im Mikrokanal mit ausschließlich positiven Koordinaten angibt.

Auf dem gewählten Rechengitter werden die differentiellen Bilanzgleichungen für jeden Rechenpunkt aufgestellt, anschließend in ein System von algebraischen Gleichungen überführt und gelöst, wobei ein Gauß-Seidel-Verfahren in Verbindung mit einer algebraischen Multigrid-Methode verwendet wird.

Im ersten Schritt der FVM werden die lokalen, differentiellen Bilanzgleichungen, die im allgemeinen Fall einer volumenspezifischen, extensiven Größe ϕ im stationären Fall die allgemeine Form

$$\nabla \cdot (\rho \phi \mathbf{v} - \rho D_\phi \nabla \phi) = S_\phi \quad (4.11)$$

besitzen, in ihre integrale Form überführt:

$$\int_V \text{div}(\rho \mathbf{v} \phi - \rho D_\phi \nabla \phi) dV = \int_V S_\phi dV. \quad (4.12)$$

Die so erhaltenen, integralen Bilanzgleichungen werden für jedes Kontrollvolumen so aufgestellt, dass jeweils der an einem Rechenpunkt vorliegende Wert der extensiven Größe über das gesamte Kontrollvolumen integriert wird. Der Wert am Rechenpunkt gilt somit für die betrachtete Transportgröße innerhalb des gesamten Kontrollvolumens. Der Gauß'sche Integralsatz überführt das den Transport beschreibende Volumenintegral auf der linken Seite von Gl. (4.12) in ein Oberflächenintegral über die gesamte Oberfläche des Kontrollvolumens.

$$\int_A (\rho \phi \mathbf{v} - \rho D_\phi \nabla \phi) \mathbf{n} dA = \int_V S_\phi dV \quad (4.13)$$

Mit der Annahme, dass auf jeder der Seite eines Kontrollvolumens eine homogene Verteilung des Integranden vorliegt, kann das Oberflächenintegral für jede Seite eines Kontrollvolumens unter Verwendung der Mittelpunktsregel, die in ihrer allgemeinen Form

$$\int_A \phi_f dA = \bar{\phi}_f A \approx \phi_f A \quad (4.14)$$

mit A als Fläche der Seite eines Kontrollvolumens lautet, umgeschrieben werden, so dass

$$\sum_f^{N_f} \rho_f \mathbf{v}_f \phi_f \mathbf{n}_f A_f - \sum_f^{N_f} \rho_f D_\phi \nabla \phi_f \mathbf{n}_f A_f \equiv \int_V S_\phi dV \quad (4.15)$$

folgt. Darin beziehen sich alle mit f indizierten Größen und Vektoren jeweils auf eine Randfläche einer kubischen Zelle. Die benötigten Werte der einzelnen Größen im Schwerpunkt einer Seite müssen durch ein geeignetes Verfahren gleicher Fehlerordnung interpoliert werden, um die Fehlerordnung beizubehalten. In FLUENT stehen für die Approximation des konvektiven Terms ein UPWIND-Verfahren zweiter Ordnung sowie das QUICK-Verfahren zur Verfügung. Bei der Diskretisierung des diffusiven Terms verwendet FLUENT ein Zentrale-Differenzen-Verfahren. Beim UPWIND-Verfahren zweiter Ordnung werden die Werte ϕ_f auf den Rändern nach

$$\phi_f = \phi_{uc} + \nabla \phi_{uc} \Delta \mathbf{s} \quad (4.16)$$

approximiert, wobei der Index uc für das stromaufwärts liegende Kontrollvolumen steht und $\Delta \mathbf{s}$ den Richtungsvektor vom Zentrum dieses Kontrollvolumens auf das Zentrum der Kontrollvolumenseite bezeichnet. Der in dieser Gleichung auftretende Gradient wird nach

$$\nabla \phi_{uc} = V_{uc}^{-1} \sum_f^{N_f} \bar{\phi}_f A_f \quad (4.17)$$

berechnet. Darin ist V der Volumeninhalt des Kontrollvolumens, A_f die Fläche des Randes und $\bar{\phi}_f$ der Mittelwert zu den beiden ϕ -Werten der über die Kontrollvolumenseite benachbarten Rechenpunkte.

Beim QUICK-Verfahren (QUICK = Quadratic Upwind Interpolation for Convective Kinematics) werden die Werte von ϕ_f auf den Kontrollvolumengrenzen mittels eines Dreipunktverfahrens aus zwei stromaufwärts und einem stromabwärts zu dem Kontrollvolumenrand liegenden Rechenpunkten als massengewichtetes Mittel aus einem UPWIND- und einem Zentrale-Differenzen-Verfahren zweiter Ordnung gewonnen. Die resultierende, von FLUENT verwendete Gleichung lautet

$$\phi_f = \left[\frac{h_{dc}}{h_{ac} + h_{dc}} \phi_{ac} + \frac{h_{ac}}{h_{ac} + h_{dc}} \phi_{dc} \right] + (1 - \theta) \left[\frac{h_{uc} + 2h_{ac}}{h_{uc} + h_{ac}} \phi_p - \frac{h_{ac}}{h_{uc} + h_{ac}} \phi_{uc} \right]. \quad (4.18)$$

Der Index uc bezeichnet den Wert des stromabwärts gelegenen Rechenpunkts. Der Index ac steht für die Zelle, für welche die Diskretisierung der Flussterme vorgenommen wird. Die Werte zu dem stromabwärts gelegenen Rechenpunkt werden mit dc gekennzeichnet. Der Gewichtungsfaktor θ besitzt standardmäßig den Wert $\theta = 1/8$. Bei einem Wert von eins liegt ein UPWIND-Verfahren zweiter Ordnung, bei einem Wert von Null ein Zentrale-Differenzen-Verfahren zweiter Ordnung vor. FLUENT selbst verwendet einen der Lösung angepassten Wert für θ .

Im Vergleich zu anderen Verfahren treten bei der Verwendung des QUICK-Verfahrens weniger Oszillationen auf, allerdings garantiert das Verfahren keine Beschränkung der Lösung des Differentialgleichungssystems und führt daher mitunter zu physikalisch falschen Ergebnissen (vgl. [Noll 1993]), wie sie auch im Rahmen dieser Arbeit beobachtet wurden.

Tritt wie im Fall der zu linearisierenden Gleichung Gl. (4.11) neben den Transporttermen noch ein Quellterm auf, so muss das sich bei der Integration über ein Kontrollvolumen ergebende Volumenintegral des Quellterms ebenfalls approximiert werden. Im einfachsten Verfahren wird die lokale Quellstärke auf der Basis der Mittelpunktsregel approximiert:

$$\int_V S_\phi dV = \bar{S} \Delta V \approx \bar{S} V_{cell}. \quad (4.19)$$

Dabei ist V_{cell} gerade der Volumeninhalt des Kontrollvolumens. Im Fall chemischer Reaktionen hängt die mittlere Quellstärke $\bar{S}$ im Quellterm der Speziesgleichung unmittelbar von der lokalen Konzentration der transportierten Spezies ab, d. h. der Quellterm ist eine Funktion der zu berechnenden Größe. Diese Abhängigkeit kann in FLUENT höchstens durch einen linearen Ansatz approximiert werden,

$$S(\phi) = S_0(\phi) + S' \cdot \phi \quad (4.20)$$

mit $S' = \partial_\phi S$, da ansonsten kein lineares Gleichungssystem mehr erhalten wird. Die Diskretisierung nichtlinearer Quellterme, wie sie bei den im Rahmen dieser Arbeit untersuchten chemischen Reaktionen zweiter Ordnung typischerweise auftreten, führt mit dem Ansatz in Gl. (4.19) zu einer nichtkonservativen Diskretisierung der Speziesgleichung. Genauere Details zur Behandlung des Quellterms werden im Rahmen der Beschreibung zum Vorgehen bei der Implementierung chemischer Reaktionen erläutert.

Die beschriebene örtliche Diskretisierung einer allgemeinen, stationären Transportgleichung ermöglicht ihre Überführung in eine Differenzengleichung, bei der die Berechnung des Wertes ϕ_P für einen Rechenpunkt P auf der Basis der Werte von ϕ_{nb} an den benachbarten Rechenpunkten erfolgt:

$$a_P \phi_P = \sum_{nb} a_{nb} \phi_{nb} + b. \quad (4.21)$$

Der Index nb bezeichnet in dieser Gleichung die Werte der Nachbarzellen. Der Koeffizient a_{nb} beschreibt den Einfluss der Nachbarwerte auf die Größe ϕ . Für die exakten Ausdrücke, die zu diesen Koeffizienten führen, vergleiche [Ferziger und Perić 2008] sowie [Noll 1993]. Die erhaltene Differenzengleichung ist immer dann nichtlinear, wenn die Ausgangsgleichung ebenfalls nicht linear ist. Wie noch gezeigt wird, ist dies insbesondere dann der Fall, wenn als Quellterm der Spezieskonzentration eine Reaktion zweiter oder dritter Ordnung auftritt. Die Differenzengleichung Gl. (4.21) wird für alle Rechenpunkte des Rechengebiets erhalten, so dass jeder Wert ϕ_P eines Rechenpunktes in mehreren linearen Gleichungen auftritt. Der sich auf diese Weise ergebende Satz von Differenzengleichungen wird durch den Löser von FLUENT mittels eines punktimpliziten Gauß-Seidel-Verfahrens – vgl. [Ferziger und Perić 2008], [Noll 1993] oder [Dahmen und Reusken 2006] in Verbindung mit einer algebraischen Mehrgittermethode (AMG) – vgl. z. B. [Ruge und Stüben 1987] oder [Raw 1995] – gelöst.

4.2.2 Zeitdiskretisierung – Euler-Verfahren

Die iterative Lösung nichtstationärer Transportgleichungen der allgemeinen Form

$$\partial_t \phi + \nabla \cdot (\rho \phi \mathbf{v} - \rho D_\phi \nabla \phi) = S_\phi \quad (4.22)$$

erfordert neben der örtlichen Diskretisierung auch eine zeitliche. Dazu wird der zeitlich kontinuierliche Verlauf der Transportgröße nur zu bestimmten Zeitpunkten berechnet. Für die zeitliche Diskretisierung kann die instationäre Transportgleichung einer skalaren Größe mit der Anfangsbedingung

$$\phi(t_0) = \phi^0 \quad (4.23)$$

vereinfacht werden zu:

$$\frac{\partial \phi(t)}{\partial t} = f(t, \phi(t)). \quad (4.24)$$

Die rechte Seite von Gl. (4.24) beinhaltet dabei neben den Flusstermen auch den Quellterm aus Gleichung Gl. (4.22). Die Integration von Gl. (4.24) über die Zeit liefert

$$\int_{t_n}^{t_{n+1}} \frac{d\phi}{dt} dt = \phi^{n+1} - \phi^n = \int_{t_n}^{t_{n+1}} f(t, \phi(t)) dt \quad \text{mit } t_{n+1} > t_n. \quad (4.25)$$

Darin ist $t_{n+1} = t_n + \Delta t$ der neue Zeitpunkt t . Im Folgenden bezeichnet ϕ^{n+1} den Wert von ϕ zum Zeitpunkt t_{n+1} und ϕ^n den Wert von ϕ zum Zeitpunkt t .

Zwar ist die erhaltene Integralgleichung Gl. (4.25) exakt, sie kann jedoch auf Grund der Unkenntnis des zeitlichen Verlaufs der Lösung nicht gelöst werden. Es sind Abschätzungen für das Integral auf der rechten Seite von Gl. (4.25) notwendig. Bei der Vorwärts-Euler-Methode, d. h. einer expliziten Approximation des Integrals, wird ϕ^{n+1} abgeschätzt zu

$$\phi^{n+1} = \phi^n + f(t_n, \phi^n) \Delta t. \quad (4.26)$$

Diese Abschätzung erfolgt mit dem Wert des Integranden aus Gl. (4.25) am Anfangspunkt des Integrationsintervalls. Bei der impliziten Approximation (Rückwärts-Euler-Methode) wird das Integral mit dem Wert des Integranden für $t = t_{n+1}$ abgeschätzt:

$$\phi^{n+1} = \phi^n + f(t_{n+1}, \phi^{n+1}) \Delta t. \quad (4.27)$$

Explizite Verfahren sind gegenüber den impliziten Verfahren weniger aufwendig, erfordern aber kleine Zeitschrittweiten, um stabil zu bleiben. Für die explizite Euler-Methode setzt Stabilität voraus, dass

$$\left| 1 + \Delta t \frac{\partial f(t, \phi)}{\partial \phi} \right| < 1 \quad (4.28)$$

erfüllt ist – vgl. [Ferziger und Perić 2008]. Treten in f nur reelle Werte auf, so vereinfacht sich diese Stabilitätsbedingung zu

$$\left| \Delta t \frac{\partial f(t, \phi)}{\partial \phi} \right| < 2. \quad (4.29)$$

Die Zeitschrittweite für die expliziten Verfahren wird in der Regel so gewählt, dass ϕ pro Zeitschritt weniger als eine Gitterweite h transportiert wird.

Für ein Konvektions-Diffusionsproblem, das unter Verwendung eines Zentrale-Differenzen-Ansatzes diskretisiert wurde, wird die Differenz der Lösung zweier aufeinander folgender Zeitschritte bei ausschließlich positiven Koeffizienten in der Iterationsmatrix für jeden Zeitschritt kleiner, wenn die charakteristische Diffusionszeit, also die Zeit, die für den Transport einer Störung durch Diffusion notwendig ist, kleiner als der Zeitschritt Δt ist

$$\Delta t < \frac{\rho(\Delta x)^2}{2\Gamma} \quad (4.30)$$

und das Verhältnis zwischen der charakteristischen Diffusionszeit und Konvektionszeit kleiner als zwei ist – vgl. [Ferziger und Perić 2008]:

$$\frac{\rho U \Delta x}{\Gamma} < 2. \quad (4.31)$$

Darin ist Γ der Diffusionskoeffizient in der Einheit $[\Gamma] = \text{kg}/(\text{m s})$, Δx eine Wegstrecke und U die charakteristische Geschwindigkeit. Erfolgt die Diskretisierung des konvektiven Terms nach einem Upwind-Verfahren und dominiert der konvektive Term in dem Problem, so muss aus Stabilitätsgründen die Courant-Zahl bei einem expliziten Verfahren kleiner als eins sein (Courant-Friedrich-Lewy-Kriterium):

$$CFL = \frac{U \Delta t}{\Delta x} = \frac{U \Delta t}{h} < 1. \quad (4.32)$$

Das implizite Verfahren ist gegenüber dem expliziten bedingungslos stabil. Für beliebig große Zeitschrittweiten liefert es für $\partial f < 0$ eine beschränkte Lösung, unabhängig davon, ob die zu Grunde liegende Transportgleichung linear oder nichtlinear ist. Die Stabilität impliziter Zeitdiskretisierungen von reinen Konvektions-Diffusionsproblemen kann mittels der Neumann'schen Stabilitätsanalyse gezeigt werden – vgl. [Oertel und Laurien 2003].

Eine Beschränkung des Zeitschritts bei einem impliziten Verfahren kann jedoch notwendig werden, wenn Quellterme in der Bilanzgleichung auftreten. Sind die Bilanzgleichungen über ihre Quellterme gekoppelt, so werden die Quellterme häufig explizit behandelt, da anderenfalls sehr große Gleichungssysteme mit schlechten Konvergenzeigenschaften iterativer Löser entstehen [Paschedag 2004]. Zudem können die Quellterme selbst eine Einschränkung der Zeitschrittweite unabhängig vom verwendeten Löser notwendig machen, wenn beispielsweise chemische Reaktionssysteme mit unterschiedlichen Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten vorliegen oder wenn die chemischen Reaktionen gegenüber den Transportprozessen schnell sind [Paschedag 2004].

FLUENT stellt für die implizite, zeitliche Diskretisierung zwei Verfahren zur Verfügung, die sich in ihrer Fehlerordnung unterscheiden. Neben dem bereits vorgestellten Verfahren erster Ordnung kann ein Drei-Ebenen-Verfahren zweiter Ordnung verwendet werden, bei dem die zeitliche Ableitung zum Zeitpunkt $t+\Delta t$ durch drei Zeitpunkte approximiert wird – vgl. [Ferziger und Perić 2008] und FLUENT-Benutzerhandbuch:

$$\left(\frac{\partial \phi}{\partial t}\right)_{t+\Delta t} \approx \frac{3\phi^{t+\Delta t} - 4\phi^t + \phi^{t-\Delta t}}{2\Delta t} \quad (4.33)$$

mit einer konstanten Zeitschrittweite Δt zwischen den einzelnen Zeitschritten. Da hier mehrere Zeitpunkte in die Approximation eingehen, ist es erforderlich, dass die Zeitschrittweite konstant gehalten wird, damit die Änderungen in den einzelnen Zeitschritten gleich gewichtet in die Berechnungen eingehen. In FLUENT ist bei Verwendung dieses Verfahrens eine adaptive Anpassung des Zeitschrittes unmöglich.

Die skalare Transportgröße zu dem neuen Zeitpunkt $t+\Delta t$ ergibt sich mit diesem impliziten Verfahren zweiter Ordnung zu

$$\phi^{t+\Delta t} = \frac{4}{3}\phi^t - \frac{1}{3}\phi^{t-\Delta t} + \frac{2}{3}f(t+\Delta t, \phi^{t+\Delta t})\Delta t. \quad (4.34)$$

Alle im Rahmen dieser Arbeit gelösten instationären Probleme wurden mit einer impliziten Zeitdiskretisierung gelöst. Zur Auswahl des Diskretisierungsverfahrens wurden die Ergebnisse beider Diskretisierungsmethoden miteinander verglichen. Zeigte sich, dass zwischen den Verfahren erster und zweiter Ordnung kein Unterschied bestand, wurde auf Grund der Möglichkeit einer dynamischen Zeitschrittweitenanpassung in Abhängigkeit von den oben genannten Kriterien das Verfahren erster Ordnung gewählt.

4.3 Löser in FLUENT

Die Navier-Stokes-Gleichungen wie auch die über chemische Reaktionen als Quellterm miteinander gekoppelten Speziesgleichungen können sowohl simultan als auch sequentiell gelöst werden. Dafür stellt FLUENT zwei verschiedene Löser zur Verfügung, den gekoppelten und den segregierten Löser.

Für komplexe und nichtlineare Differentialgleichungen, um die es sich bei den Navier-Stokes-Gleichungen und den zu lösenden Speziesgleichungen handelt, eignet sich die sequentielle Methode besser – vgl. [Ferziger und Perić 2008]. Bei ihr erfolgt die Lösung der Differentialgleichungen nacheinander für jede einzelne Variable, d. h. die Differentialgleichungen werden zu ihrer Lösung entkoppelt. Die Linearisierung und iterative Lösung der vorläufig entkoppelten Differentialgleichungen wird innere Iteration genannt. Damit die erhaltenen Lösungen den Erhaltungsgleichungen genügen, müssen nach der Lösung aller vorläufig entkoppelten Differentialgleichungen die Koeffizientenmatrizen und Quelltermvektoren in dem sich aus der Linearisierung ergebenden algebraischen Gleichungssystem aktualisiert werden, bevor der Zyklus von neuem beginnt. Der Zyklus der sequentiellen Lösung der einzelnen Differentialgleichungen wird so lange fortgesetzt, bis alle Erhaltungsgleichungen erfüllt sind. Dieser Prozess wird äußere Iteration genannt.

Mit der Wahl des sequentiellen Löser wird gleichzeitig festgelegt, dass bei der Lösung der Transportgleichungen ein implizites Verfahren angewendet wird. Damit wird im Differenzengleichungssystem für jede Variable eine Differenzengleichung aufgestellt, die sowohl die aktuellen als auch die noch unbekannten Werte der zu berechnenden Variable enthält. Das Auftreten der unbekannten Größe ϕ^{n+1} eines Rechenpunkts in den Differenzengleichungen zu mehreren Rechenpunkten ermöglicht die Lösung des resultierenden Differenzengleichungssystems, wobei die Lösung simultan für alle Rechenpunkte durchgeführt wird. Anzumerken ist an dieser Stelle, dass in Ausnahmefällen die Behandlung des Quellterms explizit erfolgt – vgl. Kap. 5.

4.4 Lösen der Navier-Stokes-Gleichungen

Die im Vortex- und Engulfment-Flow (vgl. Kap. 3) vorliegende dreidimensionale Strömung in der Mischzone des Mikroreaktors kann nicht mit analytischen Ausdrücken beschrieben werden. Erst die Lösung der Navier-Stokes-Gleichungen unter Wahrung der Massenerhaltung liefert das volle, dreidimensionale Geschwindigkeitsfeld der stationären Strömung.

Die Navier-Stokes-Gleichungen werden bei Verwendung des segregierten Lözers immer in der äußeren Iteration gekoppelt mit der Kontinuitätsgleichung gelöst, damit das errechnete Strömungsfeld der Massenerhaltung genügt. Die Kopplung von Impuls- und Massenerhaltung führt auf ein Gleichungssystem mit fünf Unbekannten – dem Druck p , den drei Geschwindigkeitskomponenten u , v , w und der Dichte ρ . Durch die Kopplung von Navier-Stokes-Gleichungen und Kontinuumsgleichung stehen insgesamt vier Gleichungen zur Berechnung der fünf Unbekannten zur Verfügung. Im Fall kompressibler Strömungen liefert die Abhängigkeit des Drucks von der lokalen Dichte und Temperatur die noch fehlende fünfte Gleichung. Damit ist im Fall kompressibler, nicht isothermer Strömungen die Lösung der Energiebilanz notwendig, um eine lokale Verteilung der Temperatur zu erhalten. Ist die Strömung inkompressibel und isotherm, ergibt sich der lokale Druck auf Grund der Divergenzfreiheit des Geschwindigkeitsfeldes direkt aus der Kopplung von Impuls- und Massebilanz.

Um das Gleichungssystem lösen zu können, werden die Navier-Stokes-Gleichungen zunächst für einen angenommenen Druck p^* iterativ gelöst. Für das so erhaltene Geschwindigkeitsfeld wird anschließend eine Korrektur des Drucks p^* vorgenommen, so dass letztendlich die Kontinuitätsgleichung erfüllt ist. Das neue Druckfeld wird als Ausgangsdruckfeld für die nächste Iteration weiterverwendet. Für die auf diese Weise entstehende Druck-Geschwindigkeitskopplung stehen mehrere Verfahren zur Verfügung, wobei im Rahmen dieser Arbeit ausschließlich die SIMPLE-Methode (SIMPLE = Semi-Implicit Method for Pressure-Linked Equations) benutzt wurde.

Die für die Linearisierung der Navier-Stokes- und der Kontinuitätsgleichungen notwendigen Interpolationen von Druck- und Geschwindigkeitswerten auf den Seiten der Kontrollvolumen werden für den Druck nach einem Verfahren zweiter Ordnung und für die Geschwindigkeitskomponenten nach dem QUICK-Verfahren durchgeführt.

Die Lösung der Impulsbilanz unter Wahrung der Massenerhaltung erfordert geeignete Randbedingungen an den Ein- und Auslässen. So können entweder der Druck an den Rändern des Bilanzgebiets oder eine Strömungsgeschwindigkeit in normaler Richtung zu den Einlässen vorgegeben werden. Da die Navier-Stokes-Gleichungen für ein inkompressibles Fluid gelöst werden, wird für die Einströmränder in allen Rechnungen die Strömungsgeschwindigkeit vorgegeben. Dazu wird angenommen, dass an den Einlässen eine voll entwickelte, laminare Kanalströmung vorliegt. Diese Strömung ist als analytische Lösung der Navier-Stokes-Gleichungen angebar²:

$$u(x, y) = \beta \sum_{k, l \in \mathbb{U}} \left[\frac{16 d_1^2 d_2^2}{\pi^4 k l (k^2 d_2^2 + l^2 d_1^2)} \sin\left(\frac{k \pi}{d_1} x\right) \sin\left(\frac{l \pi}{d_2} y\right) \right] \quad (4.35)$$

mit d_i als Abmessung des Einströmrandes, x und y als Ortskoordinaten sowie k und l als ungerade natürliche Zahlen ($\mathbb{U}$).

Der Vorfaktor β wird als Anpassungsparameter verwendet. Er gewährleistet, dass eine bestimmte Reynolds-Zahl erreicht wird.

Für T-Mikroreaktoren, bei denen die Einlässe quadratisch sind und die Eintrittsflächen gerade dem halben Kanalquerschnitt entsprechen, ist die mittlere Einströmgeschwindigkeit eines inkompressiblen Fluids gleich der mittleren Strömungsgeschwindigkeit am Auslass des Bilanzgebiets.

$$\bar{u}_{in} = \bar{w}_{out} = \frac{Re \nu}{d_h} \quad (4.36)$$

mit ν als dynamischer Viskosität und d_h als hydraulischem Durchmesser. Basierend auf dieser mittleren Einlassgeschwindigkeit wird der Vorfaktor β mit folgendem Ausdruck berechnet:

$$\beta = \frac{\bar{w}_{in}}{A_{in}^{-1} \int_{A_{in}} w(x, y) dA} \quad (4.37)$$

An festen Wänden wird mit der Haftbedingung gearbeitet. Durch die Vorgabe einer Einströmgeschwindigkeit muss am Ausströmrand eine Randbedingung für die Lösung der Navier-Stokes-Gleichungen nicht speziell vorgegeben werden. Die Geschwindigkeiten am Ausströmrand werden direkt durch Extrapolation des Geschwindigkeitsfeldes aus dem Inneren des Rechengebiets ermittelt. Dabei wird das Geschwindigkeitsfeld am Ausströmrand insoweit korrigiert, dass die globale Massenerhaltung gewährleistet ist. Der Druck wird in diesem Zusammenhang am Ausströmrand nicht vorgegeben, sondern es wird eine Neumann-Randbedingung für die

² Zur Herleitung der Gleichung vergleiche Appendix A1.

Druckkorrekturgleichung verwendet. Das heißt, dass das Geschwindigkeits- und Druckfeld am Auslass und damit die Auslassbedingung während der Lösung der Impulsbilanz berechnet werden. Dies funktioniert, weil an den Einlässen die normale Geschwindigkeit vorgegeben wird, das Fluid inkompressibel mit einer einheitlichen Zusammensetzung und die Strömung stationär ist – vgl. FLUENT-Benutzerhandbuch sowie [Paschedag 2004]. Darüber hinaus liegt der Auslass der Mischzone, für deren Rechenggebiet im Rahmen dieser Arbeit die Impulsbilanz als einziges gelöst wird, so weit von dem Punkt entfernt, an dem das Zusammentreffen und die Umlenkung der Einlassströme erfolgt, dass der Geschwindigkeitsvektor bereits in Normalenrichtung zum Auslass orientiert ist und nahezu eine voll entwickelte Strömung vorliegt – siehe auch Kap. 3.

4.5 Lösen der Speziesgleichungen

Neben der Hydrodynamik wird im Rahmen dieser Arbeit für die Mischzone des T-Mikroreaktors auch der Speziestransport einer bzw. mehrerer Spezies mit und ohne chemische Reaktion berechnet. Für die Reaktionszone wird der Speziestransport ohne Lösung der Navier-Stokes-Gleichungen mit dem im folgenden Kapitel näher erläuterten Modell berechnet.

Prinzipiell stehen zur Lösung der Speziesgleichungen in FLUENT zwei verschiedene Ansätze zur Verfügung. Zunächst soll hier kurz die Lösung der Speziesgleichungen mit den in FLUENT bereits vorinstallierten Routinen beschrieben werden. Dabei wird auch darauf eingegangen, warum dieser Weg in der vorliegenden Arbeit nicht gegangen sondern der anschließend beschriebene Ansatz verwendet wurde.

Unabhängig von der Methode zur Lösung der Speziesgleichungen wird als Randbedingung an impermeablen Wänden und am Ausströmrand des Bilanzgebiets die Neumann-Bedingung angenommen. An den beiden Einströmrändern des T-Mikromischers wird die Dirichlet-Randbedingung verwendet. Dazu wird eine homogene Verteilung der Spezieskonzentration über die Querschnitte der Einströmränder angenommen.

4.5.1 Lösung der Speziesgleichung durch FLUENT-eigene Routinen

Unter Verwendung der in FLUENT implementierten Lösungsroutinen für die Speziesgleichung - Gl. (4.3) - wird für jede Spezies die Gleichung

$$\partial_t (\rho Y_i) + \nabla \cdot (\rho \mathbf{v} Y_i) = -\nabla \cdot \mathbf{j}_i + \hat{R}_i + S_i \quad (4.38)$$

gelöst – vgl. FLUENT-Benutzerhandbuch. Darin ist Y_i der Massenbruch einer (reagierenden) Spezies i in einer Mischung aus N Spezies. Für den Fall, dass die reagierenden Spezies in einem Lösungsmittel gelöst vorliegen, setzt sich die Mischung aus den gelösten Reaktanden und dem Lösungsmittel zusammen. $\hat{R}_i$ ist in Gl. (4.38) die massenbezogene Nettorate, mit der Spezies i durch chemische Reaktionen umgesetzt wird. Der Term S_i erfasst weitere Quellen und Senken der Spezies i im Bilanzraum.

Bei einer Reaktion zweiter oder dritter Ordnung sind die Speziesgleichungen über die chemische Reaktion miteinander gekoppelt. In dem iterativen Verfahren zur Lösung der gekoppelten Speziesgleichungen wird damit Gl. (4.38) für ein System aus N Spezies genau $N-1$ Mal gelöst. Der lokale Massenbruch der letzten Spezies berechnet sich ausgehend von der Massenerhaltung, wonach die Summe aller Massenbrüche immer den Wert Eins liefern muss. Die N -te Spezies ist dabei immer die Überschuskomponente, also für das System einer wässrigen Lösung das Lösungsmittel.

Der Vektor $\mathbf{j}_i$ in Gl. (4.38) beschreibt die lokale Änderung des Massenbruchs der Spezies i durch molekulare Transportvorgänge, d. h. durch molekulare Diffusion, welche durch das Fick'sche Gesetz

$$\mathbf{j}_i = -\rho D_{i,Mischung} \nabla Y_i \quad (4.39)$$

gegeben ist. $D_{i,Mischung}$ ist in dieser Gleichung der Diffusionskoeffizient der Spezies i in der Mischung.

Der Ansatz, den Speziestransport über Gl. (4.38) mit FLUENT-eigenen Routinen zu lösen, wurde für Verbrennungsprozesse und analoge Reaktionen in Mischungen entwickelt, bei denen die einzelnen Reaktanden in hohen Konzentrationen vorliegen – als Beispiel sei hier ein zündfähiges Methan-Luft-Gemisch genannt. Die zeitlich und örtlich variierende Zusammensetzung eines solchen Gemisches sowie die durch die Reaktion hervorgerufene Veränderung der Energieverteilung und damit die Temperaturverteilung beeinflussen das Strömungsverhalten des Gemisches. Um dieses Verhalten richtig zu erfassen, wurden die entsprechenden Routinen so programmiert,

dass sie die Angabe aller strömungsrelevanten Eigenschaften der reagierenden Spezies verlangen. Für die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Reaktionssysteme sind die von FLUENT benötigten Stoffeigenschaften jedoch nicht vollständig bekannt, was die Verwendung dieses Ansatzes schwierig macht. Zudem verlangt dieser Ansatz, dass das Geschwindigkeitsfeld zur Berechnung des konvektiven Terms aus der Lösung der Navier-Stokes-Gleichungen zur Verfügung gestellt wird. Das nachfolgend beschriebene Modell zur Simulation des Stofftransports in der Reaktionszone erlaubt jedoch auf Grund des verwendeten 2-D-Gitters keine Lösung der Navier-Stokes-Gleichungen, sondern benötigt ein zuvor aus der Lösung der Navier-Stokes-Gleichungen auf einem 3-D-Rechengitter berechnetes Geschwindigkeitsfeld. Die Berechnung des 2-D-Geschwindigkeitsvektors in dem noch vorzustellenden Modell erfolgt durch selbstprogrammierte Routinen. Um diese Routinen nutzen zu können und sich eine Umrechnung von Massenbrüchen in Konzentrationswerte für die einzelnen Spezies zu ersparen, wird der Speziestransport über die Lösung benutzerdefinierter, skalarer Transportgleichungen in FLUENT vorgenommen. Die Lösung skalarer Transportgleichungen erlaubt Benutzereingriffe in die Berechnung des konvektiven Terms.

4.5.2 Berechnung der Speziesverteilung durch Lösen skalarer Transportgleichungen

FLUENT bietet die Möglichkeit, für beliebige skalare Größen die Transportgleichung

$$\frac{\partial \rho \phi_i}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x_k} \left(\rho v_k \phi_i - \Gamma_i \frac{\partial \phi_i}{\partial x_k} \right) = S_{\phi_i} \quad \text{mit } i = 1, \dots, N \quad (4.40)$$

mit ϕ als eine beliebige skalare Transportgröße, für die ein Erhaltungssatz im Bilanzraum gilt, zu lösen – vgl. FLUENT UDF Manual. In Gl. (4.40) wird der Diffusionskoeffizient nicht mit D_i , sondern mit Γ_i bezeichnet, da er für die Lösung der Gleichung nicht in der Einheit m^2/s , sondern in der Einheit $kg/(m \cdot s)$ anzugeben ist.

Wird für ϕ_i in Gl. (4.40) die volumenspezifische Stoffmenge einer Spezies i eingesetzt, so ist die Berechnung der Speziesverteilung auch mit Gl. (4.40) möglich. Dieser Ansatz ist allerdings nur anwendbar, wenn die Spezies i in einem Lösungsmittel ideal bzw. stark verdünnt gelöst ist und das Strömungsverhalten der Lösung allein durch das Lösungsmittel bestimmt ist. Die Verteilung der gelösten Spezies im Lösungsmittel hat dann keinen Einfluss auf die Lösung der Navier-Stokes-Gleichungen. Dies erfordert, dass die gelösten Spezies während der Simulation als massenlose Teilchen aufgefasst und von der Strömung des Lösungsmittels mitbewegt werden.

Analog zu Gl. (4.38) und Gl. (4.39) wird der molekulare Stofftransport der Spezies durch das Fick'sche Gesetz beschrieben. Wechselwirkungen der Spezies untereinander, die eine Rückwirkung auf die molekularen Stofftransportvorgänge haben, können in Gl. (4.40) nur berücksichtigt werden, wenn der Diffusionskoeffizient entsprechend modifiziert wird oder zusätzliche Terme in die Gleichung eingebaut werden – vgl. FLUENT UDF Manual.

4.5.3 Implementierung der chemischen Reaktion

Wird für die Berechnung der Speziesverteilung im Bilanzraum Gl. (4.40) verwendet, so stehen die in FLUENT vorinstallierten Werkzeuge zur Berechnung der Konzentrationsänderungen durch chemische Reaktionen nicht mehr zur Verfügung. Es müssen vielmehr eigene Routinen entwickelt werden, mit denen die zeitlichen und örtlichen Änderungen durch die Reaktionen erfasst werden können.

Der Ansatz, nach dem dabei die Stoffmengenänderung durch chemische Reaktionen berechnet wird, ist identisch zu dem Ansatz, mit dem die chemischen Reaktionen in den vorinstallierten Routinen von FLUENT erfasst werden, weshalb an dieser Stelle auf die FLUENT-interne Berechnung chemischer Reaktionen kurz eingegangen werden soll.

FLUENT stellt für die Berechnung chemischer Reaktionen drei Modelle zur Verfügung, wobei im Fall einer laminaren Strömung nur das *Laminar Finite Rate Model* von Interesse ist, bei dem die Stoffmengenänderungen über die Geschwindigkeitsgesetze der Reaktionen berücksichtigt werden:

$$\hat{R}_i = M_{w,i} \sum_{r=1}^{N_R} R_{i,r} \quad (4.41)$$

Darin ist $\hat{R}_i$ der Term aus Gl. (4.38) und $M_{w,i}$ die Molmasse der Spezies i , welche an N_R Reaktionen teilnimmt. Die Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante wird durch die Arrhenius-Beziehung beschrieben –

vgl. Gl. (4.45). Die zur Berechnung der Reaktionsgeschwindigkeit nach Gl. (4.41) benötigten kinetischen Parameter sind über die Benutzeroberfläche an den Löser zu übergeben. Die Reaktionsgeschwindigkeit wird dann nach

$$R_{i,r} = \left(v_{i,r}'' - v_{i,r}' \right) \left(k_{f,r} \prod_{j=1}^N [c_{j,r}]^{n'_{j,r}} - k_{b,r} \prod_{j=1}^N [c_{j,r}]^{v_{j,r}''} \right) \quad (4.42)$$

berechnet. Darin ist $c_{j,r}$ die Konzentration der j -ten Reaktion, $v_{i,r}$ der stöchiometrische Koeffizient der Hin- bzw. Rückreaktion und n die Ordnung der j -ten Spezies in der r -ten Reaktion. Die Hinreaktion kennzeichnet in der Gleichung ein Apostroph, die Rückreaktion zwei.

Die Implementierung eines Reaktionssystems über diesen Weg bedarf der genauen Kenntnis der Kinetik und der Thermodynamik der Reaktionen. Dies schließt die Parameter der Arrhenius-Gleichung mit ein.

Die thermodynamischen Daten sind insofern notwendig, als die Geschwindigkeitskonstante der Rückreaktion einer reversiblen Reaktion in FLUENT über die Gleichgewichtskonstante und die Geschwindigkeitskonstante der Hinreaktion berechnet wird:

$$k_{b,r} = \frac{k_{f,r}}{K_r} \quad (4.43)$$

Die Gleichgewichtskonstante wird dabei gemäß

$$K_r = \exp \left(\frac{\Delta S_r^0}{R} - \frac{\Delta H_r^0}{RT} \right) \left(\frac{p_{atm}}{RT} \right)^{\sum_{j=1}^N (v_{j,r}'' - v_{j,r}')} \quad (4.44)$$

aus der Änderung der freien Gibbs'schen Energie erhalten, wobei ΔS_r^0 die Entropieänderung und ΔH_r^0 die Enthalpieänderung beschreibt.

Die Geschwindigkeitskonstante der Hinreaktion wird direkt über den Arrhenius-Ansatz

$$k_{f,r} = A_r T^{\beta_r} \exp \left(\frac{-E_A}{RT} \right) \quad (4.45)$$

für die Aktivierungsenergie E_A und den präexponentiellen Faktor A_r berechnet. β_r ist in Gl. (4.45) ein dimensionsloser Temperaturexponent.

Die notwendige detaillierte Kenntnis der kinetischen und thermodynamischen Daten des gesamten Systems macht die Verwendung von Gl. (4.38) aufwendig, bisweilen sogar unmöglich, was ein weiterer Grund dafür war, diesen Ansatz zur Berechnung der Speziesverteilung im Bilanzgebiet nicht weiterzuverfolgen.

Die Verwendung der skalaren Transportgleichung Gl. (4.40) erfordert die Berechnung der volumenspezifischen Stoffmengenänderung einer Spezies durch chemische Reaktionen in Form eines in der Programmiersprache C geschriebenen Quellterms, welcher an den Löser übergeben wird. Die Berechnung der Reaktionsgeschwindigkeit in diesem Quellterm erfolgt zu bekannten Geschwindigkeitskonstanten für die Hin- und Rückreaktion zu einer gegebenen Temperatur analog der Gleichung, mit welcher der Quellterm R_i in Gl. (4.38) berechnet wird. Es wird dabei angenommen, dass durch die chemischen Reaktionen die lokale Temperatur des Fluids nicht verändert wird, d. h. isotherme Bedingungen herrschen. Diese Annahme beruht zum einen auf der Tatsache, dass das verwendete Lösungsmittel Wasser eine hohe Wärmekapazität besitzt und zum anderen die miteinander reagierenden Spezies stark verdünnt, also in niedrigen Konzentrationen vorliegen. Darüber hinaus finden die chemischen Reaktionen nur im Bereich der Kontaktfläche zwischen den Fluidelementen unterschiedlicher Zusammensetzung statt – vgl. auch Kap. 7 und folgende. Die dabei erzeugte Wärme kann auf Grund des geringen Durchmessers der Mikrokanäle und ihrer großen Oberfläche gut abgeführt werden, insbesondere da die chemischen Reaktionen – wie Vorstudien zeigten – im Wesentlichen im vorderen Bereich des Mikrokanals stattfinden. Hier liegt noch konvektiver Stofftransport quer zur axialen Hauptströmungsrichtung und damit Wärmetransport in die gleiche Raumrichtung vor. Die Geschwindigkeitskonstanten der chemischen Reaktionen können unter isothermen Bedingungen somit als globale Konstanten für das gesamte Bilanzgebiet angegeben werden.

Skalare Transportgleichungen (Gl. (4.40)) werden in FLUENT sequentiell und unabhängig voneinander gelöst. Damit wird durch den Quellterm in Gl. (4.40) auch nur die Verteilung der skalaren Größe, d. h. der Spezieskon-

zentration beeinflusst, deren Transportgleichung gerade gelöst wird. Die Kopplung einzelner Speziesgleichungen über den Quellterm, die durch chemische Reaktionen zweiter und dritter Ordnung besteht, wird allein durch das Lösen der skalaren Transportgleichung nicht berücksichtigt.

Auf Grund der sequentiellen Lösung der skalaren Transportgleichung ist der Quellterm auch im Fall einer Reaktion zweiter oder dritter Ordnung immer noch linear, was zwar hinsichtlich der Linearisierung von Vorteil ist, aber für die Berechnung der Konzentrationsänderungen durch chemische Reaktionen zu falschen Ergebnissen führt. Die Geschwindigkeit, mit der sich die Konzentration einer Spezies durch chemische Reaktionen ändert, wird bei Reaktionen mit einer Reaktionsordnung größer als Eins durch die Konzentration der aktuell betrachteten Spezies sowie weiterer Spezies bestimmt. Die sequentielle Lösung der Transportgleichungen für die einzelnen Spezieskonzentrationen führt nun dazu, dass die in die Berechnung des Quellterms eingehenden Konzentrationen weiterer Spezies entweder aus der Lösung bereits für den Zeit- bzw. Iterationsschritt gelöster oder noch zu lösender Transportgleichungen stammen. Dies führt beispielsweise im Zuge von zeitabhängigen Lösungen der Speziesgleichungen dazu, dass im Quellterm einer Spezies Konzentrationswerte von unterschiedlichen Zeitpunkten auftreten.

Die durch die sequentielle Lösung der Transportgleichungen hervorgerufene Entkopplung des gekoppelten Differentialgleichungssystems wird aufgehoben, wenn nach jeder Iteration im stationären Fall bzw. nach jedem Zeitschritt im instationären Fall die gesamte Speziesverteilung zwischengespeichert wird, und die Berechnung der einzelnen Quellterme dann auf der Basis dieser zwischengespeicherten Speziesverteilungen erfolgt.

Im Rahmen dieser Arbeit werden die Konzentrationsänderungen einer Spezies durch chemische Reaktionen jeweils durch eine Gesamtreaktionskinetik beschrieben. Dahinter steht die Überlegung, dass sich jedes Kontrollvolumen im Bilanzraum wie ein idealer Rührkessel verhält. Mit der Verwendung von Gesamtreaktionskinetiken kann dann im Quellterm die Konzentration einer Spezies mit einer Ordnung größer oder gleich Drei auftreten.

Mit Ausnahme von Reaktionen nullter Ordnung ist der die chemischen Reaktionen enthaltende Quellterm eine Funktion der zu berechnenden Größe ($S = S(\phi)$). Die Berücksichtigung dieser Abhängigkeit bei der Diskretisierung der Transportgleichung Gl. (4.40) ist zwar wünschenswert, formal ist jedoch nur die Berücksichtigung einer linearen Abhängigkeit möglich:

$$S = S_0 + S' \phi. \quad (4.46)$$

Dies stellt jedoch hinsichtlich der im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Reaktionssysteme kein Problem dar, weil alle Spezies in den untersuchten Reaktionssystemen eine Ordnung von Eins besitzen. Da für jede Spezies eine separate Transportgleichung gelöst wird, ist in dieser der Quellterm nur linear von der transportierten Spezies abhängig.

Jedoch kann auch im Fall einer nichtlinearen Abhängigkeit des Quellterms von ϕ die Übergabe der Ableitung nach der abhängigen Variable die Stabilität des Lösungsverfahrens erhöhen. Dies ist dann der Fall, wenn in Gl. (4.46) die Ableitung S' negativ ist. S_0 ist dabei der konstante Teil des Quellterms. Durch eine negative Ableitung wird die Diagonaldominanz der Koeffizientenmatrix **A** des Differenzengleichungssystems verstärkt, was das Konvergenzverhalten des Lösungsverfahrens positiv beeinflusst. Wird hingegen bei der Diskretisierung des Quellterms ein positiver Wert für die Ableitung erhalten, so resultieren Instabilitäten iterativer Verfahren.

Bei der Übergabe des Quellterms an den Löser zur Lösung von Gl. (4.40) wird in dieser Arbeit immer sowohl der Quellterm wie auch seine Ableitung nach der abhängigen Variable übergeben. Der Löser selbst prüft dann zunächst, ob die übergebene Ableitung die Stabilität des Lösungsverfahrens erhöht. Ist dies der Fall, werden die beiden Terme auf der rechten Seite in Gl. (4.46) ausgedrückt durch:

$$S_0 = S^* - \left(\frac{\partial S}{\partial \phi} \right)^* \phi^* \quad (4.47)$$

und

$$S' = \left(\frac{\partial S}{\partial \phi} \right)^*. \quad (4.48)$$

Der Stern als Index zeigt dabei an, dass der Quellterm S in diesem Fall implizit behandelt wird – vgl. FLUENT UDF Manual. Führt die Stabilitätsprüfung zu dem Ergebnis, dass die angegebene Ableitung nicht die Stabilität des Quellterms erhöht, so erfolgt die Behandlung des Quellterms bei der Diskretisierung explizit.

Die hier geschilderten Grundlagen sind wichtige Voraussetzungen, um die Modelle, welche in dem nachfolgenden Kapitel beschrieben werden, mittels eigener Funktionen in die Lösungsroutinen von FLUENT zu implementieren.

5. Modell zur numerischen Simulation des reaktiven Strömungsmischens über den gesamten Mikrokanal

Die umfassende Beurteilung des reaktiven Strömungsmischens in T-förmigen Mikroreaktoren auf der Grundlage numerischer Simulationen erfordert die Auflösung aller für den Prozess relevanten Längenskalen, d. h. der kleinsten Längenskala des Geschwindigkeitsfeldes sowie des Konzentrationsfeldes. Um diese Längenskalen auflösen zu können, sind hinreichend feine Rechengitter notwendig. Orientierende Rechnungen zu Beginn der Arbeit konnten zeigen, dass die benötigten Auflösungen der Speziesverteilung wie des Geschwindigkeitsfeldes der Strömung nicht erreicht werden können, wenn über den gesamten T-Mikroreaktor bilanziert wird, wie er in Kap. 3 beschrieben ist. Daher wurde von [Bothe et al. 2006 und 2008] bisher mittels direkter numerischer Simulationen lediglich die Mischzone des Mikroreaktors untersucht – vgl. Abb. 5.1.

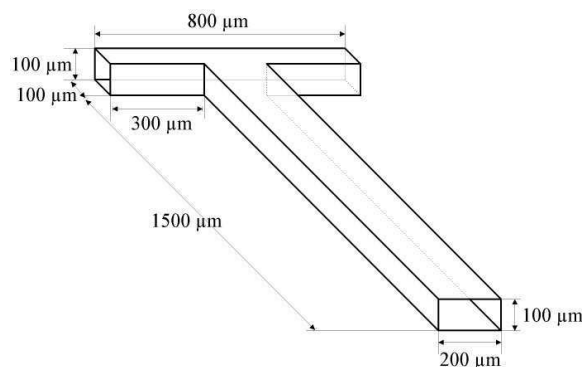


Abb. 5.1 Mischzone des T200-Mikroreaktors, wie sie von [Bothe et al. 2006] mittels direkter numerischer Simulationen auf einem 3-D-Rechengitter unter Verwendung der Finite-Volumen-Methode im Rahmen direkter numerischer Simulationen untersucht wurde.

Chemische Reaktionen sind jedoch nicht auf die Mischzone beschränkt, sondern finden entlang des gesamten Mikrokanals statt, der im Fall des T200-Mikroreaktors 12,5-mal so lang wie die Mischzone ist. Entscheidend für den Ablauf der Reaktionen ist dabei die Speziesverteilung im Bilanzgebiet. Diese wird bestimmt durch das Zusammenwirken der Transportvorgänge. In einem passiven Strömungsmischer sind als Transportvorgänge im einfachsten Fall nur Konvektion und Diffusion zu berücksichtigen.

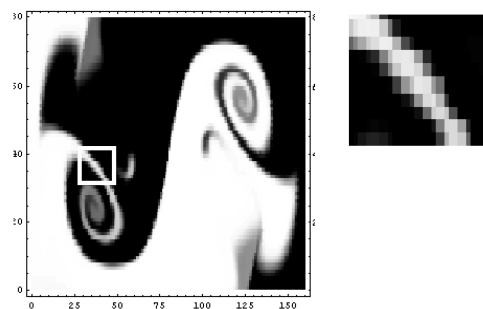


Abb. 5.2 Abbildung aus [Stemich 2006]. Feinste Längenskalen des Konzentrationsfeldes eines Spurstoffs ($Sc = 3600$) bei $Re = 186$ auf einem Querschnitt bei $z = 300 \mu m$.

Für turbulente Strömungen konnte [Ottino 1994] zeigen, dass die kleinste Längenskala des Konzentrationsfeldes durch die Batchelor-Skala gegeben ist. Diese gilt auch für laminare Strömungen, wie [Bothe et al. 2008] durch Auswertung der im Engulfment-Flow auftretenden, feinsten Lamellen der Konzentrationsfelder zeigen konnten – vgl. Abb. 5.2.

Die Breite einer solchen Lamelle und damit eine Abschätzung der kleinsten Längenskala des Konzentrationsfeldes ist somit gegeben durch

$$\lambda_{conc} = \frac{\lambda_{vel}}{\sqrt{Sc}}. \quad (5.1)$$

Für wässrige Lösungen mit einer typischen Schmidt-Zahl von $Sc = 10^3$ ist die resultierende, kleinste Längenskala des Konzentrationsfeldes um das bis zu 100fache kleiner als die entsprechende Längenskala des Geschwindigkeitsfeldes.

Anhand integraler Skalen konnte [Stemich 2006] zeigen, dass zur Auflösung der Hydrodynamik eine Zellgröße von $h = 2,5 \mu m$ notwendig ist. Wird statt der kleinsten Längenskala des Geschwindigkeitsfeldes in Gl. (5.1) die zur Auflösung der Hydrodynamik mindestens erforderliche Gitterauflösung eingesetzt, so ergibt sich bereits eine Längenskala für das Konzentrationsfeld, die selbst unter Verwendung partiell verfeinerter Gitter in massiv parallelen Rechnungen für den gesamten Mikroreaktor nicht mehr aufzulösen ist.

In diesem Kapitel wird der mathematische Ansatz beschrieben, welcher die Ausdehnung der numerischen Simulationen auf den gesamten T-Mikroreaktor erlaubt, ohne dass dazu zusätzliche Rechenkapazitäten notwendig sind. Dazu werden die besonderen Eigenschaften der stationären, laminaren Strömung im Mikrokanal bei $Re < 240$ ausgenutzt:

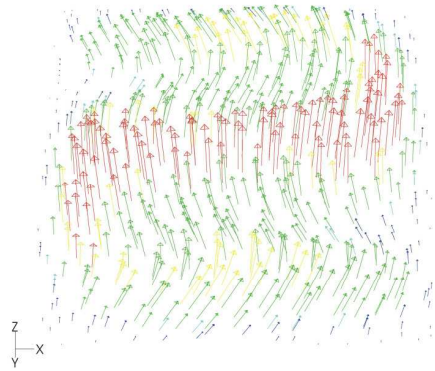


Abb. 5.3 Geschwindigkeitsvektoren auf dem senkrecht zur Hauptströmungsrichtung stehenden Kanalquerschnitt bei $z = 250 \mu m$, $Re = 186$, T200-Mikroreaktor. Die Hauptströmungsrichtung ist z.

Bereits unmittelbar nach der Vereinigung und Umlenkung der Eintrittsströme setzt in der Mischzone eine Orientierung der Strömung in Richtung des Auslasses ein. Sie führt dazu, dass bereits kurz nach der Vereinigung und Umlenkung der Strömung diese mit der Hauptströmungsrichtung einen Winkel von unter 90° aufweist, ohne dass dabei die Geschwindigkeitsvektoren parallel ausgerichtet sind – vgl. Abb. 5.3. Rückströmungen (d. h. $w < 0 m/s$) treten damit nicht mehr auf – vgl. Abb. 5.4 – womit die wichtigste Randbedingung zur Anwendung der nachfolgenden Gleichung erfüllt ist. Die Konzentrationsfelder der einzelnen Spezies entwickeln sich damit unter den beobachteten Strömungseigenschaften in einer eindeutigen Raumrichtung. Dadurch ist es möglich, die axiale Hauptströmungsrichtung mathematisch als Fortschrittsrichtung aufzufassen und den reaktiven Spezies-transport im Mikrokanal als einen zeitlichen Entwicklungsprozess zu beschreiben. Dies ermöglicht unter homogenen Neumann-Bedingungen den Übergang von einer stationären Lösung der dreidimensionalen Speziesbilanz auf einem 3-D-Rechengitter mit kubischen Zellen auf die Lösung einer zeitabhängigen Speziesbilanz auf einem 2-D-Rechengitter mit quadratischen Zellen. Für diesen Übergang ist die stationäre Speziesbilanz in ihre parabolisierte Form zu überführen und als instationäre Differentialgleichung zu behandeln:

$$\partial_t c_i + \left(\frac{u}{w} \right) \cdot \nabla_{x,y} c_i = \frac{1}{w} \nabla_{x,y} \cdot (D_i \nabla_{x,y} c_i) + \frac{R_i(c_1, \dots, c_m)}{w}, \quad (5.2)$$

mit $u = u(x, y, z)$, $v = v(x, y, z)$ und $w(x, y, z)$ als Komponenten des dreidimensionalen Geschwindigkeitsvektors. Im Zuge des Übergangs zur parabolisierten Speziesgleichung wird die axiale Komponente z zur Pseudozeit t , so dass die Komponenten des zweidimensionalen Geschwindigkeitsvektors in Gl. (5.2) von den beiden Ortskoordinaten x und y sowie der Pseudozeit t abhängen.

Die Überführung der stationären Speziesgleichung in ihre parabolisierte Form erfolgt analog zu dem Vorgehen, mit der die Navier-Stokes-Gleichungen in ihre parabolisierte Form überführt werden – vgl. z. B. [Anderson et al. 1984].

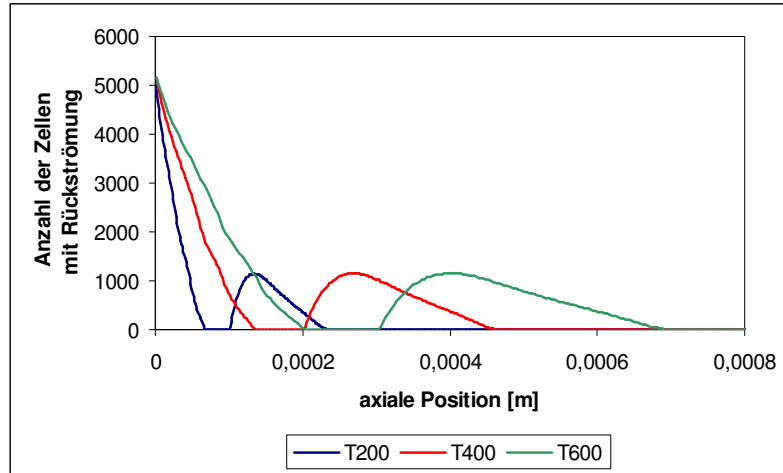


Abb. 5.4 Anzahl der Zellen auf Kanalquerschnitten senkrecht zur axialen Strömungsrichtung, in denen axiale Rückströmung vorliegt. Untersucht wurden die drei Mikroreaktoren mit den in Kap. 3 gegebenen Geometrien bei $Re = 186$. Die Auswertung erfolgte bei vollständig aufgelöster Hydrodynamik: $h = 5 \mu m$ T200-, $h = 10 \mu m$ T400- und $h = 15 \mu m$ T600-Mikroreaktor.

Der Gl. (5.2) zu Grunde liegende mathematische Ansatz beruht zum einen auf den besonderen Eigenschaften laminarer Strömungen in den untersuchten T-Mikroreaktoren. Zum anderen nutzt er aus, dass die kleinste Längenskala des Geschwindigkeitsfeldes im Falle der für Mischanwendungen relevanten Engulfment-Strömung ($Re = [138, 240]$) im Bereich von $\lambda_{vel} \geq 5 \mu m$ liegt – vgl. auch [Bothe et al. 2006]. Diese Längenskalen können im Rahmen von massiv parallelen Strömungssimulationen mit FLUENT für die Mischzone aufgelöst werden. Ferner konnte im Rahmen von eigenen Testrechnungen gezeigt werden, dass zumindest für den vorderen Bereich der Mischzone eine vollständige Auflösung der Speziesverteilung möglich ist, wenn hoch aufgelöste Gitter verwendet werden, die auf der Basis der lokalen Konzentrationsgradienten verfeinert wurden – vgl. dazu auch Kap. 3.

Die Lösung von Gl. (5.2) in einer zeitabhängigen Simulationsrechnung erfolgt auf einem 2-D-Rechengitter mit homogenen Neumann-Randbedingungen ($\partial c_i / \partial n = 0$) bzgl. der Koordinaten (x, y) und einem aus einer hoch aufgelösten Simulation der Mischzone erhaltenen Querschnittsprofil der Speziesverteilung als „Anfangsbedingung“ bei $z = z_{in}$. Das 2-D-Rechengitter, auf dem die transiente Lösung von Gl. (5.2) erfolgt, entspricht dem zu der gewählten Zeitschrittweite und Strömungsgeschwindigkeit gehörenden Querschnitt senkrecht zur axialen Hauptströmungsrichtung. Durch das Fortschreiten in der Zeit während der Lösung von Gl. (5.2) wird die Speziesverteilung auf in Richtung der Hauptströmungsrichtung aufeinander folgenden Querschnitten gelöst.

Durch den Übergang von einem 3-D- auf ein 2-D-Rechengitter wird der Rechenaufwand deutlich reduziert, weil räumlich nur in zwei Raumrichtungen diskretisiert werden muss. Die dritte, axiale Raumrichtung, d. h. die z -Richtung, wird sequentiell abgearbeitet, wobei durch die Tatsache, dass Gl. (5.2) parabolisch ist, die Querschnittsprofile der Spezieskonzentrationen nur „nach vorn“ wirken und damit nach Berechnung und Speicherung nicht mehr benötigt werden. Durch den Übergang von der Lösung der Speziesgleichung auf einem 3-D-Rechengitter zu der Lösung einer parabolisierten Speziesgleichung auf einem 2-D-Rechengitter wird die axiale Fortschrittsrichtung zu einer zeitlichen, entlang der die Evolution des Systems geschieht. Der auf diese Weise reduzierte Rechenaufwand erlaubt deutlich feinere Gitterauflösungen bis hin zur Auflösung aller relevanten Längenskalen des reaktiven Strömungsmischens.

5.1 Herleitung der parabolisierten Speziesgleichung

Die allgemeine, instationäre Bilanzgleichung für die volumenbezogene Stoffmenge c_i einer Spezies i lautet

$$\partial_t c_i + \nabla \cdot (\mathbf{v} c_i - D_i \nabla c_i) = S_i. \quad (5.3)$$

Für die bei $Re < 240$ vorliegende stationäre Strömung entfällt der instationäre Term in Gl. (5.3):

$$\nabla \cdot (\mathbf{v} c_i - D_i \nabla c_i) = S_i. \quad (5.4)$$

Zudem ist das für Strömungsgeschwindigkeiten bis $Re < 240$ in allen Simulationen und Experimenten verwendete Lösungsmittel Wasser inkompressibel. Damit lässt sich Gl. (5.4) weiter vereinfachen zu

$$\mathbf{v} \cdot \nabla c_i - \nabla \cdot (D_i \nabla c_i) = S_i, \quad (5.5)$$

wobei S_i die zeitliche Änderung der Spezieskonzentration c_i durch die chemische Reaktion angibt.

Die in flüssigen Medien geringe Diffusivität und die im für Mischanwendungen interessanten Fall einer Engulfment-Strömung vorliegende Strömungsgeschwindigkeit in axialer Richtung erlauben die Vernachlässigung der axialen Diffusion, d. h. der Diffusion in Hauptströmungsrichtung. Die Auswertung der senkrecht zur axialen Hauptströmungsrichtung orientierten, querschnittsbezogenen Péclet-Zahl zeigt, dass für den rückströmungsfreien Bereich des Mikroreaktors die Annahme einer vernachlässigbaren Diffusion in Hauptströmungsrichtung gerechtfertigt ist: In Abb. 5.5 ist die axiale Péclet-Zahl für den T200-Mikroreaktor bei einer Reynolds-Zahl von $Re = 1$ und einem für flüssige Medien typischen Diffusionskoeffizienten von $D = 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ dargestellt. Um die Péclet-Zahl in der Wandzone, wo auf Grund der Wandreibung (Haftbedingung in den numerischen Simulationen) der Stofftransport in axialer Richtung durch Diffusion und nicht durch Konvektion stattfindet, deutlicher darzustellen, ist nur der Bereich $0 \leq Pe \leq 1000$ abgebildet. Péclet-Zahlen größer 1000 wurden abgeschnitten – vgl. Abb. 5.5.

Eine Péclet-Zahl von $Pe = 1000$ wird in einem wässrigen Medium, in dem gelöste Spezies Schmidt-Zahlen im Bereich von $Sc = 1000$ aufweisen, für eine Reynolds-Zahl von Eins erhalten. Die Péclet-Zahlen für Engulfment-Strömungen fallen mehr als 138-mal höher aus. Die Auftragung der Péclet-Zahl für $Re = 1$ zeigt, dass bereits bei dieser sehr geringen Strömungsgeschwindigkeit für einen weiten Bereich des Mikrokanals die lokalen Péclet-Zahlen größer als Tausend sind und somit in axialer Richtung der Stofftransport durch Konvektion dominiert. Die Vernachlässigung der axialen Diffusion

$$D_i \partial_z^2 c_i = 0 \quad (5.6)$$

und das Ausschreiben des ersten Terms auf der linken Seite in Gl. (5.5) führen zu

$$u \partial_x c_i + v \partial_y c_i + w \partial_z c_i = \nabla_{x,y} \cdot (D_i \nabla_{x,y} c_i) + R_i(c_i, \dots, c_m). \quad (5.7)$$

$\nabla_{x,y}$ beschreibt in Gl. (5.7) den zweidimensionalen Nabla-Operator in x,y-Richtung, was gemäß der Wahl des Koordinatensystems einem Gradienten in Querschnittsrichtung entspricht. Das Umstellen von Gl. (5.7) liefert

$$w \partial_z c_i = -u \partial_x c_i - v \partial_y c_i + \nabla_{x,y} \cdot (D_i \nabla_{x,y} c_i) + R_i(c_i, \dots, c_m). \quad (5.8)$$

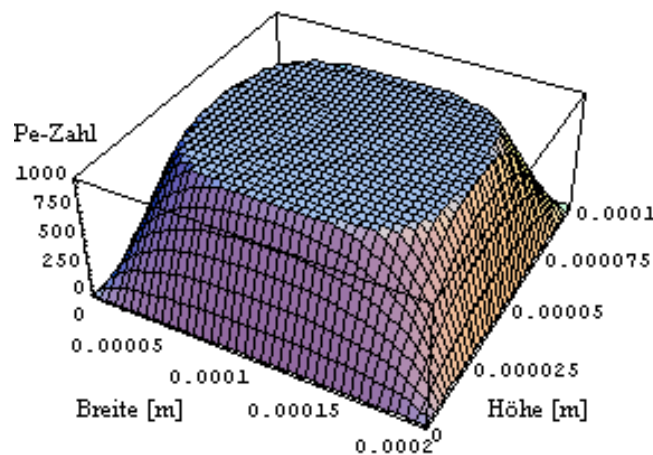


Abb. 5.5 Axiale Pe-Zahl: $Pe \leq 1000$, $Re = 1$. Querschnitt des T200-Mikrokanals senkrecht zur Hauptströmungsrichtung.

Die axiale Geschwindigkeitskomponente w des dreidimensionalen Geschwindigkeitsvektors $\mathbf{v}$ ist auf Grund der Bedingung, dass keine axiale Rückströmung auftritt, strikt positiv: $w > 0$. Zudem weist bei einer Diskretisierung des Bilanzraums/-gebiets durch kubische respektive quadratische Zellen und der Verwendung des Zellzentren

basierenden Löser von FLUENT jeder Rechenpunkt einen Abstand $0,5 h > 0$ (mit h als Gitterweite von der Berandung des Bilanzgebiets) auf, so dass in den Rechnungen keine Division durch Null auftritt. Darüber hinaus gehen die Geschwindigkeitskomponenten der Sekundärströmung in Richtung der Berandung des Bilanzgebiets schneller gegen Null als die Geschwindigkeitskomponente der axialen Hauptströmung, so dass die Quotienten u/w und v/w bei einer Annäherung an die Berandung gegen einen Grenzwert von Null streben, wenn (x, y) die Koordinaten eines Randpunktes sind. Gemäß diesen Überlegungen ist die Division von Gl. (5.8) durch die axiale Geschwindigkeitskomponente w möglich, was zu der folgenden Gleichung führt:

$$\partial_z c_i + \left(\frac{u}{w}, \frac{v}{w} \right) \cdot \nabla_{x,y} c_i = \frac{1}{w} \nabla_{x,y} \cdot (D_i \nabla_{x,y} c_i) + \frac{R_i(c_i, \dots, c_m)}{w}, \quad (5.9)$$

in welcher der Term $\left(\frac{u}{w}, \frac{v}{w} \right) \cdot \nabla_{x,y} c_i$ einem konvektiven und $w^{-1} \nabla_{x,y} \cdot (D_i \nabla_{x,y} c_i)$ einem diffusiven Term analog zu Gl. (5.3) entspricht.

Die Division der einzelnen Terme durch die vormalige axiale Strömungsgeschwindigkeit w gibt die lokal unterschiedliche Verweilzeit der Fluidelemente auf einem Querschnitt des Mikrokanals senkrecht zur Hauptströmungsrichtung wieder. Fluidelemente, die sich im Zentrum einer voll entwickelten, laminaren Kanalströmung bewegen, besitzen eine deutlich kürzere Verweilzeit als solche, die sich in unmittelbarer Nähe zu festen Wänden bewegen. Hinsichtlich einer Einheitenbetrachtung wird w im Zuge der Herleitung der parabolisierten Speziesgleichung als dimensionslose Größe angesehen.

Wird nun in Gl. (5.9) die axiale Fortschrittsrichtung formal durch eine zeitliche ersetzt, d. h. die axiale Komponente z durch die Pseudozeit t ersetzt, so liegt die parabolisierte Form der Speziesgleichung vor:

$$\partial_t c_i + \left(\frac{u}{w}, \frac{v}{w} \right) \cdot \nabla_{x,y} c_i = \frac{1}{w} \nabla_{x,y} \cdot (D_i \nabla_{x,y} c_i) + \frac{R_i(c_i, \dots, c_m)}{w}. \quad (5.10)$$

Sie ermöglicht die Berechnung von Konzentrationsfeldern in geraden, laminar durchströmten Mikrokanälen ohne Rückströmung.

5.2 Einbau der parabolisierten Speziesgleichung in die Lösungsroutinen von FLUENT

Gemäß den Überlegungen, nach denen der Speziestransport über die allgemeine Transportgleichung einer skalaren Größe ϕ berechnet wird, erfolgt die Implementierung von Gl. (5.10) ebenfalls auf der Basis der allgemeinen skalaren Transportgleichung

$$\frac{\partial \rho \phi_i}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x_k} \left(\rho v_k \phi_i - \Gamma_i \frac{\partial \phi_i}{\partial x_k} \right) = S_{\phi_i} \quad \text{mit } i = 1, \dots, N. \quad (5.11)$$

Im Gegensatz zu Gl. (5.11) besitzt die parabolisierte Speziesgleichung keine Divergenzstruktur. Die Ursache dafür sind die Division durch die axiale Geschwindigkeitskomponente w und die Vernachlässigung der axialen Diffusion bei der Herleitung. Die Überführung der parabolisierten Speziesgleichung in die Divergenzform und damit in eine Form analog zu Gl. (5.11), die von FLUENT gelöst werden kann, erzeugt zwei zusätzliche Terme. Sie müssen neben der Multiplikation der gesamten Gleichung mit der Dichte zur Implementierung von Gl. (5.10) in die Lösungsroutinen von FLUENT berücksichtigt werden:

$$\begin{aligned} \partial_t \rho c_i + \nabla_{x,y} \cdot \left(\left[\frac{u}{w}, \frac{v}{w} \right] \rho c_i - \frac{\Gamma_i}{w} \nabla_{x,y} c_i \right) = \\ \frac{\rho R_i(c_i, \dots, c_m)}{w} + \rho c_i \nabla_{x,y} \cdot \left(\frac{u}{w}, \frac{v}{w} \right) - \nabla_{x,y} \cdot \left(\frac{\Gamma_i}{w} \right) \nabla_{x,y} c_i \end{aligned} \quad (5.12)$$

Anmerkung: c_i , u , v und w sind Funktionen der Ortskoordinaten x und y für das gewählte Koordinatensystem. c_i ist hier und in allen weiteren Gleichungen äquivalent zu ϕ in Gl. (5.11).

Die beiden zusätzlich auf der rechten Seite der Gleichung Gl. (5.12) auftretenden Terme werden im weiteren Verlauf vereinfacht als konvektiver Korrekturterm

$$S_{konv, Korrektur} = \rho c_i \nabla_{x,y} \cdot \begin{pmatrix} u w^{-1} \\ v w^{-1} \end{pmatrix} \quad (5.13)$$

und diffusiver Korrekturterm

$$S_{diff, Korrektur} = -\nabla_{x,y} \left(\Gamma_i w^{-1} \right) \nabla_{x,y} c_i \quad (5.14)$$

bezeichnet. Letzterer tritt auf, weil an den Löser zur Berechnung des diffusiven Terms in Gl. (5.9) nur ein Diffusionskoeffizient in der Form $\Gamma_i w^{-1}$ mit

$$\Gamma_i = D_i \rho \quad (5.15)$$

übergeben werden kann:

$$\frac{\Gamma_i}{w} = \frac{\rho D_i}{w(t, (x, y))}. \quad (5.16)$$

Die Korrekturterme treten demnach auf, weil der Diffusionskoeffizient eine Funktion des Ortes ist und der Geschwindigkeitsvektor $\mathbf{v}_{2-D}$ unabhängig von der Inkompressibilität des Fluids nicht divergenzfrei ist:

$$\text{div } \mathbf{v}_{2D} = \text{div} \begin{pmatrix} u w^{-1} \\ v w^{-1} \end{pmatrix} \neq 0. \quad (5.17)$$

Die Lösung von Gl. (5.12) erfolgt unter Verwendung der gleichen Randbedingungen für die Hydrodynamik und den Speziestransport, wie sie auch für die 3-D-Simulationen der Mischzone verwendet werden. Dies ist insbesondere für die Berechnung des Geschwindigkeitsvektors $\mathbf{v}_{2-D}$ und die Übertragung des Anfangskonzentrationsfeldes aus einer auf einem 3-D-Rechengitter auf das 2-D-Rechengitter zur Initialisierung der Lösung von Gl. (5.12) von Bedeutung.

5.2.1 Berechnung des Geschwindigkeitsvektors für die Lösung der parabolisierten Speziesgleichung

Das vorgestellte axiale Evolutionsmodell soll zur Simulation des reaktiven Strömungsmischens für den gesamten Mikrokanal eines T-Mikroreaktors eingesetzt werden, in dem keine Rückströmung auftritt. Damit kann Gl. (5.12) bereits für den größten Teil der Mischzone angewandt werden. Dort existiert jedoch bei $Re > 40$ eine der Hauptströmung überlagerte Sekundärströmung. Der Geschwindigkeitsvektor $\mathbf{v}_{2-D} = (u w^{-1}, v w^{-1})$ in Gl. (5.12) wird somit für diesen Bereich nicht zum Nullvektor. Dies ist erst der Fall, wenn die Sekundärströmung auf Grund innerer Reibung abgeklungen ist und lediglich eine voll entwickelte, laminare Kanalströmung vorliegt.

Der Geschwindigkeitsvektor $\mathbf{v}_{2-D}$, welcher ein nicht divergenzfreies Geschwindigkeitsfeld liefert, kann nicht durch die Lösung der Navier-Stokes-Gleichungen auf dem 2-D-Rechengitter erhalten werden. Er muss entweder aus der Lösung der Navier-Stokes-Gleichungen auf einem 3-D-Gitter abgeleitet oder durch eine mathematische Gleichung beschrieben werden, in der die Ortskoordinaten als unabhängige Variablen auftreten. Wie nachfolgend näher erläutert wird, erfolgt für den Bereich des Mikrokanals, in dem noch Sekundärströmungen auftreten, die Berechnung von $\mathbf{v}_{2-D}$ auf der Basis der Lösung der Navier-Stokes-Gleichungen auf einem 3-D-Gitter. Liegen für die axiale Position, die gerade betrachtet wird, keine 3-D-Geschwindigkeitsdaten mehr vor, so wird $\mathbf{v}_{2-D}$ auf der Basis des gefundenen Abklingverhaltens der Sekundärströmung sowie des gefundenen Übergangsverhaltens zu einer voll entwickelten, laminaren Kanalströmung approximiert:

Die Analyse der Hydrodynamik für die Mischzone hat gezeigt, dass Sekundärströmungen im Wesentlichen auf den Bereich der Mischzone beschränkt sind. Für diesen Bereich kann das Geschwindigkeitsfeld durch die numerische Lösung der Navier-Stokes-Gleichungen vollständig auf einem uniformen Gitter mit kubischen Kontrollvolumen aufgelöst werden. Das dabei erhaltene Geschwindigkeitsfeld kann somit zur Berechnung des Geschwindigkeitsvektors $\mathbf{v}_{2-D}$ verwendet werden, solange die Querschnitte, für welche die parabolisierte

Speziesgleichung gelöst wird, in der Mischzone liegen. Für die Berechnung des Geschwindigkeitsvektors $\mathbf{v}_{2-D}$ zu Querschnitten, die außerhalb der Mischzone liegen und auf denen das Geschwindigkeitsfeld sich noch aus der Kombination einer Kanalströmung und einer Sekundärströmung senkrecht dazu ergibt, ist eine Approximation von $\mathbf{v}_{2-D}$ auf der Basis des Abklingverhaltens der Sekundärströmung notwendig. Erst in dem Bereich des Mikroreaktors, in dem keine Sekundärströmung mehr vorliegt, wird $\mathbf{v}_{2-D}$ zum Nullvektor. Die vormals axiale Geschwindigkeitskomponente w in Gl. (5.12) kann dann mittels der in Kap. 3 beschriebenen analytischen Gleichung für eine voll entwickelte Kanalströmung berechnet werden.

Um das volle Geschwindigkeitsfeld der Strömung in der Mischzone zur Berechnung des Geschwindigkeitsvektors $\mathbf{v}_{2-D}$ für die Lösung von Gl. (5.12) bereitzustellen, werden die Navier-Stokes-Gleichungen auf einem uniformen 3-D-Rechengitter kubischer Kontrollvolumen mit der höchstmöglichen Auflösung gelöst. Die dabei erreichte Auflösung ist mindestens doppelt so hoch, wie zur vollständigen Auflösung der Hydrodynamik benötigt. Die Gitterweite des 3-D-Rechengitters, auf dem die Navier-Stokes-Gleichungen gelöst werden, wird so gewählt, dass sie gerade dem 2^n -fachen der Ausdehnung der Zellen auf dem 2-D-Rechengitter entspricht, auf dem Gl. (5.12) gelöst werden soll.

In dem gewählten, uniformen 3-D-Rechengitter liegen die Rechenpunkte miteinander in Kontakt stehender Kontrollvolumen auf Kanalquerschnitten konstanten Abstands senkrecht zur axialen Hauptströmungsrichtung. Beim Auslesen des Geschwindigkeitsfeldes einschließlich der Rechenpunktkoordinaten wird statt der axialen Koordinate des Rechenpunkts eine Identifikationsnummer für den Querschnitt senkrecht zur Strömungsrichtung berechnet und ausgegeben. Die Identifikationsnummer des Querschnitts geht aus dessen axialer Lage im Mikrokanal hervor und wird hier ausgegeben, damit die Geschwindigkeitsdaten während ihrer Aufbereitung leichter sortiert werden können.

Das Auslesen und Schreiben der Daten des vollständigen Geschwindigkeitsfeldes in eine Datei erfolgt mittels einer selbst geschriebenen Funktion, nachdem die Lösung der stationären Navier-Stokes-Gleichungen konvergiert ist.

Da FLUENT während des Auslesevorgangs die einzelnen Rechenpunkte sukzessive nach der internen Nummerierung abarbeitet, ist eine Nachbehandlung der Geschwindigkeitsdaten im Sinne einer Sortierung notwendig (vgl. auch Abb. 5.6): In einem ersten Sortiervorgang werden die Geschwindigkeitsdaten nach ihren Schichtidentifikationsnummern in separate Dateien sortiert, wobei die fortlaufende Nummerierung dieser Dateien der Durchnummerierung der Querschnitte folgt. Innerhalb der Dateien für jeden Querschnitt sind die Daten jedoch noch nicht in der Reihenfolge angeordnet, wie sie sich aus der Nummerierung der Zellen auf einem Querschnitt gemäß dem Vorgehen in Appendix 2 ergibt. Die zweite Sortierung der Geschwindigkeitsdaten erfordert die Kenntnis der maximalen Anzahl an Rechenpunkten in den beiden Raumrichtungen des 2-D-Gitters. Die für die Berechnung dieser Anzahl notwendige Gitterweite des 3-D-Rechengitters steht wie zusätzliche Informationen über die Gesamtzahl der ausgewerteten Zellen, die Zahl der ausgewerteten Daten, die Anzahl der Querschnitte und die Ausdehnung des Rechengebiets in einer separaten Informationsdatei, die mit den Geschwindigkeitsdaten ausgegeben wird.

Das Sortieren aller Geschwindigkeitsdaten durch die entsprechenden Sortierprogramme führt dazu, dass Rechenpunkte, die auf dem uniformen Gitter in axialer Strömungsrichtung hintereinander angeordnet waren, in den Geschwindigkeitsfelddateien an der gleichen Stelle stehen.



Abb. 5.6 Aufbereitungsschritte der Geschwindigkeitsdaten

Für die Berechnung des Geschwindigkeitsvektors $\mathbf{v}_{2-D}$ auf der Basis von 3-D-Geschwindigkeitsdaten wird ausgenutzt, dass die Laufzeit der zeitabhängigen Lösung der parabolisierten Speziesgleichung mit der axialen Position des Querschnitts übereinstimmt, für den gerade das Konzentrationsfeld berechnet wird. Damit ist eine Bestimmung der relativen Position dieses 2-D-Querschnitts zu den 3-D-Querschnitten möglich, auf denen die Geschwindigkeitsdaten vorliegen. Allerdings liegen die Rechenpunkte des 2-D-Rechengitters auf Grund seiner gegenüber dem 3-D-Gitter 2^n -fach kleineren Gitterweite zwischen den Rechenpunkten des 3-D-Rechengitters. Zudem ergeben sich bei einer durch den Anwender vorgegebenen Courant-Zahl von $CFL < 1$ bei der Lösung der parabolisierten Speziesgleichung Zeitschrittweiten, die zu Positionen des 2-D-Querschnitts führen, die zwischen den 3-D-Querschnitten liegen – vgl. Abb. 5.7. Diese relative Lage eines Rechenpunktes auf dem 2-D-Rechengitter ist bei der Berechnung des 2-D-Geschwindigkeitsvektors $\mathbf{v}_{2-D}$ zu berücksichtigen.

Der Geschwindigkeitsvektor in Gl. (5.12) wird aus den 3-D-Geschwindigkeitsdaten der beiden Querschnitte des 3-D-Gitters linear interpoliert, zwischen denen sich der Querschnitt im 2-D-Modell befindet, für den gerade das

Konzentrationsfeld über Gl. (5.12) berechnet wird. Damit liegt immer einer der beiden 3-D-Querschnitte stromabwärts und der andere stromaufwärts relativ zu der Position des 2-D-Querschnitts.

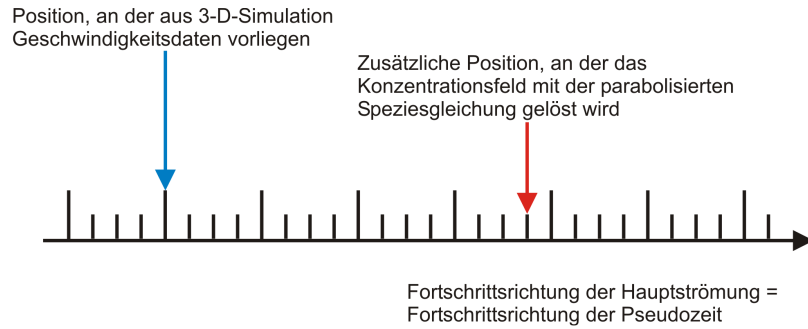


Abb. 5.7 Schema der relativen Positionen der 3-D-Querschnitte mit Geschwindigkeitsdaten zu den Querschnitten, auf denen das Konzentrationsfeld durch Lösen der parabolisierten Speziesgleichung erhalten wird.

Die Berechnung des Geschwindigkeitsvektors $\mathbf{v}_{2-D}$ auf der Basis einer linearen Interpolation ist möglich, weil für die Lösung der Navier-Stokes-Gleichungen auf dem uniformen 3-D-Rechengitter die Gitterunabhängigkeit der Lösung erreicht wird. Ausgehend von den verwendeten Diskretisierungsschemata bedeutet eine vollständige Auflösung der Hydrodynamik, dass die Änderungen des Geschwindigkeitsvektors innerhalb der Gitterweite näherungsweise linear verlaufen. Eine lineare Interpolation des benötigten Geschwindigkeitsvektors $\mathbf{v}_{2-D}$ aus 3-D-Geschwindigkeitsdaten beruht damit auf den gleichen Grundlagen, auf denen die Linearisierung der Navier-Stokes-Gleichungen bei ihrer numerischen Lösung beruht.

Mit der bekannten Gitterweite h des uniformen 3-D-Gitters kann jede Schichtidentifikationsnummer, mit der die Schichten, von denen die Geschwindigkeitsdaten ausgelesen wurden, durchnummeriert sind, in eine axiale Position umgewandelt werden. Andererseits kann mit Kenntnis dieser Gitterweite die sich aus der Laufzeit der Lösung von Gl. (5.12) für den gerade betrachteten Querschnitt ergebende axiale Position im Mikrokanal als ein Vielfaches der Gitterausdehnung ausgedrückt werden. Damit ist für jeden im 2-D-Modell betrachteten Querschnitt eine relative Zuordnung seiner Position zu der axialen Position der Querschnitte auf einem uniformen 3-D-Gitter möglich. Die Geschwindigkeitsdaten können von den für die Interpolation jeweils benötigten Querschnitten anhand einer (in einer separaten Datei gespeicherten) Laufnummer ($S-ID$) eingelesen werden. Diese Laufnummer entspricht immer der Schichtidentifikationsnummer des stromabwärts liegenden Querschnitts mit 3-D-Geschwindigkeitsdaten. Die Laufnummer wird während der Lösung der parabolisierten Speziesgleichung fortlaufend an die sich aus der Laufzeit der Simulation ergebende axiale Position des 2-D-Querschnitts angepasst. Überschreitet das Evolutionsmodell eine 3-D-Querschnittsposition, wird die $S-ID$ um Eins erhöht. Dies ist immer dann der Fall, wenn

$$(S-ID + 1) \times h_{3-D} \leq \text{Laufzeit} + \Delta t \quad (5.18)$$

ist, wobei Δt der Zeitschrittweite und h_{3-D} der Gitterweite des 3-D-Rechengitters entspricht. Die Datei, in der $S-ID$ steht, wird beim Initialisieren der transienten Simulationsrechnung angelegt und die $S-ID$ mit Null initialisiert. Da jedoch das Evolutionsmodell erst ab einer axialen Position angewandt wird, von der an keine Rückströmung mehr auftritt, und die Position dieses Querschnitts nicht identisch ist mit der des Querschnitts, welcher die Nummer Null trägt, wird vor dem Einlesen der Geschwindigkeitsdaten zu der $S-ID$ die Positionsnummer des Querschnitts addiert, ab dem keine Rückströmung mehr auftritt. Die dazu benötigte Angabe steht als globale Variable in der Gesamt-UDF zur Verfügung. Die axiale Position des Startpunkts der Geschwindigkeitsfeldinterpolation ist dabei identisch mit der Position, von der das Konzentrationsfeld zur Initialisierung der Lösung von Gl. (5.12) ausgelesen wird. Die benötigte Positionsnummer dieses Querschnitts und damit seine axiale Koordinate wird durch die Auswertung der Auftragung der jeweiligen Anzahl der Zellen auf den 3-D-Querschnitten des uniformen Gitters erhalten, zu denen die axiale Geschwindigkeitskomponente negativ ist.

Für die Interpolation des Geschwindigkeitsvektors $\mathbf{v}_{2-D}$ werden die Geschwindigkeitsdaten von den Querschnitten des 3-D-Rechengitters benötigt, welche relativ zu dem im 2-D-Modell betrachteten Querschnitt stromabwärts und stromaufwärts liegen. Für die Berechnung von $\mathbf{v}_{2-D}$ zu einem bestimmten 2-D-Rechengitterpunkt sind dabei nur die 3-D-Geschwindigkeitsdaten der Gitterpunkte auf den 3-D-Querschnitten interessant, welche die konvexe Hülle um den von FLUENT gerade bearbeiteten 2-D-Rechenpunkt bilden, d. h.

$$\text{conv } X = \left\{ \sum_{i=1}^n \lambda_i x_i \mid x_i \in X, n \in \mathbb{N}, \sum_{i=1}^n \lambda_i = 1, \lambda_i \geq 0 \right\}. \quad (5.19)$$

Anmerkung: Die konvexe Hülle wird hier beschrieben als die Menge aller endlichen Konvexkombinationen der Ortsvektoren $\mathbf{x}$.

Im ersten Schritt des Algorithmus zur Berechnung von $\mathbf{v}_{2-D}$ geht es um die Ermittlung der Rechenpunkte auf den beiden aufeinander folgenden 3-D-Querschnitten, welche die Bedingungen der konvexen Hülle zu dem 2-D-Rechenpunkt erfüllen. Dazu wird nach dem vollständigen Einlesen der 3-D-Geschwindigkeitsdaten von den beiden für die Interpolation als Datenquelle in Frage kommenden 3-D-Querschnitten der 2-D-Rechenpunkt auf den stromaufwärts liegenden 3-D-Querschnitt projiziert. Anschließend wird die Identifikationsnummer der 3-D-Zelle ermittelt, in welcher der projizierte 2-D-Rechenpunkt liegt. Die Identifikationsnummer dieser 3-D-Zelle liefert die Koordinaten in Querschnittsrichtung des zugehörigen 3-D-Rechenpunktes. Da das zur Lösung der parabolisierten Speziesgleichung verwendete Gitter um das 2^n -fache feiner aufgelöst ist als das 3-D-Rechengitter, auf dem die Navier-Stokes-Gleichungen gelöst wurden, und weil bei einer Verfeinerung in FLUENT nach der Methode der hängenden Knoten die Seiten eines kubischen Kontrollvolumens jeweils halbiert werden, liegen alle projizierten 2-D-Rechenpunkte zwischen den Rechenpunkten des 3-D-Gitters. Mit den Koordinaten des 2-D- und des 3-D-Rechenpunktes ist jedoch eine relative Positionsbestimmung des erstgenannten Rechenpunkts zu dem 3-D-Rechenpunkt möglich. Dazu wird geprüft, ob der 2-D-Rechenpunkt oberhalb/unterhalb bzw. links/rechts einer durch den 3-D-Rechenpunkt parallel zu den Koordinatenachsen des kartesischen 3-D-Koordinatensystems gelegten Geraden liegt. Ausgehend von dieser Positionsbestimmung werden die zu dem 3-D-Rechenpunkt direkt benachbarten Rechenpunkte ermittelt, welche für den Aufbau der konvexen Hülle in Frage kommen. Auf Grund der für alle Querschnitte gleichen Anordnung der Geschwindigkeitsdaten der 3-D-Rechenpunkte folgen aus der Auswahl der Rechenpunkte auf dem stromaufwärts liegenden 3-D-Querschnitt unmittelbar die Rechenpunkte auf dem stromabwärts liegenden 3-D-Querschnitt zum Aufbau der konvexen Hülle – vgl. Abb. 5.8.

Liegt der projizierte 2-D-Rechenpunkt in einer Zelle auf dem 3-D-Querschnitt, die Randzelle des Rechengebiets ist, so existiert für den Fall, dass der projizierte 2-D-Rechenpunkt zwischen dem 3-D-Rechenpunkt und der Berandung des Bilanzgebiets liegt, kein unmittelbarer 3-D-Nachbarrechenpunkt in mindestens einer Raumrichtung. Die fehlenden 3-D-Nachbarrechenpunkte werden ersetzt, indem der 3-D-Rechenpunkt, in dessen Kontrollvolumen sich der projizierte 2-D-Rechenpunkt befindet, auf den Rand des Bilanzgebiets projiziert wird. Bei der Berechnung des Geschwindigkeitsvektors wird für diese künstlich erzeugten Rechenpunkte unter Nutzung der Haftbedingung an festen Wänden als Randbedingung der zugehörige Geschwindigkeitsvektor als Nullvektor definiert.

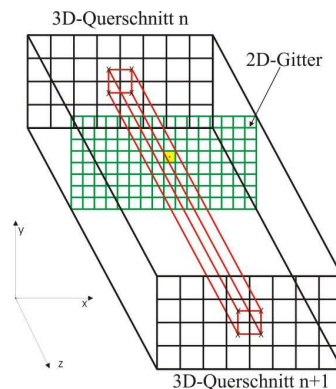


Abb. 5.8 Skizze der jeweils vier Rechenpunkte auf den beiden 3-D-Querschnitten (schwarze Gitter), welche die konvexe Hülle um den Rechenpunkt auf dem 2-D-Gitter (grün) aufspannen.

Von den auf jedem 3-D-Querschnitt ermittelten vier Rechenpunkten, also dem Rechenpunkt, in dessen Kontrollvolumen der projizierte 2-D-Rechenpunkt liegt, den direkt benachbarten 3-D-Rechenpunkten in x- und y-Richtung sowie dem direkt benachbarten 3-D-Rechenpunkt in diagonaler Richtung, werden zum Aufbau einer konvexen Hülle lediglich drei Rechenpunkte von jedem 3-D-Querschnitt benötigt – vgl. nachfolgende Skizze.

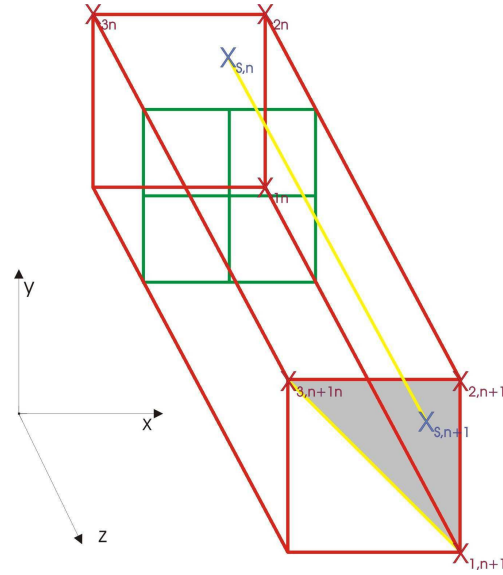


Abb. 5.9 Für die konvexe Hülle werden lediglich drei der vier ausgewählten Rechenpunkte von jedem 3-D-Querschnitt benötigt.

Immer am Aufbau der konvexen Hülle beteiligt sind der 3-D-Rechenpunkt, in dessen Kontrollvolumen der projizierte 2-D-Rechenpunkt liegt sowie der dazu direkt benachbarte 3-D-Rechenpunkt in diagonaler Richtung. Zur Auswahl des dritten 3-D-Rechenpunkts wird mit Hilfe der Zweipunkteform eine Gerade durch die beiden erstgenannten Rechenpunkte gelegt. Der gesuchte dritte 3-D-Rechenpunkt ist dann jener, welcher mit dem projizierten 2-D-Rechenpunkt auf der gleichen Seite der Geraden liegt.

Mit der Festlegung aller 3-D-Rechenpunkte, welche die konvexe Hülle zu dem 2-D-Rechenpunkt aufspannen, ist es möglich, den Ortsvektor des 2-D-Rechenpunkts als Linearkombination der Koordinaten der 3-D-Rechenpunkte auszudrücken:

$$\mathbf{x}_{2D} = \lambda_1 \mathbf{x}_{3D,1,n} + \lambda_2 \mathbf{x}_{3D,2,n} + \lambda_3 \mathbf{x}_{3D,3,n} + \lambda_4 \mathbf{x}_{3D,1,n+1} + \lambda_5 \mathbf{x}_{3D,2,n+1} + \lambda_6 \mathbf{x}_{3D,3,n+1} \quad (5.20)$$

In dieser Gleichung steht der Index 3-D für den Ursprung des Vektors eines 3-D-Rechengitters und n als Index für den stromaufwärts liegenden 3-D-Querschnitt. Für die axiale Richtung wird dabei im Fall des stromaufwärts liegenden 3-D-Querschnitts der Wert Null angenommen. Die axiale Koordinate der Rechenpunkte auf dem stromabwärts liegenden 3-D-Querschnitt ist gleich der Gitterweite des uniformen 3-D-Rechengitters. Die Linearkombination in Gl. (5.20) sowie die Bedingung

$$\sum \lambda_i = 1 \quad 0 \leq \lambda_i \leq 1, \quad (5.21)$$

führt jedoch zu einem unterbestimmten Gleichungssystem. Die Projektion des 2-D-Rechenpunktes $\mathbf{x}_{2D}$ auf die stromaufwärts liegende 3-D-Querschnittsfläche und die Ausnutzung der Tatsache, dass die Zellen des 3-D-Gitters in allen Geschwindigkeitsdateien und damit auf allen Querschnitten gemäß ihren Identifikationsnummern gleich sortiert sind, erlaubt jedoch die Lösung des Gleichungssystems aus Gl. (5.20) in zwei Schritten. Zunächst wird der Ortsvektor des projizierten 2-D-Rechenpunkts auf dem stromaufwärts liegenden 3-D-Querschnitt als Linearkombination der Ortsvektoren jener drei Rechenpunkte ausgedrückt, die für den Aufbau der konvexen Hülle ausgewählt wurden:

$$\mathbf{x}_{S,2D} = \lambda'_1 \mathbf{x}_{S,3D,1,n} + \lambda'_2 \mathbf{x}_{S,3D,2,n} + \lambda'_3 \mathbf{x}_{S,3D,3,n} \quad (5.22)$$

Darin ist S ein Index, der anzeigt, dass hier für den projizierten 2-D-Rechenpunkt die Gleichung aufgestellt worden ist und dass nur die Ortsvektoren zu diesem einen Querschnitt berücksichtigt werden. Für λ'_i in Gl. (5.22) gilt eine analoge Beziehung zu Gl. (5.21). Die Lösung von Gl. (5.22) ist identisch mit der Lösung der linearen Gleichung, die erhalten wird, wenn der 2-D-Rechenpunkt auf den stromabwärts liegenden Querschnitt projiziert wird.

Die Lösung von Gl. (5.22) und damit die Berechnung der unbekannten Koeffizienten λ'_i geschieht unter Anwendung der Cramer'schen Regel. Dabei wird in der selbstgeschriebenen Funktion geprüft, ob die berechnete Gesamtdeterminante Null wird oder nicht. Dieser Fall kann z. B. auftreten, wenn das verwendete 2-D-Rechengitter nicht aus einer Verfeinerung der 3-D-Rechengitterzellen erhalten wird. Das 3-D-Rechengitter, auf dem die Navier-Stokes-Gleichungen gelöst werden, gibt somit immer die Gitterweite des 2-D-Rechengitters vor. Im Fall, dass die Gesamtdeterminante Null ist, durch die bei Anwendung der Cramer'schen Regel dividiert wird, beendet der Löser die weitere Interpolation, und die gesamte Simulation wird abgebrochen.

Nachdem die unbekannten Koeffizienten in Gl. (5.22) berechnet wurden, wird der Ortsvektor $\mathbf{x}_{2-D}$ des nicht projizierten 2-D-Rechenpunktes als Linearkombination der beiden auf den stromabwärts und stromaufwärts liegenden 3-D-Querschnitt projizierten Rechenpunkte $\mathbf{x}_{S,2-D,n}$ und $\mathbf{x}_{S,2-D,n+1}$ ausgedrückt:

$$\mathbf{x}_{2D} = \lambda_1^* \mathbf{x}_{S,2D,n} + \lambda_2^* \mathbf{x}_{S,2D,n+1}. \quad (5.23)$$

Mit den aus der Lösung von Gl. (5.22) erhaltenen Koeffizienten λ'_i wird zunächst ein dreidimensionaler Geschwindigkeitsvektor für die projizierten 2-D-Rechenpunkte $\mathbf{x}_{S,2-D,n}$ und $\mathbf{x}_{S,2-D,n+1}$ als Linearkombination der Geschwindigkeitsvektoren der in Gleichung Gl. (5.22) eingehenden 3-D-Rechenpunkte berechnet.

$$\mathbf{v}_{S,2D} = \lambda'_1 \mathbf{v}_{S,3D,1,n} + \lambda'_2 \mathbf{v}_{S,3D,2,n} + \lambda'_3 \mathbf{v}_{S,3D,3,n}. \quad (5.24)$$

Anschließend wird aus den beiden für die projizierten 2-D-Rechenpunkte berechneten dreidimensionalen Geschwindigkeitsvektoren ein dreidimensionaler Geschwindigkeitsvektor am 2-D-Rechenpunkt als Linearkombination berechnet. Dazu werden die aus der Lösung von Gl. (5.23) erhaltenen Koeffizienten λ_i^* verwendet:

$$\mathbf{v}(\mathbf{x}_{2D}) = \lambda_1^* \mathbf{v}_{S,2D,n} + \lambda_2^* \mathbf{v}_{S,2D,n+1}. \quad (5.25)$$

Für jeden Rechenpunkt wird in der beschriebenen Weise ein dreidimensionaler Geschwindigkeitsvektor $\mathbf{v}(\mathbf{x}_{2-D})$ berechnet. Die einzelnen Komponenten dieses Vektors werden in separaten Speichern ($C_UDMI(c,t,i)$) für jeden Rechenpunkt des 2-D-Rechengitters gespeichert und stehen somit nicht nur zur Berechnung von $\mathbf{v}_{2-D}$ zur Verfügung. Dies ist wichtig, da die axiale Geschwindigkeitskomponente des dreidimensionalen Geschwindigkeitsvektors $\mathbf{v}(\mathbf{x}_{2-D})$ auch für die Berechnung der übrigen Terme in Gl. (5.12) verwendet wird.

Auf Grund der für die Hydrodynamik gewählten Haftbedingung als Randbedingung an festen Wänden gehen die Komponenten des Geschwindigkeitsvektors in unmittelbarer Wandnähe gegen Null. Wie bereits erläutert, kann auf Grund der Eigenschaften des verwendeten 2-D-Rechengitters an keinem Rechenpunkt eine Division durch Null auftreten. Allerdings kann es für Rechenpunkte in unmittelbarer Nähe zu den Rändern des Bilanzgebiets zur Division durch sehr kleine Werte der vormals axialen Geschwindigkeitskomponente bei der Berechnung der Terme in Gl. (5.12) kommen. Um das numerische Problem einer Division durch Werte nahe Null zu umgehen, wird zu der axialen Geschwindigkeitskomponente in $\mathbf{v}(\mathbf{x}_{2-D})$ für alle 2-D-Rechenpunkte ein infinitesimal kleiner Wert, d. h. $\varepsilon = 10^{-10}$ hinzuaddiert.

Der aus drei Komponenten bestehende Geschwindigkeitsvektor $\mathbf{v}(\mathbf{x}_{2-D})$ wird zum ersten Mal vor Beginn der Simulationsrechnung zur Lösung von Gl. (5.12) für alle Rechenpunkte des 2-D-Rechengitters berechnet. Die axiale Position des 2-D-Rechengitters ist dabei identisch mit der Lage der 3-D-Querschnittsfläche, von der an der Geschwindigkeitsvektor in Strömungsrichtung keine negative axiale Komponente aufweist.

Zwar wird zur Lösung der parabolisierten, skalaren Transportgleichung ein implizites Verfahren gewählt, dennoch wird der konvektive Term explizit behandelt. Die Berechnung des Geschwindigkeitsvektors $\mathbf{v}(\mathbf{x}_{2-D})$ erfolgt während der Simulation nach jedem Zeitschritt für die Position, für die im vorangehenden Zeitschritt das Konzentrationsfeld gelöst wurde.

Bei der Übergabe des berechneten Geschwindigkeitsvektors $\mathbf{v}_{2-D}$ an den Löser ist zu beachten, dass FLUENT nicht die Geschwindigkeitsvektoren zu den Zellzentren eines Rechengitters benötigt, sondern zu Hilfspunkten im Schwerpunkt der Seiten eines jeden Kontrollvolumens. Aus diesem Grund wird zur Übergabe des interpolierten Geschwindigkeitsfelds $\mathbf{v}_{2-D}$ eine Schleife über alle Zellseiten des 2-D-Rechengitters aufgerufen. Innerhalb dieser Schleife wird für jede Seite einer 2-D-Zelle ermittelt, welche beiden 2-D-Zellen über diese Seite in Kontakt stehen. Aus den komponentenweise abgespeicherten 3-D-Geschwindigkeitsvektoren $\mathbf{v}(\mathbf{x}_{2-D})$ zu den Rechenpunkten wird der Geschwindigkeitsvektor $\mathbf{v}_{2-D}$ als arithmetisches Mittel der einzelnen Komponenten von $\mathbf{v}(\mathbf{x}_{2-D})$ berechnet. Für Zellseiten, die Teil der undurchlässigen Berandung des Bilanzgebiets sind, wird auf Grund der Haftbedingung ein Nullvektor als Geschwindigkeitsvektor angenommen. Die auf diese Weise berechneten Geschwin-

digkeitsvektoren $\mathbf{v}_{2-D,f}$ werden mit dem Flächeneinheitsnormalenvektor $\mathbf{A}$ der jeweiligen Seite multipliziert. Der Vektor $\mathbf{A}$ hat für jede Zellseite eine eindeutige Orientierung und ist im 2-D-Fall gleich dem Produkt aus dem Normalenvektor $\mathbf{n}$ zu der Seite und ihrer Länge. Die Multiplikation des erhaltenen Skalars mit der (konstanten) Dichte des Fluids liefert den Skalar, der an den Löser zur Berechnung des konvektiven Stofftransports übergeben wird.

Mit jedem Zeitschritt wird bei der Lösung der parabolisierten Speziesgleichung die Speziesverteilung als volumenspezifische Stoffmengenverteilung auf einem Querschnitt berechnet, welcher näher am Auslass des Mikrokanals liegt. Damit wird mit dem Voranschreiten der Laufzeit irgendwann eine axiale Position erreicht, die außerhalb der Mischzone liegt. Ab dieser Position ist eine Berechnung des Geschwindigkeitsvektors in Gl. (5.12) nicht mehr auf der Basis von 3-D-Geschwindigkeitsdaten möglich. Der konvektive Term kann bei der Lösung von Gl. (5.12) dann jedoch nicht einfach gleich Null gesetzt werden, was der Annahme einer voll entwickelten Kanalströmung gleichkäme, wenn die vormalige axiale Geschwindigkeitskomponente w in Gl. (5.12) durch die analytische Gleichung einer voll entwickelten Kanalströmung berechnet würde. Numerische Simulationen für eine verlängerte Mischzone zeigen nämlich, dass im Fall eines Engulfment-Flows auch nach der Mischzone noch eine Sekundärströmung vorliegt:

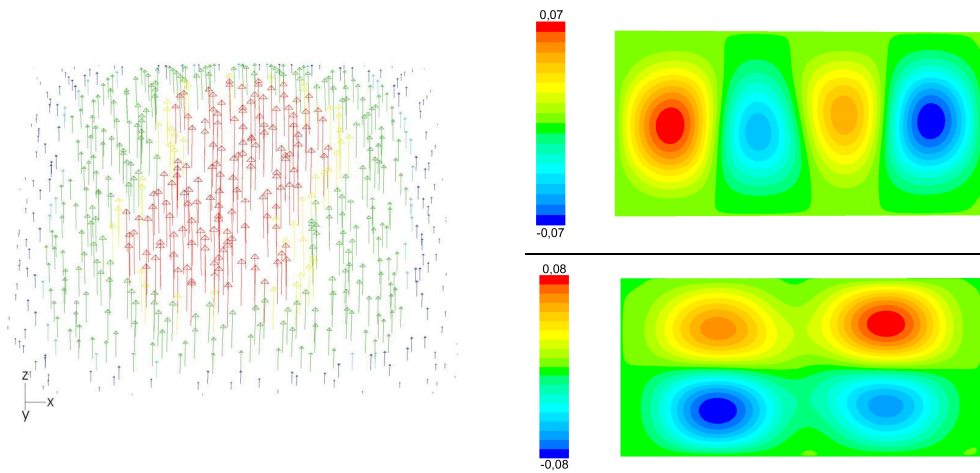


Abb. 5.10 Links: Geschwindigkeitsvektoren nach ihrem Betrag eingefärbt auf dem senkrecht zur Hauptströmungsrichtung stehenden Kanalquerschnitt bei $z = 1100 \mu\text{m}$, $\text{Re} = 186$, T200-Mikroreaktor. Die Hauptströmungsrichtung ist z. Rechts: Beträge der Geschwindigkeitskomponenten der Sekundärströmung auf dem genannten Querschnitt; oben: Betrag der Geschwindigkeitskomponente in y-Richtung, unten: Betrag der Geschwindigkeitskomponente in x-Richtung.

Diese ist jedoch auf Grund der wirkenden Reibungskräfte wesentlich langsamer als im Anfangsbereich der Mischzone. Zur Analyse des Abklingverhaltens der Sekundärgeschwindigkeit wird ihre mittlere Strömungsgeschwindigkeit, d. h. der aus dem querschnittsgemittelten Betrag von $\mathbf{v}_{x,y} = (u,v,0)$ erhaltene Wert für jeden durch die 3-D-Rechenpunkte eines uniformen, kubischen Gitters gebildeten Querschnitt berechnet und in eine Datei geschrieben:

$$\bar{v}_{x,y}(z) = \sqrt{(u(\mathbf{x}))^2 + (v(\mathbf{x}))^2}. \quad (5.26)$$

Die Auftragung dieser Werte über die axiale Position der zugehörigen Querschnittsflächen ergibt ein exponentielles Abklingen der Sekundärströmung für den hinteren Bereich der Mischzone – vgl. Abb. 5.11. Ein exponentielles Abklingen der Sekundärströmung war zu erwarten, weil im hinteren Bereich der Mischzone die Sekundärströmung bereits weitestgehend abgeklungen ist, d. h. der Gleichgewichtszustand schon nahezu erreicht ist. Der Übergang zum Ruhezustand, welcher für die Wirbelströmung den Gleichgewichtszustand darstellt, ist bei so einem kanonischen Abklingverhalten immer exponentiell. Beispiele hierfür sind das Abklingen einer Pendelbewegung oder die Dämpfung eines in einem Fluid ohne Berandung rotierenden Wirbels, vgl. [Rossow 2006].

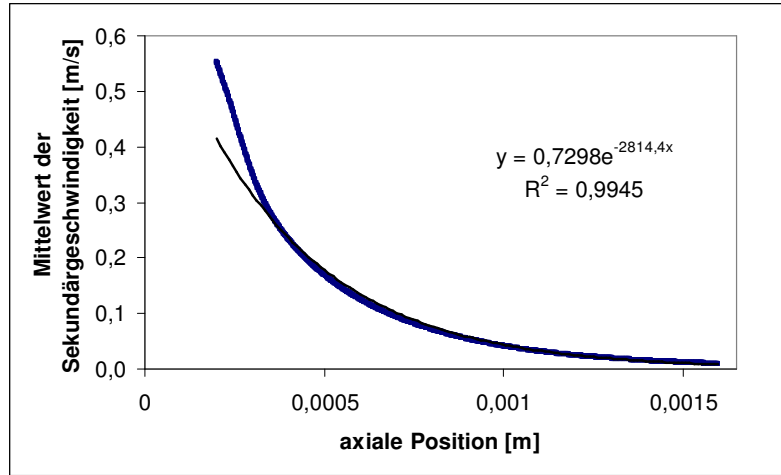


Abb. 5.11 Abklingverhalten der über den Kanalquerschnitt gemittelten Sekundärgeschwindigkeit für den T200-Mikroreaktor bei $Re = 186$.

Die Auftragung in Abb. 5.11 zeigt, dass die Sekundärströmung für $Re = 186$ in einem T200-Mikroreaktor bis zum Ende der Mischzone bei $z = 1600 \mu\text{m}$ nahezu abgeklungen ist. Allerdings ist zu beachten, dass die Geschwindigkeit der Sekundärströmung am Ende der Mischzone noch im Bereich von $\bar{v}_{x,y} \approx 0,001 \text{ m/s}$ liegt und somit der Stofftransport quer zur Hauptströmungsrichtung durch Konvektion im Mittel immer noch um mehr als eine Zehnerpotenz schneller ist als der Stofftransport durch Diffusion einer gelösten Spezies mit einer für wässrige Medien typischen Schmidt-Zahl von $Sc = 1000$. Aus diesem Grund wird das gefundene, exponentielle Abklingverhalten der Sekundärströmung genutzt, um das Sekundärgeschwindigkeitsfeld hinter der Mischzone zu approximieren. Ausgangspunkt für die Approximation ist das Geschwindigkeitsfeld auf einem Querschnitt, welcher mindestens $\Delta z = 200 \mu\text{m}$ vor dem Ausströmrand der Mischzone liegt. Für die Approximation wird der Ausdruck

$$u, v(x, y, z_j) = u, v(x, y, z_{j-1}) \cdot \exp(-\xi \Delta z) \quad (5.27)$$

verwendet, wobei erneut die Äquivalenz zwischen zeitlicher und räumlicher Fortschrittsrichtung ausgenutzt wird und die Geschwindigkeitskomponenten u und v des vorangehenden Zeitschritts den Werten entsprechen, die in den Speichern C_UDMI zu jedem Rechenpunkt abgespeichert sind. Der Index j steht hier als Laufindex des Kanalquerschnitts. Der Koeffizient ξ entspricht dem aus der Auftragung der mittleren Sekundärströmung über die axiale Position z erhaltenen Abklingexponenten der Sekundärströmung.

Die axiale Strömung geht mit dem exponentiellen Abklingen der senkrecht zu ihr stattfindenden Sekundärströmung in eine voll entwickelte, laminare Kanalströmung über – vgl. Abb. 5.12. Diese kann mittels der in Kap. 3 beschriebenen analytischen Gleichung berechnet werden. Da jedoch der Übergang zu einer voll entwickelten Kanalströmung nicht schlagartig stattfindet, sondern mit dem Rückgang der Sekundärgeschwindigkeit einhergeht, muss dieser Übergang bei der Berechnung der axialen Komponente des dreidimensionalen Geschwindigkeitsvektors $\mathbf{v}(\mathbf{x}_{2-D})$ auf dem 2-D-Rechengitter berücksichtigt werden. Dazu wird angenommen, dass die Abweichungen der realen axialen Kanalströmung von der voll entwickelten exponentiell abklingen. Daraus folgt für die Berechnung der axialen Geschwindigkeitskomponente:

$$w(x, y, z) = w_p(x, y) + \exp\left[\frac{-(z - z_{\text{ende}})}{L}\right] (w(x, y, z_{\text{ende}}) - w_p(x, y)). \quad (5.28)$$

Mit w_p wird in dieser Gleichung die voll entwickelte, laminare Kanalströmung bezeichnet. L ist die Länge des gesamten Mikrokanals.

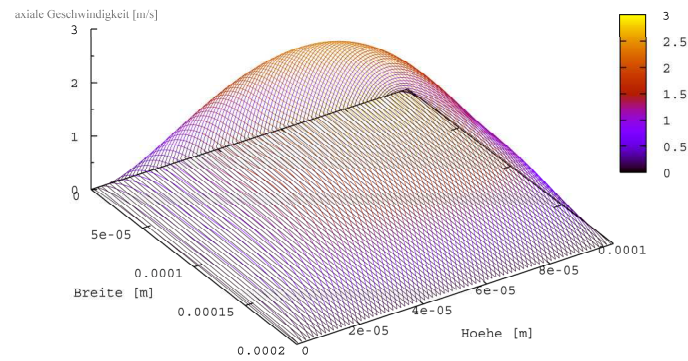


Abb. 5.12 Betrag der axialen Strömungsgeschwindigkeit am Ende der Mischzone ($z = 1600 \mu\text{m}$), T200-Mikroreaktor, $Re = 186$.

In Gl. (5.28) ist z die axiale Position des 2-D-Querschnitts, zu dem aktuell die parabolisierte Speziesgleichung gelöst wird. z_{ende} steht für die axiale Position des Querschnitts, von dem an keine Geschwindigkeitsdaten zur Interpolation mehr zur Verfügung stehen.

5.2.2 Übergabe des diffusiven Terms der parabolisierten Speziesgleichung an den Löser

Wird eine skalare Transportgleichung mit der Spezieskonzentration als Transportgröße gelöst, so erlaubt FLUENT bezüglich der Berechnung des diffusiven Terms nur die Übergabe eines Diffusionskoeffizienten an den Löser. Der Diffusionskoeffizient wird, wie im Fall der Simulationsrechnungen für die Mischzone, als konstant angenommen. Um die Division des diffusiven Terms durch die axiale Geschwindigkeitskomponente w gemäß der Herleitung der parabolisierten Speziesgleichung zu berücksichtigen, ist es notwendig, dass an den Löser der Quotient aus Diffusionskoeffizient und vormalig axialer Geschwindigkeitskomponente w für jeden Rechenpunkt übergeben wird.

5.2.3 Einbau des reaktiven Terms der parabolisierten Speziesgleichung

Die durch chemische Reaktionen hervorgerufenen Änderungen der Spezieskonzentration werden durch den Einbau des mathematischen Ausdrucks der entsprechenden volumenspezifischen Stoffmengenänderungsgeschwindigkeit als Quellterm analog zu den Ausführungen im vorangehenden Kapitel berücksichtigt.

Die aus der Herleitung der parabolisierten Speziesgleichung herrührende Division des Quellterms durch die vormalig axiale Geschwindigkeitskomponente w wird berücksichtigt, indem die Geschwindigkeitskonstanten k der Reaktionen, an denen die Spezies teilnimmt, durch den entsprechenden lokalen Wert von $w(x,y)$ dividiert werden. Damit wird eine neue, nun ortsabhängige Geschwindigkeitskonstante $k'(x,y)$ erhalten,

$$k'(x,y) = k \cdot (w(x,y))^{-1}, \quad (5.29)$$

mit welcher die Reaktionsgeschwindigkeit der Spezies im Quellterm berechnet wird.

Zu Beginn wurde auch die Idee verfolgt, zunächst die parabolisierte Speziesgleichung ohne chemische Reaktion zu lösen und anschließend die Konzentrationsänderungen der einzelnen Spezies durch die Reaktion zu berechnen. Ein solcher Ansatz wird beispielsweise auch von [Kashid et al. 2007] verfolgt. Die Konzentrationsänderungen durch chemische Reaktionen wurden bei der versuchsweise durchgeführten Trennung von Transport und Reaktion nicht über die Lösung eines Systems von Differentialgleichungen berechnet, sondern über die analytische Lösung der Gleichung für die zeitlichen Konzentrationsänderungen durch chemische Reaktionen einer jeden Spezies. Dieser Ansatz offenbarte jedoch in der Praxis zwei Probleme. Zum einen ist das sich für komplexe Reaktionssysteme ergebende, gekoppelte Differentialgleichungssystem nicht mehr oder nur unter bestimmten Randbedingungen analytisch lösbar. Zum anderen zeigte sich in ersten Testrechnungen für eine irreversible Reaktion zweiter Ordnung, dass bei diesem Ansatz eine Stoffmengenerhaltung unter Berücksichtigung der Stöchiometrie nicht mehr gegeben war. Aus diesen Gründen wurde der Ansatz nicht weiter verfolgt und die zuvor beschriebene Implementierung des reaktiven Terms vorgenommen.

5.2.4 Einbau der Korrekturterme der parabolisierten Speziesgleichung

Die in Gl. (5.12) auftretenden Korrekturterme werden als Quellterme in die Lösungsroutinen von FLUENT eingebaut, wobei sie mit dem reaktiven Quellterm zu einem einzigen Quellterm zusammengefasst und als solcher an den Löser übergeben werden.

Eine besondere Schwierigkeit bei der Implementierung der Quellterme ergibt sich daraus, dass die in ihnen auftretenden mathematischen Ausdrücke zum Teil nicht durch FLUENT-eigene Funktionen bzw. Makros berechnet werden können und damit manuell durch geeignete Routinen und Verfahren berechnet werden müssen. Für die Berechnung von Gradienten bzw. der Divergenz eines Vektorfeldes wird dabei in allen Fällen der Zentrale-Differenzen-Ansatz gewählt.

Im Fall des konvektiven Zusatzterms ist der Ausdruck $\text{div } \mathbf{v}_{2D}$ zu jedem Rechenpunkt manuell zu berechnen. Dazu wird zunächst der Geschwindigkeitsvektor zu jeder Seite einer 2-D-Zelle ermittelt. Die durch Mittelwertbildung aus den Geschwindigkeitsvektoren $\mathbf{v}_{2D}$ zweier benachbarter Zellen erhaltenen Geschwindigkeitsvektoren $\mathbf{v}_{2D,f}$ werden mit dem jeweiligen Seiteneinheitsnormalenvektor $\mathbf{A}$ der Seite skalar multipliziert und anschließend aufaddiert. Der Seiteneinheitsnormalenvektor $\mathbf{A}$ ist auf einem 2-D-Gitter gleich dem Produkt aus Normalenvektor und Gitterweite.

Durch die Multiplikation mit dem Vektor $\mathbf{A}$ wird die Richtungskonvention wie bei der Berechnung des konvektiven Terms beibehalten. Die Division des nach der Summation vorliegenden Skalars durch die Fläche der quadratischen 2-D-Zelle liefert letztendlich den Ausdruck $\text{div } \mathbf{v}_{2D}$ als Summe von Richtungsableitungen, die jeweils nach der Finite-Differenzen-Methode berechnet werden:

$$\text{div } \mathbf{v}_{2D} = \frac{1}{h^2} \sum_{f=1}^{N_{\text{faces}}} \mathbf{v}_{2D,f} \cdot \mathbf{n} \cdot h = \frac{1}{h^2} \sum_{f=1}^{N_{\text{faces}}} \frac{1}{2} h (\mathbf{v}_{2D,c0} + \mathbf{v}_{2D,c1}) \cdot \mathbf{n}. \quad (5.30)$$

Die abschließende Multiplikation der Summe mit der (konstanten) Fluidichte und der Spezieskonzentration, für die gerade die parabolisierte Speziesgleichung gelöst wird, liefert den konvektiven Korrekturterm Gl. (5.13) aus Gl. (5.12).

Im diffusiven Zusatzterm Gl. (5.14) treten zwei Gradienten auf, von denen $\nabla_{x,y} \phi_i$ durch FLUENT-eigene Makros direkt zugänglich ist. Die Berechnung des zweiten Gradienten muss jedoch manuell durchgeführt werden. Dazu wird auf die FLUENT-eigene Berechnungsmethode eines Gradienten zurückgegriffen:

$$\nabla \left(\frac{\Gamma_i}{w} \right) = \frac{1}{h^2} \sum_{f=1}^{N_{\text{faces}}} \left(\frac{\Gamma_i}{w} \right)_f \mathbf{n} h. \quad (5.31)$$

Der in Gl. (5.31) auftretende Quotient $\left(\frac{\Gamma_i}{w} \right)_f$ ist nicht direkt durch FLUENT-eigene Funktionen für die Seiten einer Kontrollfläche zugänglich, sondern wird als arithmetisches Mittel aus den entsprechenden Werten der beiden Rechenpunkte berechnet, die auf dem uniformen Gitter quadratischer Zellen direkt miteinander in Kontakt stehen.

Gleichung Gl. (5.31) kann ohne weitere Schwierigkeiten zur Berechnung des Gradienten für alle Zellen angewendet werden, die im Inneren des Rechengebietes liegen. Für Randzellen ist allerdings eine Randbedingung für die Größe

$$\Gamma_i^* = \frac{\rho D_i}{w(x,y)} \quad (5.32)$$

zu definieren. Die dabei am sinnvollsten erscheinende Randbedingung ist die Neumann-Randbedingung. Sie wird in die Berechnung des Gradienten gemäß Gl. (5.31) einbezogen, wenn der Wert von Γ_i^* für den Rechenpunkt einer Randzelle auf die Seiten der Zelle übertragen wird, die zugleich Elemente der Bilanzgebietberandung sind.

Die Berechnung des diffusiven Korrekturterms erfolgt damit für alle Zellen unter Berücksichtigung der Randbedingung für Γ_i^* gemäß folgender Gleichung:

$$S_{\text{diff. Korrektur}} = \frac{\nabla_{x,y} \phi_i}{h^2} \sum_f^{N_{\text{faces}}} \left(\frac{\Gamma_i}{w(x,y)} \right)_f \mathbf{n} h. \quad (5.33)$$

5.2.5 Auslesen eines 3-D-Konzentrationsfelds zur Initialisierung der Lösung der parabolisierten Speziesgleichung

Auf Grund der für $Re > 40$ komplexen Strömungen und der chemischen Reaktionen zwischen den durch die beiden Einlässe in den Mikroreaktor eintretenden Spezies ist es ohne Weiteres nicht möglich, ein Konzentrationsfeld auf einem Querschnitt in der Mischzone mittels analytischer Gleichungen zu beschreiben. Die Speziesverteilung auf einem Querschnitt in der Mischzone wird jedoch benötigt, um die Lösung der parabolischen Speziesgleichung zu initialisieren. Konkret ist dafür das Konzentrationsfeld auf dem Querschnitt in der Mischzone vorgesehen, von dem an in axialer Strömungsrichtung keine Rückströmung auftritt. Dieses Konzentrationsfeld muss direkt aus einer 3-D-Simulationsrechnung gewonnen werden. Um eine numerische, d. h. künstliche Vermischung der miteinander reagierenden Spezies auszuschließen, muss die 3-D-Simulation dazu auf einem Gitter durchgeführt werden, das zumindest bis einschließlich des Querschnitts, von dem das Konzentrationsfeld gewonnen werden soll, ausreichend fein aufgelöst ist. Auf einem nicht ausreichend fein aufgelösten Gitter kommt es während der Simulationen zu einer numerischen Vermischung der reagierenden Spezies, weil innerhalb eines Kontrollvolumens bei Verwendung der Finite-Volumen-Methode eine homogene Verteilung aller sich im Kontrollvolumen befindenden Spezies angenommen wird.

Um die erforderliche Auflösung zu erzielen, wird das zu Beginn der Simulation verwendete uniforme 3-D-Gitter kubischer Zellen in mehreren Schritten partiell überall dort verfeinert, wo Konzentrationsgradienten einer bestimmten, durch den Benutzer festgelegten Mindestgröße auftreten – vgl. auch Abb. 5.13. Dadurch, dass nicht alle Zellen verfeinert werden, verachtfacht sich die Zellzahl nicht bei jedem Verfeinerungsschritt, und es können mehrere, gradientenbasierte Verfeinerungen vorgenommen werden, um die notwendige Auflösung feinsten Skalen zu erreichen.

Ein Maß für die erforderliche Auflösung der Konzentrationsfelder liefert die Batchelor-Skala für laminare Strömungen – vgl. Kap. 3. Die Auflösung dieser Längenskala ist für die in wässrigen Medien typischen Schmidt-Zahlen von $Sc \approx 1000$ und insbesondere für die hohen Schmidt-Zahlen von Fluoreszenz- und Indikatorfarbstoffmolekülen ($Sc \approx 10^5$) auch unter Verwendung partiell hoch verfeinerter Gitter nicht für die gesamte Mischzone mit den zur Verfügung stehenden Hard- und Softwareressourcen¹ zu verwirklichen. Eine Verkürzung der Mischzone und damit eine weitere Verringerung der Ausdehnung des Gitters ist auf Grund der Rückwirkung der Auslassbedingung auf die Strömung in der Mischzone nicht möglich.

Die Tatsache, dass bereits bei einer geringen Eindringtiefe der Reaktionslösung in den Mikroreaktor keine Rückströmung mehr vorliegt, erlaubt jedoch die Auflösung der Batchelor-Skala auch für die hohen Schmidt-Zahlen von Farbstoffmolekülen bis zu der axialen Position, von der an mit dem axialen Evolutionsmodell weitergearbeitet wird. Denn die Lage des Querschnitts am Beginn der Mischzone erlaubt es, die Ausdehnung des hochfeinen Gitters zur Auflösung der feinsten Längenskalen des Konzentrationsfeldes in axialer Richtung zu begrenzen. Bei gleicher, maximal realisierbarer Zellzahl (ca. 36 Mio. kubische Zellen) kann mit dieser räumlichen Begrenzung die Zahl der Gitterzellen im Bereich der hohen Auflösung erhöht und respektive die Gitterweite erniedrigt werden. Das bedeutet, dass der Bereich kurz hinter dem Querschnitt, von dem das Konzentrationsfeld gewonnen wird, in den 3-D-Simulationen mit einem Gitter aufgelöst wird, das gerade der Auflösung der Hydrodynamik genügt.

Das Vorgehen zur Gewinnung des Konzentrationsfelds für die Initialisierung der Simulationen mit dem axialen Evolutionsmodell sowie die Initialisierung selbst soll hier exemplarisch für den T200-Mikroreaktor beschrieben werden. Das Verfahren wird in analoger Weise für die anderen Mikroreaktoren angewendet.

Bei einer Reynolds-Zahl von $Re = 186$ tritt keine Rückströmung mehr ab einer axialen Position von $z = 237 \mu\text{m}$ auf. Der Einfachheit halber wird angenommen, dass ab einer axialen Position von $z = 240 \mu\text{m}$ keine Rückströmung mehr vorliegt, womit bei einer Startgitterweite von $h = 4 \mu\text{m}$ (T200-Mikroreaktor) zu dem Querschnitt bei $z = 240 \mu\text{m}$ gerade auch ein Satz an Geschwindigkeitsdaten vorliegt. Gemäß den vorangehenden Überlegungen ist nur bis zu dieser axialen Position eine hohe Gitterauflösung erforderlich. Zu allen stromabwärts liegenden Positionen erfolgt die Simulation des reaktiven Strömungsmischens mit Hilfe der parabolisierten Speziesgleichung. Um Rückwirkungen auf das Konzentrationsfeld an der Stelle $z = 240 \mu\text{m}$ zu vermeiden, welche durch den

¹ 32 64-bit Dual INTEL Xeon 3.2 GHz EM 64 T Prozessoren mit 4 GB Hauptspeicher und einer der Prozessoranzahl entsprechenden Anzahl von Parallellizenzen von Ansys FLUENT

Wechsel von einem hoch verfeinerten Gitter auf ein grobes Gitter hervorgerufen werden, wird der Bereich, für den die manuellen Gitterverfeinerungen vorgenommen werden, bis zu der axialen Position $z = 500 \mu\text{m}$ erweitert.

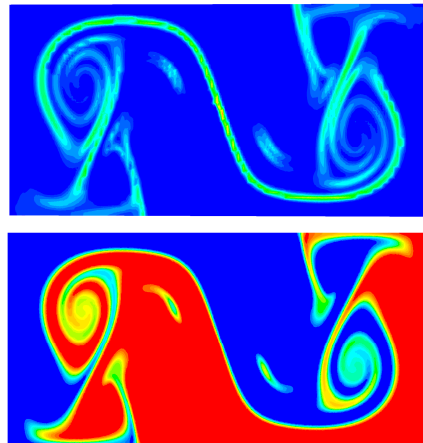


Abb. 5.13 Zellen, in denen auf einem Querschnitt bei $z = 250 \mu\text{m}$ ($Re = 186$, T200-Mikroreaktor) große Konzentrationsgradienten auftreten und die damit verfeinert werden (oberes Bild) sowie das gesamte Konzentrationsfeld (Bild unten).

Durch die partielle Verfeinerung des Gitters liegen jedoch die Rechenpunkte der Zellen, deren Volumen bei $z = 240 \mu\text{m}$ eine geschlossene Querschnittsfläche senkrecht zur Hauptströmungsrichtung bilden, nicht mehr auf einer gemeinsamen Querschnittsfläche. Dies erfordert für das Auslesen der Konzentrationswerte zur Initialisierung der Rechnung mit dem axialen Evolutionsmodell ein Vorgehen, bei dem im ersten Schritt die Kontrollvolumen auf dem 3-D-Gitter markiert werden, von deren Rechenpunkten die Konzentrationswerte zur Erzeugung des Einlasskonzentrationsfeldes ausgegeben werden sollen. Diese Zellen können unterschiedlich groß sein. Sie müssen nur in der Summe den Querschnitt bei $z = 240 \mu\text{m}$ vollständig ausfüllen. Bei ihrer Auswahl wird ausgenutzt, dass bei allen 3-D-Simulationsrechnungen mit blockstrukturierten Gittern gearbeitet wird, die während der einzelnen Verfeinerungsschritte nach der Methode der hängenden Knoten verfeinert werden. Auf dem uniformen Startgitter mit seinen kubischen Zellen liegen damit die Rechenpunkte auf Querschnitten im konstanten Abstand senkrecht zu der axialen Hauptströmungsrichtung. Entsprechend bilden die senkrecht zur axialen Hauptrichtung orientierten Seiten dieser Kontrollvolumen geschlossene Querschnittsflächen im Abstand der Gitterweite. Die Seiten der Zellen des Startgitters werden zwar bei der Verfeinerung nach der Methode der hängenden Knoten in jedem Verfeinerungsschritt halbiert. Die räumliche Lage der ursprünglichen Seiten ändert sich jedoch nicht. Auf dem partiell verfeinerten Gitter existieren damit immer Querschnittsflächen, die nicht durch das Volumen der Rechenzellen schneiden. Diese Querschnitte haben einen Abstand voneinander, der gerade der Ausdehnung der Zellen des uniformen Startgitters entspricht – vgl. Abb. 5.14.

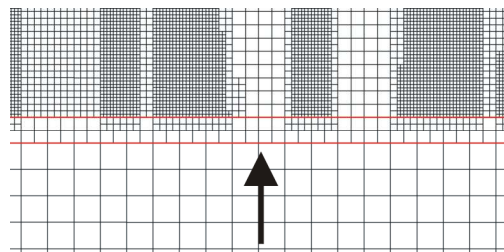


Abb. 5.14 Ausschnitt eines waagerechten Querschnitts auf einem partiell verfeinerten Gitter auf halber Höhe des Mikrokanals. Keine Gitterzelle wird in ihrem Volumen von den rot markierten Linien geschnitten. Sie haben einen Abstand voneinander, der gerade der Kantenlänge der Zellen vor der ersten Verfeinerung entspricht.

Im Fall eines Startgitters von $h = 4 \mu\text{m}$ Gitterweite zur Simulation der Mischzone eines T200-Mikroreaktors befindet sich ein solcher Querschnitt gerade bei $z = 240 \mu\text{m}$. Für die Gewinnung des Einlasskonzentrationsfeldes

werden alle Zellen herangezogen, die unmittelbar an die Querschnittsfläche zu dieser Position angrenzen, wobei unerheblich ist, wie oft diese Zellen verfeinert wurden:

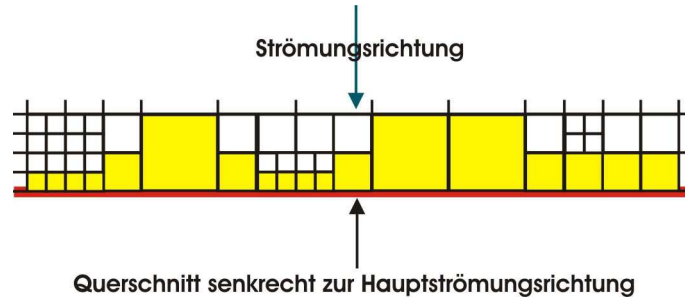


Abb. 5.15 Auswahl der Rechenpunkte/Zellen zur Gewinnung des Startkonzentrationsfeldes für das Evolutionsmodell. Draufsicht in y-Richtung, Höhe $y = 50 \mu\text{m}$, rot markiert der Querschnitt bei $z = 250 \mu\text{m}$, gelb markiert die ausgewählten Zellen/Rechenpunkte.

Die Konzentrationswerte aller Spezies und die Koordinaten des jeweiligen Rechenpunktes der ausgewählten Zellen werden in eine gemeinsame Datei geschrieben. Da die parabolisierte Speziesgleichung immer auf einem uniformen Gitter gelöst wird, ist eine Umverteilung der ausgelesenen Konzentrationswerte auf das uniforme Gitter notwendig. Die Zellgröße auf dem 2-D-Rechengitter ist dabei so zu wählen, dass sie dem 2^n -fachen der kleinsten Zellgröße auf dem (partiell verfeinerten) 3-D-Rechengitter entspricht, wobei n hier eine natürliche Zahl ist. Die Umverteilung des ausgelesenen Konzentrationsfeldes auf das uniforme 2-D-Rechengitter erfolgt während eines Sortiervorgangs außerhalb der Routinen von FLUENT mittels eines selbstgeschriebenen C-Programms. Ausgehend von der bekannten Gitterweite des 2-D-Rechengitters werden beim Durchlauf dieses Programms die ausgelesenen Konzentrationswerte der unterschiedlich großen Zellen des 3-D-Gitters auf die gleich großen Zellen des 2-D-Gitters umverteilt, wobei wiederum die Blockstrukturierung des Gitters ausgenutzt wird: Durch die Bedingung $h_{2-D} = 2^n h_{3-D}$ und die Bedingung, dass die Zellen auf dem 2-D-Gitter maximal die Ausdehnung der kleinsten Zelle auf dem 3-D-Gitter besitzen, wird gewährleistet, dass keine 2-D-Zelle, wenn sie auf das 3-D-Gitter projiziert wird, die Ränder einer Zelle auf diesem Gitter schneidet. Damit ist eine eindeutige Zuordnung eines jeden 2-D-Rechenpunktes zu einem 3-D-Rechenpunkt möglich, womit andersherum die 3-D-Konzentrationswerte eindeutig den 2-D-Rechenpunkten zugeordnet werden können.

5.3 Implizite versus explizite Lösung der parabolisierten Speziesgleichung

Die Überführung der Speziesgleichung in ihre parabolisierte Form führt zu einer zeitabhängigen Differentialgleichung, deren von FLUENT berechnete Terme bei der Verwendung des segregierten Löser auf Grund der FLUENT-spezifischen Vorgaben implizit diskretisiert werden. Durch die Übergabe eines Quellterms, der aus mehreren Einzeltermen besteht (vgl. Gl. (5.34)) und auf Grund der Modifikation des konvektiven Terms durch die Übergabe eines in einer benutzerdefinierten Funktion berechneten Geschwindigkeitsfeldes wird die parabolisierte Speziesgleichung letztendlich nicht voll implizit, sondern semiimplizit diskretisiert.

$$S_i = \frac{\mathbf{v}_i r_{ij} \rho}{w(x, y)} + \rho c_i \nabla_{x,y} \cdot (\mathbf{v}_{2D}) - \nabla_{x,y} \frac{\rho D_i}{w(x, y)} \cdot \nabla_{x,y} c_i. \quad (5.34)$$

Dass der konvektive Term nicht voll implizit diskretisiert wird, hat damit zu tun, dass bei seiner Berechnung im axialen Evolutionsmodell das noch unbekannte Konzentrationsfeld unter Verwendung des Geschwindigkeitsfeldes des zuvor abgeschlossenen Zeitschritts solange berechnet wird, wie die Berechnung lokaler Konzentrationsfelder noch für Querschnittspositionen erfolgt, zu denen eine Sekundärströmung existiert.

Für den Bereich, in dem die Strömung in eine voll entwickelte, laminare Kanalströmung übergegangen ist, wird der Geschwindigkeitsvektor $\mathbf{v}_{2-D}$ zum Nullvektor und es existiert kein konvektiver Term. Da bezüglich des diffusiven Terms in der parabolisierten Speziesgleichung lediglich der (lokale) Diffusionskoeffizient an den Löser übergeben wird, erfolgt die Diskretisierung dieses Quellterms ausgehend von den FLUENT-spezifischen Einstellungen immer implizit. Für die reaktiven Terme gilt, dass die durch die Zwischenspeicherung aller Konzentrationswerte nach einem Zeitschritt aufgehobene Entkopplung zu einer expliziten Diskretisierung führt. Bei den

Korrekturtermen schließlich tritt hinsichtlich einer impliziten Diskretisierung das Problem auf, dass dazu die Angabe ihrer Ableitung nach der abhängigen Variablen notwendig ist:

$$\frac{\partial S_i}{\partial c_i} = \frac{\partial (v_i r_{ij} \rho(w(x, y))^{-1})}{\partial c_i} + \rho \nabla_{x,y} \cdot (v_{2D}) - \frac{\partial \left(\nabla_{x,y} \frac{\rho D_i}{w(x, y)} \cdot \nabla_{x,y} c_i \right)}{\partial c_i}. \quad (5.35)$$

Die Ableitung kann jedoch nur im Fall des konvektiven Korrekturterms angegeben werden. Die entsprechende Ableitung des diffusiven Korrekturterms führt zu einem Ausdruck mit Termen, der mit den von FLUENT zur Verfügung gestellten Funktionen und Makros sowie durch eigene Routinen nicht berechnet werden kann. Aus diesem Grund wird bei der Lösung der parabolisierten Speziesgleichung die explizite Behandlung des Quellterms durch das Initialisieren der Variablen mit Null erzwungen, über welche die Ableitung des Quellterms nach der abhängigen Variablen an den Löser übergeben wird.

Schließlich ist noch zu beachten, dass selbst für den Fall, dass die benötigte Ableitung des gesamten Quellterms berechnet wird, immer noch nicht sichergestellt ist, dass FLUENT den Quellterm implizit diskretisiert. Die interne Stabilitätsprüfung kann immer noch dazu führen, dass der Quellterm explizit behandelt wird.

Auf Grund der Unsicherheiten bezüglich der impliziten bzw. expliziten Behandlung des Gesamtquellterms, der sowohl die Konzentrationsänderungen durch chemische Reaktionen wie auch die Korrekturterme erfasst, wird in allen Simulationen, bei denen die parabolisierte Speziesgleichung gelöst wird, die Zeitschrittweite und damit das Voranschreiten in axialer Richtung pro Rechenschritt beschränkt. Auf der Basis des durch $\mathbf{v}(\mathbf{x}_{2D})$ erzeugten Geschwindigkeitsfeldes, einer vorgegebenen CFL-Zahl mit $CFL < 1$ und des betragsmäßigen globalen Maximums der beiden Geschwindigkeitskomponenten u und v in $\mathbf{v}(\mathbf{x}_{2D})$ auf einem 2-D-Querschnitt wird die Zeitschrittweite für den jeweils nächsten Zeitschritt berechnet:

$$\Delta t = \frac{CFL \, h_{2D}}{\max \{ u(x, y, t), v(x, y, t) \}}. \quad (5.36)$$

Durch diese Zeitschrittbegrenzung wird der Interpolationsfehler der axialen Geschwindigkeitskomponente w auf die Größenordnung des Interpolationsfehlers der Berechnung der Geschwindigkeitskomponenten der Sekundärströmung begrenzt. Das Abklingen der Sekundärgeschwindigkeit in axialer Strömungsrichtung und damit in Fortschrittsrichtung erlaubt es, die Zeitschrittweite nach Gl. (5.36) mit jedem Zeitschritt zu vergrößern. Ist die Sekundärströmung soweit abgeklungen, dass die Bewegung der gelösten Spezies quer zur Hauptströmungsrichtung nicht mehr hauptsächlich konvektiv, sondern diffusiv erfolgt, ist die Zeitschrittweite über

$$\Delta t < \frac{\rho_{H_2O} \, h_{2D}^2}{2\Gamma} \quad (5.37)$$

begrenzt, wobei für den Diffusionskoeffizienten D hier der Wert der im System am langsamsten diffundierenden Spezies eingesetzt wird.

5.4 Kombination von 3-D- und 2-D-Simulationsrechnungen zur Analyse des reaktiven Strömungsmischens im gesamten T-Mikrokanal

In Abhängigkeit von der Reynolds-Zahl und damit eventuell auftretender Rückströmungen im Anfangsbereich des Mikrokanals erfordert die Simulation des reaktiven Strömungsmischens für den gesamten T-Mikroreaktor die Kombination von 3-D- und 2-D-Simulationsrechnungen. Für T-Mikroreaktoren mit quadratischen bzw. rechteckigen Kanalquerschnitten wird nachfolgend das Vorgehen zur computergestützten Analyse des reaktiven Strömungsmischens für den gesamten Mikroreaktor beschrieben.

5.4.1 Streng laminare Strömung ($Re < 40$)

Für den für Mischoperationen wenig interessanten, streng laminaren Strömungsbereich kann auf Grund des Fehlens einer Sekundärströmung und der nicht vorhandenen Rückströmung auf 3-D-Simulationsrechnungen vollständig verzichtet werden. Bei dieser Strömung liegt bereits nach einer sehr kurzen Einlaufstrecke - $\Delta z \approx 50 \, \mu m$ - eine voll entwickelte Kanalströmung vor. Die Einlaufstrecke, bei der die axiale Geschwindigkeitskomponente

lokal von den Geschwindigkeitswerten einer idealen Kanalströmung abweicht, wird in den Simulationen zu diesem Strömungsbereich vernachlässigt, und die Simulationen für den gesamten Mikrokanal werden mit dem Evolutionsmodell ausgeführt.

Das zur Lösung der parabolisierten Speziesgleichung benötigte Anfangskonzentrationsfeld kann im Fall der streng laminaren Strömung direkt vorgegeben werden. Dabei wird ausgenutzt, dass keine konvektive Vermischung in Querrichtung stattfindet und die Kontaktfläche zwischen den Fluidströmen unterschiedlicher Beladung identisch ist mit der Spiegelsymmetrieebene parallel zu den Einlassflächen des Mikroreaktors. Für die Initialisierung der Konzentrationsfelder wird deshalb das den Kanalquerschnitt repräsentierende 2-D-Rechteckgebiet entlang der Raumrichtung, zu der die Einlässe des Mikrokanals senkrecht stehen, durch die Spiegelsymmetrieebene in zwei Hälften unterteilt. Zur Initialisierung der Simulationsrechnung wird jede dieser Hälften mit den Konzentrationen der Edukte belegt, die durch einen der beiden Einlässe in den Mikroreaktor eintreten.

5.4.2 Vortex- und Engulfment-Flow ($Re \geq 40$)

Ab einer Reynolds-Zahl von $Re > 40$ treten durch das Zusammentreffen und die Umlenkung der Einlassvolumenströme im Anfangsbereich der Mischzone lokal Rückströmungen auf. Die axiale Position, bis zu welcher die Rückströmungen festgestellt werden, liegt im Fall des Vortex-Flows näher am Einlass des Mikrokanals (z. B.: $z = 174 \mu m$, $Re = 120$, T200-Mikroreaktor) als im Fall des Engulfment-Flows (z. B.: $z = 260 \mu m$, $Re = 220$, T200-Mikroreaktor).

Wie bereits erwähnt, kann das axiale Evolutionsmodell nicht auf die Bereiche des Mikrokanals angewendet werden, in denen Rückströmungen auftreten, denn in diesen Bereichen liegt keine eindeutige Fortschrittsrichtung vor. Die vollständige computergestützte Analyse des reaktiven Strömungsmischens für diese Strömungsbereiche ist somit nur durch eine Kombination von 3-D- und 2-D-Simulation möglich. Dazu wird der Mikroreaktor in zwei Teilbereiche unterteilt: Zu Beginn des Mikrokanals liegt die Mischzone, in der neben Rückströmungen auch eine Sekundärströmung senkrecht zur Hauptströmungsrichtung vorliegt. Der Mischzone schließt sich die wesentlich größere Reaktionszone an, in der nur noch eine sehr geringe bzw. keine Sekundärströmung festgestellt werden kann. Die Mischzone ihrerseits wird wiederum in zwei Teilbereiche unterteilt. Der vordere Bereich ist jener, in dem lokal Rückströmungen auftreten, der hintere, größere Bereich ist der, in welchem keine Rückströmungen mehr festgestellt werden können. Im ersten Schritt einer vollständigen numerischen Erfassung des reaktiven Strömungsmischens werden auf einem uniformen Gitter mit maximal realisierbarer Auflösung für die Mischzone die Navier-Stokes-Gleichungen gelöst. Diese Lösung liefert die Geschwindigkeitsdaten zur Interpolation des Geschwindigkeitsvektors für die parabolisierte Speziesgleichung. Die Daten stammen dabei aus dem hellgrau und grau markierten Bereich in Abb. 5.16.



Abb. 5.16 Aufteilung des Mikroreaktors nach den unterschiedlichen Modellansätzen, T200-Mikroreaktor, $Re = 186$. Hellgrau und grau: 3-D-Simulationen auf uniformen Gittern zur Gewinnung der Geschwindigkeitsdaten; hellgrau: ausschließlich 3-D-Simulationen der Speziesgleichungen auf partiell verfeinerten Gittern. Blaue senkrechte Linie: Querschnitt, von dem das Startkonzentrationsfeld gewonnen wird. Dunkelgrau: Evolutionsmodell; Bereich, in dem der 2-D-Geschwindigkeitsvektor des Evolutionsmodells aus 3-D-Geschwindigkeitsfelddaten interpoliert wird. Die Pfeile geben die Strömungsrichtung des Fluids an.

In einer zweiten Simulationsrechnung werden die Navier-Stokes-Gleichungen in Kombination mit den skalaren Transportgleichungen gelöst, wobei jeder transportierte Skalar einer Spezieskonzentration entspricht. Die Simulationen erfolgen dabei auf einem partiell verfeinerten, dreidimensionalen Gitter. Die Lösung der skalaren Transportgleichungen liefert die Konzentrationsfelder, welche zur Initialisierung der 2-D-Simulationsrechnungen verwendet werden, bei denen die parabolisierte Speziesgleichung gelöst wird. Um die realisierbare Auflösung zu erhöhen, wird nicht das Gitter der gesamten Mischzone (grau und hellgrau markierter Bereich in Abb. 5.1) partiell verfeinert, sondern die Verfeinerung wird auf den Bereich bis kurz hinter den Querschnitt, von dem das Konzentrationsfeld ausgelesen wird, beschränkt. In Abb. 5.16 ist dieser Querschnitt als blaue Linie markiert.

Für den gesamten Bereich des Mikroreaktors, in dem keine Rückströmung mehr auftritt, werden die lokalen Konzentrationsfelder durch das Lösen der parabolisierten Speziesgleichung berechnet. Es handelt sich dabei um den grau und dunkelgrau markierten Bereich in Abb. 5.16. Solange noch 3-D-Geschwindigkeitsdaten aus der Lösung der Navier-Stokes-Gleichungen zur Verfügung stehen, werden diese zur Berechnung des 2-D-Geschwindigkeitsvektors in der parabolisierten Speziesgleichung genutzt. Liegen keine Geschwindigkeitsdaten aus einer 3-D-Rechnung mehr vor, so wird der 2-D-Geschwindigkeitsvektor wie beschrieben approximiert bzw. es wird, sobald keine Sekundärströmung mehr vorliegt, ausschließlich mit der über eine analytische Lösung der Navier-Stokes-Gleichungen gewonnenen Gleichung für eine voll entwickelte Kanalströmung gearbeitet.

6. Verifikation des axialen Evolutionsmodells

Bevor eine Bewertung des reaktiven Strömungsmischens in T-Mikroreaktoren mit rechteckigen Kanalquerschnitten auf der Grundlage von Simulationsrechnungen durchgeführt werden kann, ist der vorgestellte Hybridansatz aus 3-D- und 2-D-Simulationen zu verifizieren. Dazu wird zunächst das reaktive Strömungsmischen hinsichtlich der Gitterinvarianz der auf 3-D-Gittern für die Mischzone erhaltenen Lösungen der Transportgleichungen untersucht. Anschließend erfolgt eine Methodenvvalidierung unter Verwendung eines künstlichen Geschwindigkeits- und Eingangskonzentrationsfeldes. Es werden dazu die Lösungen der Speziesgleichungen auf einem 3-D-Gitter unter den künstlichen Randbedingungen mit den Lösungen der parabolisierten Speziesgleichungen auf einem 2-D-Gitter unter den gleichen Randbedingungen verglichen. Abschließend erfolgen eine Bewertung der vorgenommenen Geschwindigkeitsfeldinterpolation bzw. -approximation sowie eine Beurteilung der Güte der Konzentrationsfeldübertragung von einem 3-D-Rechengitter auf ein 2-D-Gitter.

6.1 Untersuchung der Gitterinvarianz

Der verwendete Hybridansatz als Kombination von 3-D- und 2-D-Simulationen erfordert, dass zur Gewinnung der Geschwindigkeitsfelder für die Berechnung des 2-D-Geschwindigkeitsvektors der parabolisierten Speziesgleichung die Lösung der Navier-Stokes-Gleichungen auf einem Gitter erfolgen muss, welches das Geschwindigkeitsfeld der Strömung für die gesamte Mischzone vollständig auflöst. [Stemich 2006] konnte bereits zeigen, dass eine Auflösung des Geschwindigkeitsfeldes bei einer Gitterauflösung von $h = 2,5 \mu m$ vorliegt, wenn ein T200-Mikroreaktor verwendet wird und ein Engulfment-Flow ($Re = 186$) vorliegt. Eigene Analysen, bei denen die Totalvariation einer jeden Komponente des dreidimensionalen Geschwindigkeitsvektors untersucht wurde, zeigen, dass bei $Re = 186$ im T200-Mikroreaktor bei einer Gitterweite von $h = 2 \mu m$ (T400-Mikroreaktor: $h = 5 \mu m$, T600-Mikroreaktor: $h = 7,5 \mu m$) die Lösung der Navier-Stokes-Gleichungen vollständig aufgelöst ist. Das zur Berechnung des Geschwindigkeitsvektors der parabolisierten Speziesgleichung benötigte 3-D-Geschwindigkeitsfeld wurde in allen drei Fällen von 3-D-Gittern ausgelesen, die eine doppelt so feine Auflösung wie die erforderliche Mindestauflösung besaßen. Die Gitterunabhängigkeit der in die Berechnung des Geschwindigkeitsvektors eingehenden 3-D-Geschwindigkeitsdaten ist damit für alle drei hier untersuchten Mikroreaktoren sichergestellt.

Testrechnungen zur Überprüfung der Gitterunabhängigkeit der Lösung skalarer Transportgleichungen zeigten, dass ausgehend von einem uniformen Startgitter, auf dem die Hydrodynamik vollständig aufgelöst war, eine vollständige Auflösung der Konzentrationsfelder nicht möglich war. Aus diesem Grund wurde für die Simulationsrechnungen, bei denen das Anfangskonzentrationsfeld zur Initialisierung der numerischen Lösung mit der parabolisierten Speziesgleichung gewonnen werden sollte, für alle drei Reaktorgeometrien die Simulation jeweils mit einem uniformen Gitter begonnen, das eine halb so feine Auflösung besaß, wie für die vollständige Auflösung des Geschwindigkeitsfeldes notwendig war.

Da die Lösung der skalaren Transportgleichungen auf den unterschiedlich partiell verfeinerten 3-D-Rechengittern immer das Geschwindigkeitsfeld aus der Lösung der Navier-Stokes-Gleichungen benötigt, werden diese Gleichungen auf den adaptiv verfeinerten Gittern immer mitgelöst. Dabei zeigte die Auswertung der Totalvariation der einzelnen Geschwindigkeitsfeldkomponenten auf den erhaltenen, adaptiv verfeinerten Gittern, dass eine vollständige Auflösung des Geschwindigkeitsfeldes erhalten wird – vgl. Abb. 6.2. Die Totalvariation des Geschwindigkeitsfeldes wird dabei nach

$$v_i = \frac{1}{|V|} \int_V \|\nabla f\| dV \quad \text{mit } f = \frac{v_i}{v_{i,max}} \quad (6.1)$$

berechnet – vgl. auch Kap. 9.

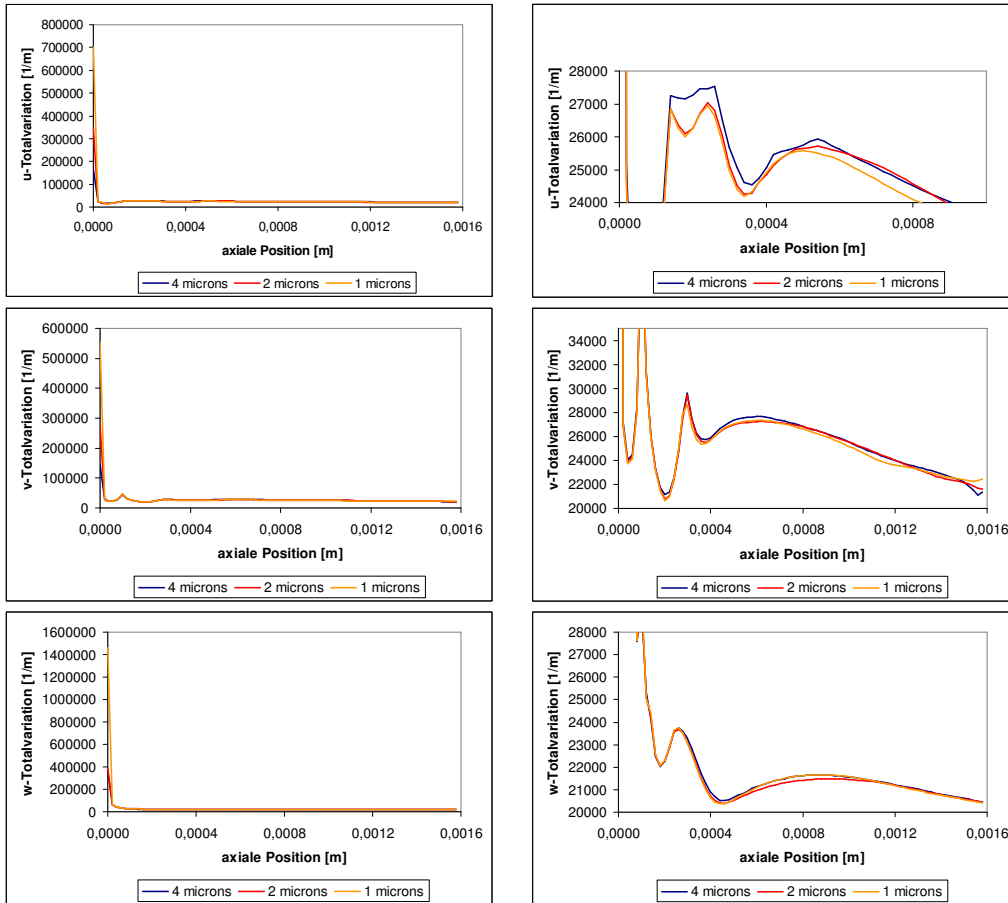


Abb. 6.1 T200-Mikroreaktor, $Re = 186 \mu\text{m}$: Komponentenweise (u oben, v Mitte und w unten) durchgeführte Totalvariation des Geschwindigkeitsfeldes aus der Lösung der Navier-Stokes-Gleichungen auf einem uniformen Gitter mit Gitterweiten von $h = 4 \mu\text{m}$, $h = 2 \mu\text{m}$ und $h = 1 \mu\text{m}$. Links Kurven mit vollem Wertebereich für die Totalvariation, rechts eine Beschränkung des Wertebereichs für eine detailliertere Darstellung.

Die dabei festgestellten geringfügigen Abweichungen – vgl. Abb. 6.1 – zwischen dem hoch aufgelösten uniformen und dem adaptiv verfeinerten Gitter werden hier zu Gunsten einer höheren Auflösung des Konzentrationsfeldes vernachlässigt. Wichtig ist lediglich, dass bis zu der axialen Position, von der das Konzentrationsfeld ausgelesen werden soll, die Lösung der Navier-Stokes-Gleichungen auf den unterschiedlichen Gittern übereinstimmt.

Die Auflösung der kleinsten Längenskala des Konzentrationsfeldes λ_{conc} ist im Gegensatz zur Auflösung des Geschwindigkeitsfeldes mit einem deutlich höheren numerischen Aufwand verbunden, denn diese Längenskala ist auf Grund der hohen Schmidt-Zahlen in wässrigen Medien um bis zu zwei Größenordnungen kleiner als die kleinste Längenskala des Geschwindigkeitsfeldes λ_{vel} – vgl. auch Kap. 3 und Kap. 9.

$$\lambda_{conc} = \frac{\lambda_{vel}}{\sqrt{Sc}} \quad (6.2)$$

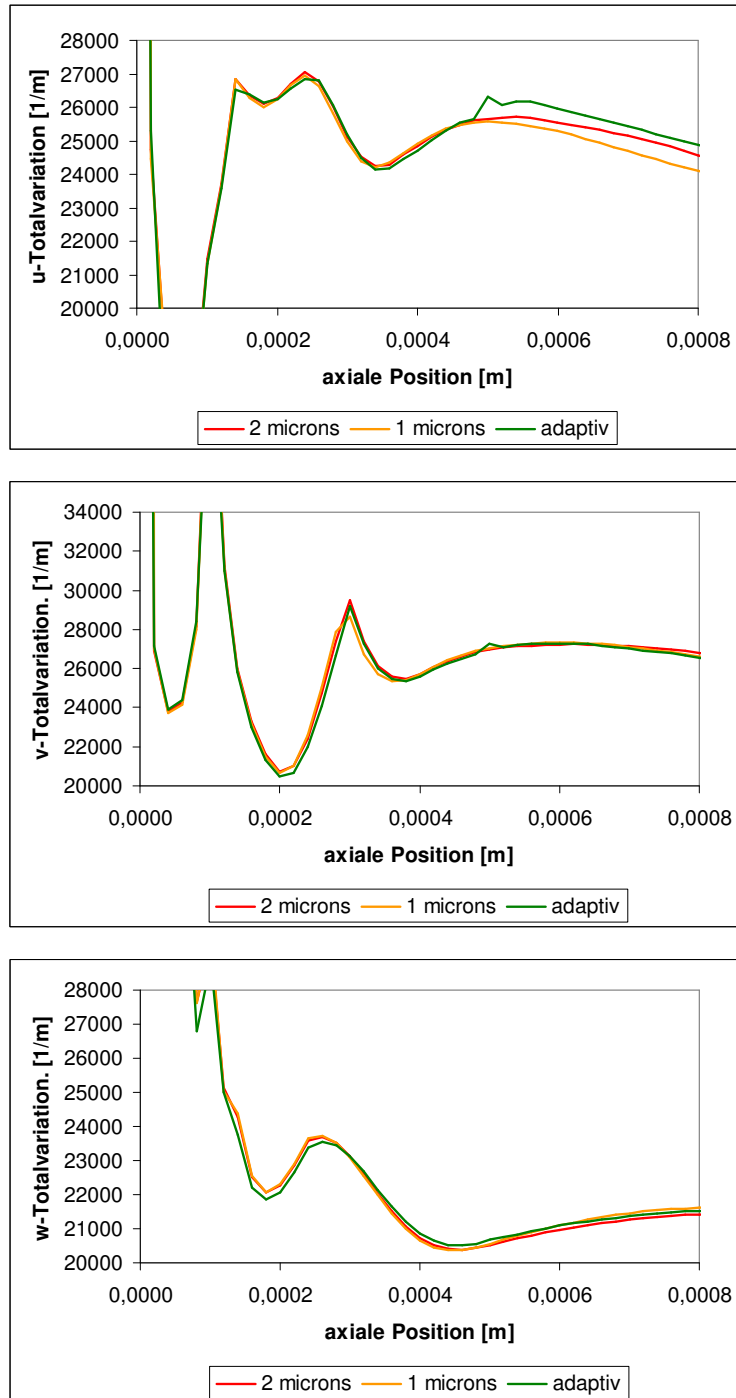


Abb. 6.2 Untersuchung der Gitterinvarianz des Geschwindigkeitsfeldes. Vergleich der Totalvariation der Geschwindigkeitskomponenten auf uniformen 3-D-Rechengittern ($h = 2 \mu\text{m}$, $h = 1 \mu\text{m}$) mit einem auf der Basis von Konzentrationsgradienten adaptiv verfeinerten Gitter ($h_{\min} = 0,25 \mu\text{m}$); T200-Mikroreaktor, $Re = 186$. Vergrößert dargestellt ist der Bereich, für den bei einer Erhöhung der Auflösung die größten Abweichungen in den Ergebnissen zu denen von uniformen Gittern gefunden wurden.

Die schnell eintretende Reorientierung der Geschwindigkeitsvektoren in Richtung des Auslasses führt dazu, dass der Querschnitt, ab dem keine Rückströmung mehr auftritt, bereits kurz hinter der axialen Position liegt, an der die Einlassvolumenströme zusammentreffen. Das Gitter zur Gewinnung des Geschwindigkeitsfeldes braucht nur bis kurz hinter dieser axialen Position zu verfeinert werden. In einem T200-Mikroreaktor tritt im Falle von $Re = 186$ bereits auf einem Querschnitt bei $z \approx 250 \mu\text{m}$ keine Rückströmung mehr auf. Von diesem Querschnitt wird das durch Lösen skalarer Transportgleichungen erhaltene Konzentrationsfeld zur Initialisierung der Lösung der parabolisierten Speziesgleichung ausgelesen. Um Rückwirkungen auf das auszulesende Konzentrationsfeld

durch den Wechsel auf ein gröberes Gitter zu vermeiden, werden die adaptiven Gitterverfeinerungen auf der Basis von Konzentrationsgradienten im Fall des T200-Mikroreaktors bis zu der axialen Position bei $z = 500 \mu\text{m}$ ausgedehnt. Hinsichtlich der Einlässe wird das Gitter jeweils nur $100 \mu\text{m}$ vom Kanal aus in den jeweiligen Einlass hinein verfeinert.

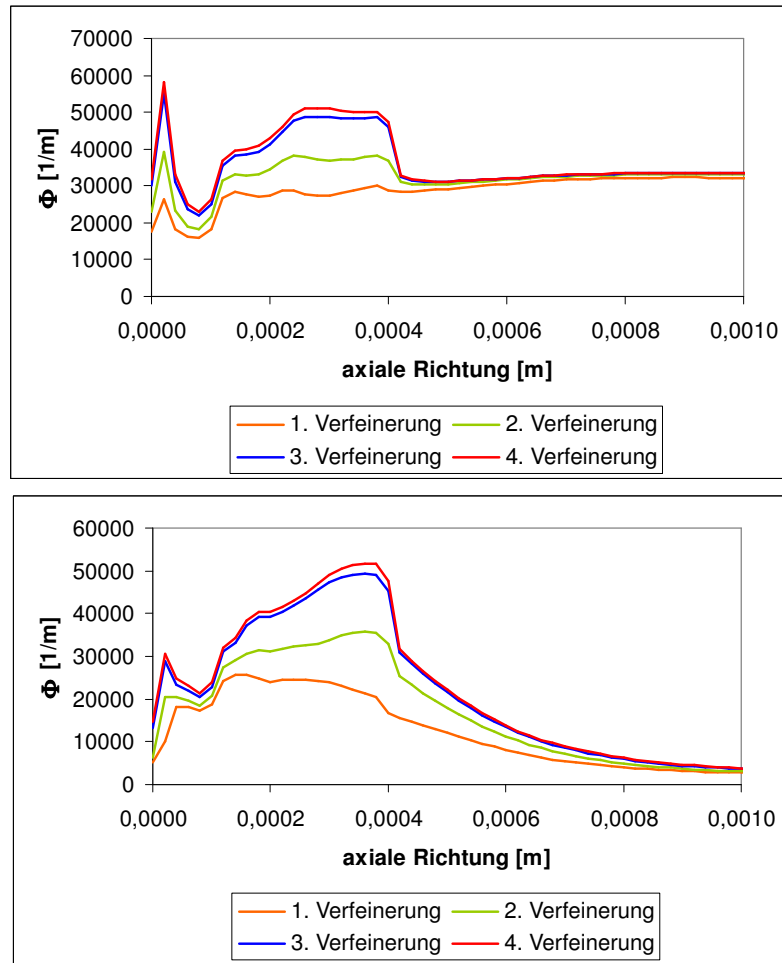
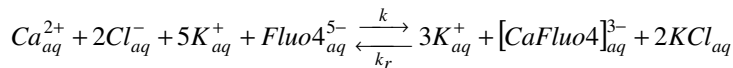


Abb. 6.3 Totalvariation der Spezieskonzentrationen von (oben) Ca^{2+} , $Sc = 625$ und (unten) Fluo4^{5-} , $Sc = 5000$, $Re = 186$, T200-Mikroreaktor. Die minimale Gitterweite der 4. Verfeinerung beträgt $h = 0,3125 \mu\text{m}$. Als Startgitter wurde ein uniformes Gitter mit einer Gitterweite von $h = 5 \mu\text{m}$ gewählt.

Da die Gitterinvarianz für die Lösung der den Speziestransport beschreibenden skalaren Transportgleichungen gezeigt werden soll, wird die Analyse der Gitterabhängigkeit für das System einer irreversiblen Reaktion zweiter Ordnung durchgeführt. Als Reaktion wird die Bildung des Chelatkomplexes $[\text{CaFluo4}]^{3-}$ gewählt:



Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten: $k = 1 \times 10^6 \text{ mol}/(\text{m}^3 \text{ s})$, $k_r = 345 \text{ s}^{-1}$

In die skalaren Transportgleichungen gehen dabei die in Kap. 12 aufgeführten Stoff- und Kinetikdaten ein. In der Simulation werden die beiden Edukte als ungeladene Spezies behandelt. Dies ist möglich, weil die beiden Gegenionen Chlorid (im Fall des Calciumions) und Kalium (für das Fluo4^{5-}) in den jeweiligen Ausgangslösungen mindestens genauso beweglich wie die beiden Edukte sind.

Die größte in diesem System auftretende Schmidt-Zahl ergibt sich aus der Diffusivität des Edukts Fluo4^{5-} zu $Sc = 5000$. Damit ergibt sich nach Gl. (6.2) die auftretende kleinste Längenskala des Konzentrationsfeldes zu $\lambda_{conc} = 70 \text{ nm}$. Eine solch feine Längenskala kann mit den zur Verfügung stehenden technischen Ressourcen und den genannten Ansätzen zur adaptiven Verfeinerung des Gitters für die gesamte Mischzone nicht aufgelöst werden. Allerdings stellt die feinste Längenskala des Konzentrationsfeldes nur eine Untergrenze dar, die nicht über-

all auftreten muss. Zudem ist hinsichtlich der ermittelten kleinsten Längenskala des Konzentrationsfeldes zu beachten, dass sie für ein System ohne chemische Reaktion berechnet wurde. Daher wird am Beispiel der Bildung des Komplexes $[\text{CaFluo4}]^{3-}$ überprüft, inwieweit eine vollständige Auflösung des Konzentrationsfeldes im Fall eines reagierenden Systems möglich ist. Für die Untersuchung der Gitterinvarianz wurde mit einer Reaktionsgeschwindigkeitskonstante von $k = 10^5 \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ gearbeitet. Die Analyse selbst erfolgt auf der Basis der Totalvariation der Spezieskonzentration des am langsamsten diffundierenden Edukts – vgl. dazu auch Kap. 9.

$$\Phi = \frac{1}{|V|} \int_V \|\nabla f\| dV \quad \text{mit } f = \frac{c_i}{c_{i,\max}} \quad (6.3)$$

Aus dieser Totalvariation wird gemäß den Beschreibungen in Kap. 9 die Längenskala berechnet, auf der Segregation auftritt. Solange sich diese Längenskala mit zunehmender Verfeinerung des Gitters noch ändert, ist die Auflösung des Gitters nicht ausreichend, denn eine Zunahme der Längenskala der Segregation zeigt an, dass mit zunehmender Gitterverfeinerung immer noch feinere Strukturen aufgelöst werden – vgl. auch Abb. 6.3. Erst wenn keine Veränderung der Längenskala der Segregation mehr auftritt, ist das Konzentrationsfeld vollständig aufgelöst – vgl. [Bothe et al. 2008].

Im Fall schneller und quasi-instanter Reaktionen kann die Reaktion selbst verwendet werden, um die Gitterabhängigkeit der berechneten Speziesverteilung zu zeigen. Ändert sich mit zunehmender Auflösung die mittlere Konzentration einer Spezies auf einem Querschnitt nicht mehr, ist das Konzentrationsfeld vollständig aufgelöst. Dies gilt, weil schnelle chemische Reaktionen transportlimitiert sind. Ein zu grobes Rechengitter führt zu künstlicher Vermischung und damit zu einer Zurückdrängung der Transportlimitierung. Die Reaktion verläuft dann schneller als auf einem ausreichend verfeinerten Gitter. Darüber hinaus führt ein zu grobes Gitter dazu, dass die räumliche Lage der Reaktionszone nicht richtig wiedergegeben wird. Bei quasi-instantanen Reaktionen, bei denen die Reaktion an der Kontaktfläche zwischen Fluidelementen unterschiedlicher Zusammensetzung stattfindet (vgl. auch Kap. 7), wird der Verlauf der Kontaktfläche durch die Zellseiten wiedergegeben, die jene Zellen voneinander trennen, in denen die beiden unterschiedlichen Edukte vorliegen (quasi-instantane Reaktion 2. Ordnung). Die Kontaktfläche wird damit umso besser wiedergegeben, je feiner das Gitter ist.

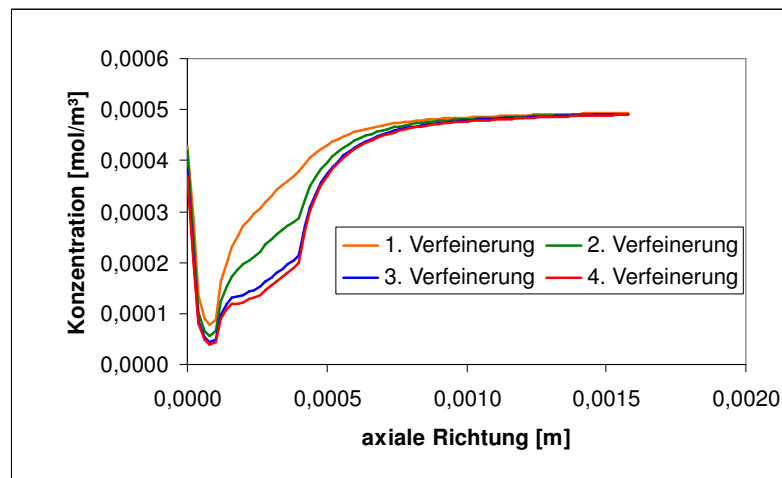


Abb. 6.4 Mittlere Produktkonzentration einer irreversiblen Reaktion zweiter Ordnung ($k = 10^5 \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$) zu verschiedenen Gitterauflösungen, ausgehend von einem uniformen Startgitter mit $h = 5 \mu\text{m}$. Strömung: $Re = 186$, T200-Mikroreaktor.

Die Analyse der Konzentrationskurven, die für das reaktive Strömungsmischen dieses Systems bei $Re = 186$ in einem T200-Mikroreaktor erhalten werden, zeigt, dass für die mittlere Konzentration bei $z = 250 \mu\text{m}$ auf einem Gitter mit einer minimalen Zellgröße von $h = 0,625 \mu\text{m}$ der gleiche Wert erhalten wird wie auf einem noch einmal verfeinerten Gitter mit einer minimalen Zellgröße von $h = 0,3125 \mu\text{m}$.

Das bedeutet, dass bereits bei einer Auflösung von $h = 0,625 \mu\text{m}$ das Konzentrationsfeld für die untersuchte Reaktion hinreichend aufgelöst ist. Eine noch feinere Auflösung liefert keine feineren Strukturen:

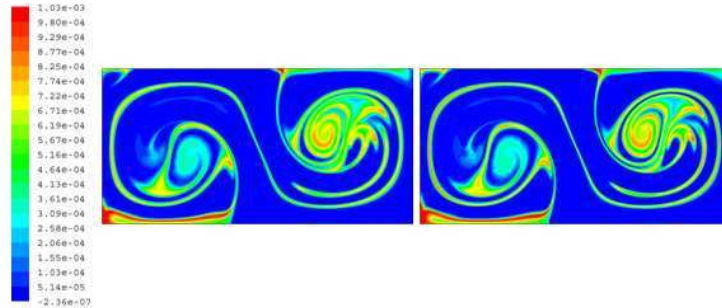


Abb. 6.5 Vergleich der Produktkonzentrationsfelder einer irreversiblen Reaktion zweiter Ordnung ($k = 10^5 \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$) zu der axialen Position $z = 250 \text{ } \mu\text{m}$ und einer minimalen Zellgröße von links: $h = 0,3125 \text{ } \mu\text{m}$ bzw. rechts: $h = 0,078 \text{ } \mu\text{m}$. $Re = 186$, T200-Mikroreaktor.

Die Gitterunabhängigkeit der Lösung der Transportgleichungen für die Spezieskonzentration wird somit bereits für Längenskalen erhalten, die über der Batchelor-Längenskala liegen. Die sich für das hier untersuchte System ergebende zu realisierende Mindestauflösung zur Wahrung der Gitterunabhängigkeit der Lösung erlaubt es, das für die Simulationsrechnungen mit der parabolisierten Speziesgleichung benötigte Eingangskonzentrationsfeld sowie den gesamten Bereich vom Kopf des Mikroreaktors bis zu der Stelle, von der das Eingangskonzentrationsfeld gewonnen wird, ausreichend aufzulösen.

Die Auftragung der mittleren Produktkonzentration über die axiale Position zu unterschiedlichen Verfeinerungsstufen des Gitters macht deutlich, dass die auf einem unzureichend verfeinerten Gitter hervorgerufene künstliche Vermischung der Edukte zu einer signifikanten Beschleunigung der chemischen Reaktion und damit zu überhöhten Produktkonzentrationen führt, wenn eine schnelle Reaktion vorliegt, von der angenommen werden kann, dass sie durch die Transportprozesse limitiert ist. Erst durch eine Verfeinerung des Gitters bis zu einer axialen Position von $z = 500 \text{ } \mu\text{m}$ wird die wirkliche, transportlimitierte Makrokinetik des Prozesses richtig wiedergegeben.

Das Abknicken der Konzentrationsverläufe bei $z \approx 500 \text{ } \mu\text{m}$ der höheren Verfeinerungen resultiert aus dem Wechsel von einem adaptiv verfeinerten auf ein nicht verfeinertes Gitter – vgl. Abb. 6.6. Auf dem nicht verfeinerten Gitter kommt es zu einer massiven numerischen Vermischung der Edukte und damit zu einer künstlichen Zurückdrängung der Transportlimitierung, so dass sich auf Grund der schnellen chemischen Reaktion ($k = 10^5 \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$) nahezu schlagartig eine hohe Produktkonzentration einstellt.

Die Auftragung in Abb. 6.4 zeigt auch, dass die Verfeinerung des Gitters über die Stelle hinaus ausgedehnt werden muss, von der das Konzentrationsfeld für die Simulationen mit der parabolisierten Speziesgleichung gewonnen werden soll. Der Übergang von dem adaptiv verfeinerten Gitter auf das uniforme, grobe Ausgangsgitter führt auf Grund des scharfen Sprungs zu direkt aufeinander folgenden, hängenden Knoten.

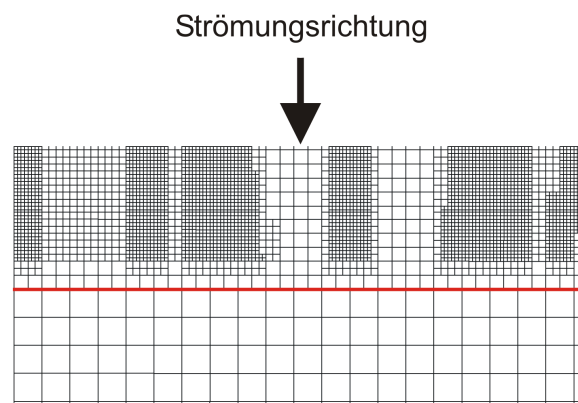


Abb. 6.6 Ausschnitt eines Gitters: Wechsel von einem adaptiv verfeinerten Gitter auf ein uniformes Gitter. Der Wechsel vollzieht sich an der rot markierten Position.

Die damit an diesen Stellen notwendige Mittelung aller Größen, die in die Lösung der Navier-Stokes-Gleichungen und der skalaren Transportgleichungen durch die Diskretisierung nach der FVM eingehen, wirkt auf die Lösung der Gleichungen auf dem adaptiv verfeinerten Gitter zurück. Dies zeigt sich durch den sprunghaften Anstieg der mittleren Produktkonzentration in Abb. 6.4, der bereits bei ca. $z = 450 \text{ } \mu\text{m}$ stattfindet, und das, obwohl die adaptive Verfeinerung des Gitters bis $z = 500 \text{ } \mu\text{m}$ vorgenommen wurde.

Die Ausdehnung der adaptiven, auf der Größe von Konzentrationsgradienten basierenden Verfeinerung über die Position hinaus, von der das Konzentrationsfeld gewonnen werden soll, erhöht zwar den numerischen Aufwand, verhindert jedoch die Rückwirkung des Wechsels der Gitterauflösung auf das auszulesende Konzentrationsfeld.

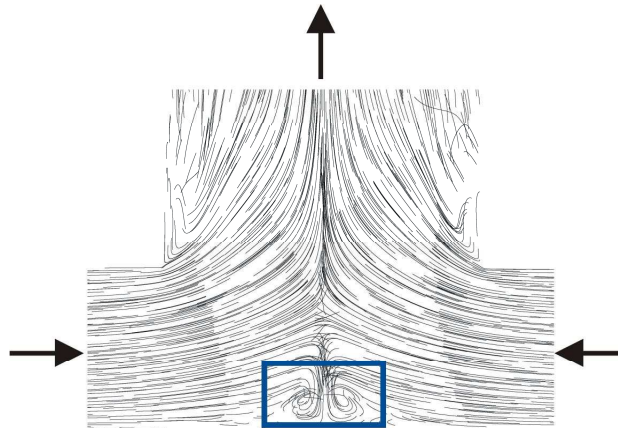


Abb. 6.7 Ausschnitt eines waagerechten Querschnitts des Kopfbereichs auf halber Höhe des Mikrokanals. Die Pfeile geben die Strömungsrichtung an. Blau markiert ist der Bereich, in dem durch das Zusammentreffen der beiden Einlassströme stationär Wirbelstrukturen entstehen.

In Abb. 6.4 ist zu erkennen, dass im Kopfbereich des Mikroreaktors eine hohe Produktkonzentration vorliegt. Dies ist darauf zurückzuführen, dass im Kopf des Mikroreaktors zwei gegenläufig rotierende Wirbel vorliegen – vgl. Abb. 6.7. Edukte, die in den Einflussbereich dieser Wirbel eingedrungen sind, können diesen Bereich nur durch Diffusion verlassen. Eine Analyse der Stromlinien für diesen Bereich zeigt, dass keine Stromlinien den Bereich der Wirbel verlassen, sondern vielmehr die Stromlinien im Bereich dieser Wirbel enden. Die aus der langsamen Diffusion resultierende hohe Verweilzeit von Spezies in diesen Wirbeln, eine gute konvektive Vermischung und die mit $k = 1 \times 10^6 \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ schnelle Reaktion (Bildung von $[\text{CaFluo4}]^{3-}$) führen zu den hohen Umsätzen der Edukte innerhalb dieser Wirbel. Die erzeugten Produkte können diesen Bereich ebenfalls nur durch Diffusion verlassen, welche auf Grund von $Sc = 5000$ für das Produkt langsam ist, so dass Produktmoleküle ebenfalls eine hohe Verweilzeit im Bereich dieser Wirbel besitzen. Dies erklärt die hohe Produktkonzentration im Kopfbereich des Mikroreaktors.

6.2 Methodenvvalidierung

Im Rahmen einer Methodenvvalidierung wurde überprüft, ob die transiente Lösung der parabolischen Speziesgleichung auf einem 2-D-Gitter die gleichen Ergebnisse liefert wie eine Simulationsrechnung unter gleichen Rand- und Anfangsbedingungen auf einem 3-D-Gitter, bei der die volle Speziesgleichung gelöst wird. Ein solcher Vergleich ist notwendig angesichts zweier Terme, die bei der Überführung der parabolisierten Speziesgleichung in ihre Divergenzform zusätzlich auftreten und als Quellterme in die zu lösende Gleichung eingebaut werden. Der Vergleich zwischen den auf einem 3-D-Gitter erhaltenen Konzentrationsfelder und der entsprechenden Konzentrationsfelder auf einem 2-D-Gitter unter Verwendung eines analytisch berechneten Geschwindigkeitsfeldes und eines künstlichen Konzentrationsfeldes als Einlassbedingung in einen Rechteckkanal im 3-D-Fall bzw. als Startkonzentrationsfeld im Fall der parabolisierten Speziesgleichung soll prinzipiell zeigen, dass eine Lösung der parabolisierten Speziesgleichung mit der kommerziellen CFD-Software FLUENT möglich ist. Darüber hinaus soll durch die Methodenvvalidierung ausgeschlossen werden, dass eventuell auftretende Abweichungen zwischen Experiment und Simulation bzw. zwischen 3-D- und 2-D-Simulation auf eine fehlerhafte Berechnung der zusätzlichen Quellterme zurückzuführen sind. Die Verwendung eines analytisch berechneten Geschwindigkeitsfeldes und eines künstlichen Konzentrationsfeldes ermöglicht es, Fehler durch eine eventuell fehlerhafte Übertragung des Startkonzentrationsfeldes bzw. eine eventuell fehlerhafte Berechnung des Geschwindigkeitsfeldes bei der Lösung der parabolisierten Speziesgleichung auszuschließen. Um eine direkte Vergleichbarkeit der Ergebnisse aus 3-D- und 2-D-Simulation zu gewährleisten, ist in beiden Fällen die gleiche Gitterauflösung verwendet worden.

Das für beide Simulationen verwendete künstliche Geschwindigkeitsfeld wird aus der Überlagerung einer voll entwickelten, laminaren Kanalströmung mit dem Geschwindigkeitsfeld zweier gleichsinnig in je einer Kanalhälfte rotierender Wirbel erhalten. Die Wirbel liegen dabei punktsymmetrisch zum Zentrum des rechteckigen Kanalquerschnitts. Die voll entwickelte Kanalströmung ist analytisch über die bereits mehrfach erwähnte Gleichung

$$w_p(x, y) = \beta \cdot \sum_{k, l \in U} \left[\frac{16 d_1^2 d_2^2}{\pi^4 k l (k^2 d_2^2 + l^2 d_1^2)} \sin\left(\frac{k \pi}{d_1} x\right) \sin\left(\frac{l \pi}{d_2} y\right) \right] \quad (6.4)$$

zugänglich. Der Koeffizient β wurde für die Simulation so angepasst, dass eine mittlere Strömungsgeschwindigkeit von $U = 1,4 \text{ m/s}$ realisiert wurde, was einer Reynolds-Zahl von $Re = 186$ im Fall eines T200-Mikroreaktors entspricht. Wie im Fall der Kanalströmung erfolgt die analytische Berechnung der Wirbelbewegung unter Wahrung der Haftbedingung und der Randbedingung, dass ein inkompressibles Fluid vorliegt, so dass sich letztendlich ein divergenzfreies, dreidimensionales Geschwindigkeitsfeld ergibt. Die aus den Randbedingungen folgenden Anforderungen an das Geschwindigkeitsfeld der Sekundärströmung werden ausgehend von der Funktion

$$\Psi(x^*, y^*) = (1 + \cos[2\pi x^*]) (1 + \cos[2\pi y^*]) \quad (6.5)$$

mit den Ortskoordinaten x^*, y^* als unabhängige Variable erfüllt. Die Koordinaten x^*, y^* gehören dabei zu zwei transformierten Koordinatensystemen, deren Ursprung jeweils im Zentrum einer Mikrokanalhälfte liegt. Die Komponenten $u(x, y)$ und $v(x, y)$ des 3-D-Geschwindigkeitsvektors $\mathbf{v}$ ergeben sich damit zu:

$$u(x, y) = \partial_y \Psi(x, y) \quad \text{und} \quad v(x, y) = -\partial_x \Psi(x, y). \quad (6.6)$$

Die Koordinaten x und y gehören dabei zu einem kartesischen Koordinatensystem, dessen Ursprung so im 2-D-Rechengitter liegt, dass alle Rechenpunkte nur positive Koordinaten aufweisen.

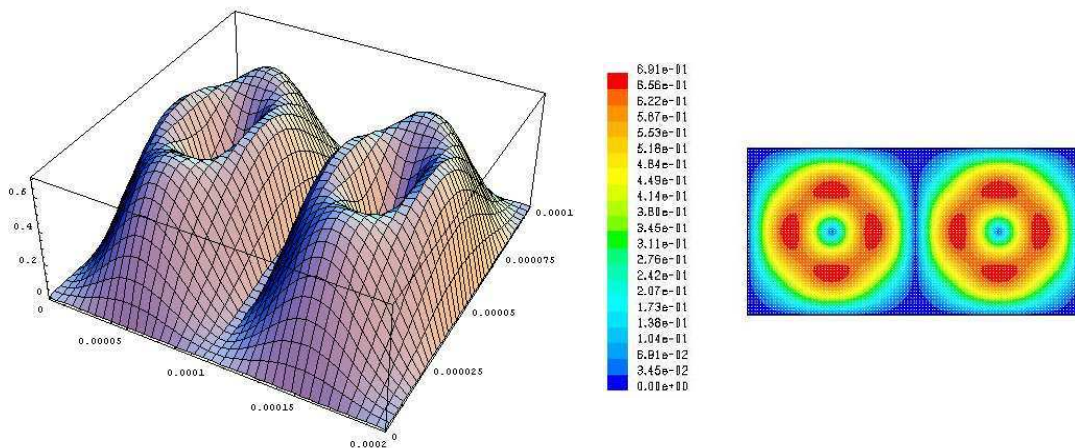


Abb. 6.8 Betrag des Geschwindigkeitsvektors der Wirbelströmung. $Re = 186$, T200-Mikroreaktor.

Durch eine anschließende Koordinatentransformation, bei der $\Psi(x^*, y^*)$ von dem transformierten Koordinatensystem in $\Psi(x, y)$ auf ein kartesisches Koordinatensystem überführt wird, in dem nur positive Koordinaten für beide Raumrichtungen x und y auftreten, sind dann die Geschwindigkeitskomponenten u und v berechenbar. Die maximale Rotationsgeschwindigkeit der Wirbel beträgt $U_{rot, max} = 0,7 \text{ m/s}$ und ist damit halb so groß wie die mittlere Strömungsgeschwindigkeit – vgl. Abb. 6.8. Dieses Verhältnis von Rotationsgeschwindigkeit zu mittlerer Strömungsgeschwindigkeit in axialer Richtung wurde in Anlehnung an die Geschwindigkeitsverhältnisse von Kanalströmung zu Sekundärströmung im Fall des Engulfment-Flows ($Re = 186$, T200-Mikroreaktor) gewählt. Das hier beschriebene künstliche 3-D-Geschwindigkeitsfeld

$$\mathbf{v}(x, y, z) = \begin{pmatrix} (1 + \cos[2\pi x *]) \cdot 2\pi(-\sin[2\pi y *]) \\ (1 + \cos[2\pi y *]) \cdot 2\pi(-\sin[2\pi x *]) \\ w_p(x, y) \end{pmatrix}. \quad (6.7)$$

wird in den 3-D-Simulationen statt eines aus der Lösung der Navier-Stokes-Gleichungen erhaltenen Geschwindigkeitsfeldes verwendet. Zu bemerken ist, dass ein Abklingen der Sekundärströmung, d. h. der Wirbelströmung, durch Reibung nicht berücksichtigt wurde.

Der aus dem durch Gl. (6.7) beschriebenen Geschwindigkeitsfeld hervorgehende Geschwindigkeitsvektor der parabolisierten Speziesgleichung lautet:

$$\mathbf{v}_{2D} = \frac{1}{w_p(x, y)} \begin{pmatrix} (1 + \cos[2\pi x *]) \cdot 2\pi(-\sin[2\pi y *]) \\ (1 + \cos[2\pi y *]) \cdot 2\pi(-\sin[2\pi x *]) \end{pmatrix} \quad (6.8)$$

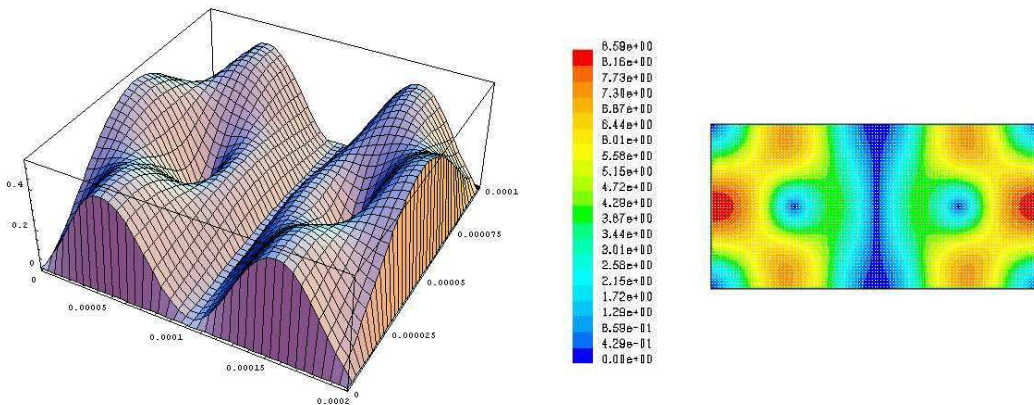


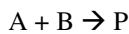
Abb. 6.9 Betrag des Geschwindigkeitsvektors der parabolisierten Speziesgleichung über den Kanalquerschnitt senkrecht zur Hauptströmungsrichtung für die genannten künstlichen Bedingungen.

Dieser Geschwindigkeitsvektor liefert auf Grund der bei der Herleitung der parabolisierten Speziesgleichung gemachten Annahmen ein nicht divergenzfreies Geschwindigkeitsfeld:

$$\nabla \cdot \mathbf{v}_{2D} \neq 0. \quad (6.9)$$

Das dem Geschwindigkeitsvektor $\mathbf{v}_{2D}$ zu Grunde liegende 3-D-Geschwindigkeitsfeld ist jedoch divergenzfrei. Die nicht vorhandene Divergenzfreiheit des Geschwindigkeitsvektors $\mathbf{v}_{2D}$ führt dazu, dass die bei der Überführung der Speziesgleichung in die Divergenzstruktur auftretenden zusätzlichen Terme berücksichtigt werden müssen.

Das für die Methodvalidierung gewählte Anfangskonzentrationsfeld ist in Abb. 6.10 gezeigt. Die rot markierte Hälfte des gezeigten Querschnitts eines T200-Mikroreaktors stellt den Bereich dar, in dem sich das Edukt A zu Beginn befindet. Das Edukt A nimmt an einer irreversiblen Reaktion zweiter Ordnung mit der Reaktionsgleichung



teil, die in einer wässrigen Lösung stattfindet. Das zweite Edukt B nimmt den blau markierten Bereich des gezeigten Querschnitts ein. Für beide Edukte wurde eine Anfangskonzentration von $c_{i,0} = 1 \text{ mol/m}^3$ gewählt.

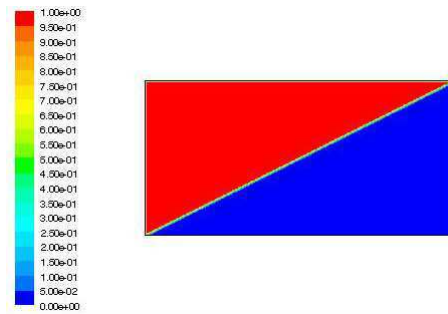


Abb. 6.10 Anfangskonzentrationsfeld für die Verifikation des axialen Evolutionsmodells unter künstlichen Bedingungen

Die gezeigte Anfangsbelegung des Kanalquerschnitts mit den Edukten *A* und *B* stellt sicher, dass es trotz der auf jeweils eine Kanalhälfte beschränkten Wirbelrotation zu einer konvektiven Vermischung der Edukte kommt. Der qualitative Vergleich der Konzentrationsfelder eines der beiden Edukte auf aufeinander folgenden Querschnitten zeigt eine weitgehende Übereinstimmung zwischen der numerischen 3-D-Simulation und der Simulation mit dem axialen Evolutionsmodell.

Die in den Ecken der in Abb. 6.11 gezeigten Querschnitte erkennbaren Unterschiede zwischen 3-D- und 2-D-Simulation sind darauf zurückzuführen, dass im 3-D-Fall eine transiente Rechnung durchgeführt wurde und sich zum Zeitpunkt der Aufnahme im Mikrokanal noch keine stationären Zustände eingestellt hatten. Die Instationarität der Lösung erklärt auch die Abweichungen in den Verläufen der mittleren Konzentration eines der beiden Edukte – vgl. Abb. 6.12.

Bei der Methodenvalidierung wurde zudem überprüft, ob die Gesamtstoffmenge der gelösten Spezies während der Lösung der parabolisierten Speziesgleichung erhalten blieb. Dazu wurden die Stoffmengenströme der Spezies senkrecht zu aufeinander folgenden Kanalquerschnitten ausgewertet. Unter Berücksichtigung der jeweiligen Stöchiometrie der chemischen Reaktion muss die Gesamtstoffmenge konstant bleiben. Die Auswertung der Entwicklung der Gesamtstoffmenge entlang des Mikrokanals in Hauptströmungsrichtung liefert sowohl für die 2-D- wie die 3-D-Simulationen maximale Abweichungen von einem Prozent über die gesamte Länge des Mikrokanals.

Der durchgeführte Vergleich zeigt somit, dass die Implementierung der parabolisierten Speziesgleichung in die Lösungsroutinen von FLUENT gelungen ist. Damit ist es möglich, die parabolisierte Speziesgleichung in Kombination mit Simulationen auf 3-D-Gittern zur Analyse des reaktiven Strömungsmischens zu verwenden.

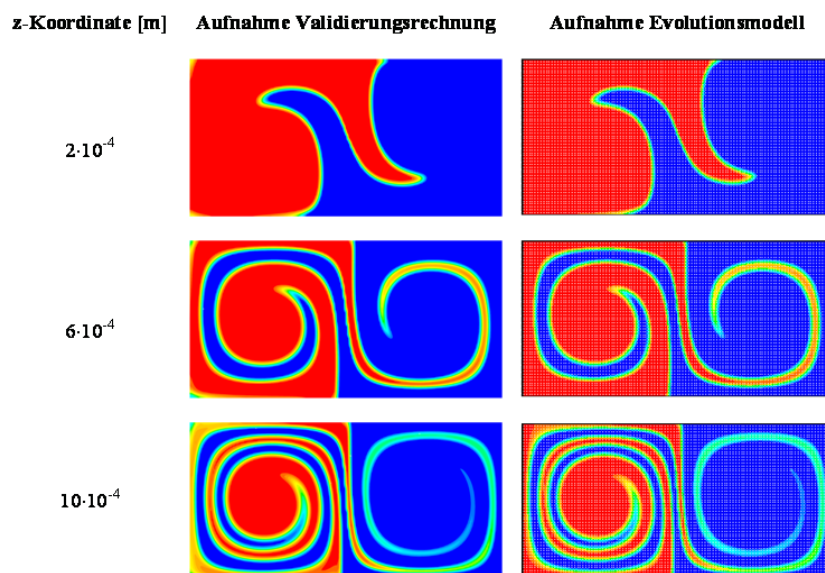


Abb. 6.11 Methodenvalidierung: Konzentrationsprofile des Eduktes *A* einer irreversiblen Reaktion zweiter Ordnung auf aufeinander folgenden Querschnitten eines rechteckigen Mikrokanals ($200 \mu\text{m} \times 100 \mu\text{m}$) unter Verwendung einer analytisch berechneten Strömung und einer analytisch berechneten Dirichlet-Bedingung (3-D-Simulation) bzw. Anfangsbedingung (2-D-Simulation) für die Konzentrationsfelder aller Spezies

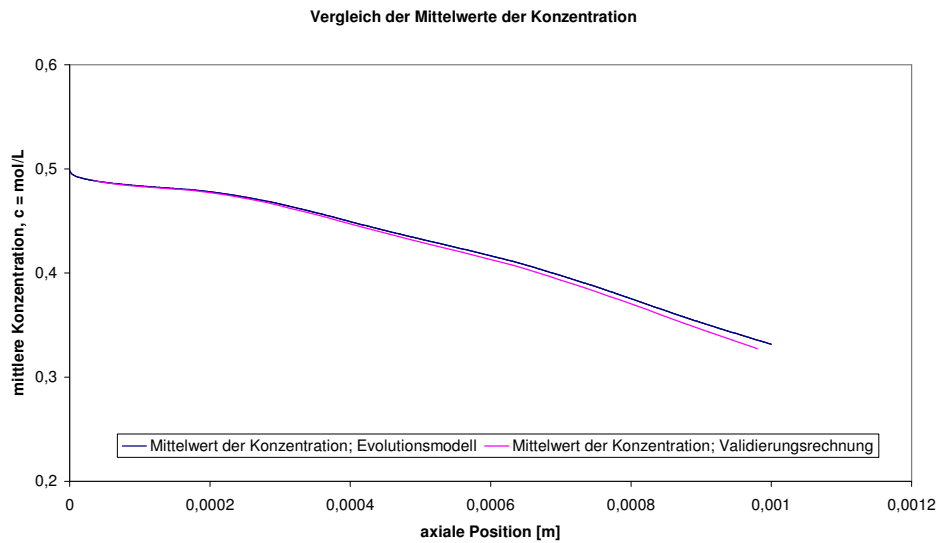


Abb. 6.12 Methodenvalidierung: Vergleich des Verlaufs der querschnittsgemittelten Konzentration des Edukts A einer irreversiblen Reaktion zweiter Ordnung; Simulationsergebnis auf einem 3-D-Gitter versus Simulationsergebnis auf einem 2-D-Gitter unter Verwendung des axialen Evolutionsmodells

6.3 Beurteilung der Güte der Geschwindigkeitsfeldinterpolation und -extrapolation

Es wurde des Weiteren überprüft, inwieweit die Interpolation/Extrapolation des in die Lösung der parabolisierten Speziesgleichung eingehenden Geschwindigkeitsfeldes das aus der Lösung der Navier-Stokes-Gleichungen erhaltene Geschwindigkeitsfeld wiedergibt. Die Beurteilung des 2-D-Geschwindigkeitsvektors erfolgte für den T200-Mikroreaktor bei $Re = 186$. Das für den Vergleich mit dem aus der Interpolation erhaltenen Geschwindigkeitsfeld $\mathbf{v}(\mathbf{x}_{2-D})$ – vgl. Kap. 5 – herangezogene 3-D-Geschwindigkeitsfeld wurde aus der Lösung der Navier-Stokes-Gleichungen unter den in Kap. 4 beschriebenen Randbedingungen und den in Kap. 4 genannten Diskretisierungsschemata auf einem uniformen Gitter mit einer Gitterweite von $h = 1,25 \mu m$ erhalten. Während die Lösung der Navier-Stokes-Gleichungen einen dreidimensionalen Geschwindigkeitsvektor zu jedem Rechenpunkt liefert, sind im Fall des axialen Evolutionsmodells nur die einzelnen Komponenten des interpolierten/extrapolierten Geschwindigkeitsvektors $\mathbf{v}(\mathbf{x}_{2-D})$ – vgl. Kap. 5 – zugänglich, denn der berechnete Geschwindigkeitsvektor $\mathbf{v}(\mathbf{x}_{2-D})$ lässt sich nur komponentenweise abspeichern. Aus diesem Grund erfolgt der qualitative Vergleich zwischen dem ausgelesenen 3-D-Geschwindigkeitsvektor aus der Lösung der Navier-Stokes-Gleichungen und dem der Berechnung des 2-D-Geschwindigkeitsvektors zu Grunde liegenden, interpolierten 3-D-Geschwindigkeitsvektor $\mathbf{v}(\mathbf{x}_{2-D})$ komponentenweise.

Die 3-D-Simulation beschränkte sich aus den in Kap. 3 beschriebenen Gründen auf die Mischzone des Mikroreaktors, d. h. bis zu einer Länge des Mikrokanals von $L = 1,6 mm$. Numerische Simulationen auf einem gröberen Gitter (uniform, $h = 2,5 \mu m$) erlauben eine Ausdehnung des Gebiets, für das die Navier-Stokes-Gleichungen auf einem 3-D-Gitter gelöst werden, auf eine Länge von $L = 2,9 mm$ im Fall eines T200-Mikroreaktors. Wie [Stemich 2006] zeigen konnte, ist die dazu gewählte Auflösung immer noch für eine vollständige Auflösung der Hydrodynamik ausreichend.

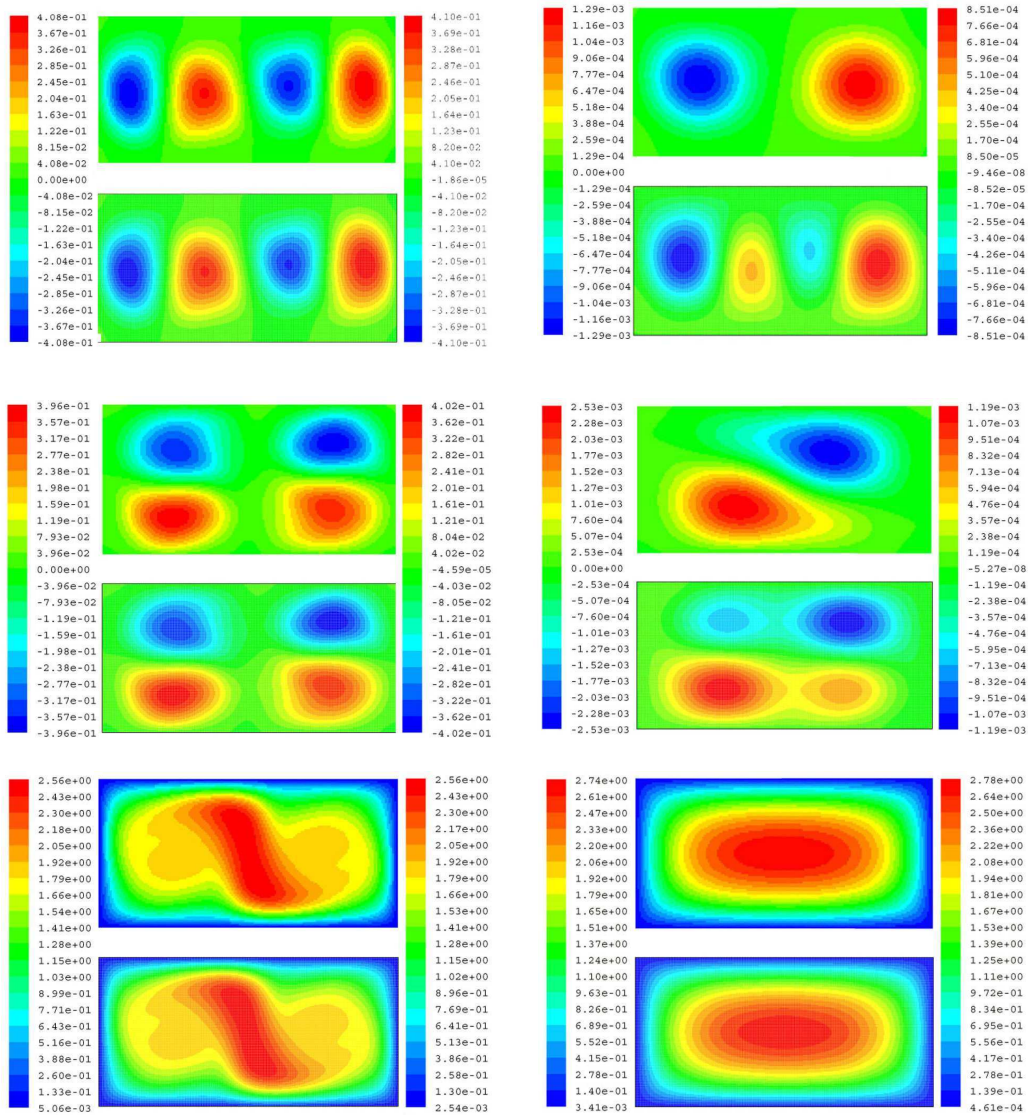


Abb. 6.13 Vergleich der Beträge der Komponenten (u oben, v Mitte, w als Hauptströmungsrichtung unten) des Geschwindigkeitsvektors aus der Lösung der Navier-Stokes-Gleichungen (3-D-Simulation, jeweils oberer Querschnitt und linke Skala) und der Interpolation (2-D-Simulation, unterer Querschnitt, rechte Skala). Die Aufnahmen zeigen die Verhältnisse für $Re = 186$ auf einem Querschnitt bei $z = 450 \mu m$ (linke Spalte) und $z = 2650 \mu m$ (rechte Spalte) im Fall eines T200-Mikroreaktors.

Die Verlängerung der Mischzone ermöglicht die Gewinnung des vollen 3-D-Geschwindigkeitsfeldes für einen Bereich, für den normalerweise im axialen Evolutionsmodell der Geschwindigkeitsvektor $\mathbf{v}_{2-D}$ ausgehend von einem extrapolierten Geschwindigkeitsvektor $\mathbf{v}(\mathbf{x}_{2-D})$ berechnet wird.

Der komponentenweise Vergleich zwischen dem Geschwindigkeitsfeld, welches durch Lösung der Navier-Stokes-Gleichungen auf einem 3-D-Gitter erhalten wird, und dem für die Lösung der parabolisierten Speziesgleichung interpolierten Geschwindigkeitsfeld zeigt eine ausreichende Übereinstimmung – vgl. linke Spalte Abb. 6.13.

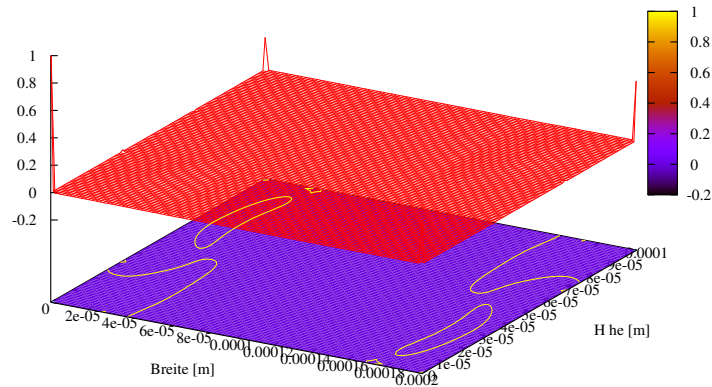


Abb. 6.14 Auf die Hilbert-Schmidt-Norm des Geschwindigkeitsgradienten bezogene Divergenz des interpolierten 3-D-Geschwindigkeitsfeldes. T200-Mikroreaktor, $Re = 186$, $z = 260,3 \mu m$.

Das interpolierte Geschwindigkeitsfeld wurde weiter dahingehend untersucht, inwieweit eine eventuell vorliegende diskrete Divergenz des interpolierten 3-D-Geschwindigkeitsfelds vernachlässigbar ist. Dazu wurde die Divergenz des interpolierten 3-D-Geschwindigkeitsfelds berechnet und auf die volle Euklid-Norm des Gradienten des Geschwindigkeitsfeldes bezogen. Diese Hilbert-Schmidt-Norm gibt ein Maß für die im Geschwindigkeitsfeld auftretenden Gradienten. Die Normierung ist notwendig, weil das diskrete 3-D-Geschwindigkeitsfeld nicht divergenzfrei sein kann.

Die normierte Divergenz des interpolierten 3-D-Geschwindigkeitsfeldes ist für nahezu den gesamten in Abb. 6.14 betrachteten Querschnitt Null. Lediglich an den Eckpunkten werden Werte nahe bei Eins gefunden. Dort zwingt jedoch die Haftbedingung der beiden an der Ecke zusammenstoßenden Wände die Strömung zum einen auf ein extrem flaches Plateau und zum anderen zu einer eindimensionalen Struktur in axialer Richtung. Damit ist dort die Matrix des Gradienten des 3-D-Geschwindigkeitsvektors ($\nabla \mathbf{v}_{3-D}$) ungefähr Null und hat relativ zu den übrigen Einträgen nur ganz wenige größere Einträge. Liegt ein solcher Haupteintrag auf der Hauptdiagonale der Matrix, wird bei der oben beschriebenen Berechnung der normierten Divergenz der Wert Eins erhalten. Abweichungen zwischen den aus der Lösung der Navier-Stokes-Gleichungen erhaltenen und den im axialen Evolutionsmodell verwendeten Geschwindigkeitsfeldern werden nur für den Bereich erhalten, für den das Geschwindigkeitsfeld nicht mehr direkt aus 3-D-Daten interpoliert wird, sondern das exponentielle Abklingverhalten der Sekundärströmung hin zu einer voll entwickelten Kanalströmung zur Approximation des Geschwindigkeitsvektors $\mathbf{v}(\mathbf{x}_{2-D})$ genutzt wird. Die Abweichungen betreffen dabei lediglich die beiden Geschwindigkeitskomponenten u und v , welche die Strömung in Querrichtung zur Hauptströmungsrichtung beschreiben. Die Fluidbewegung quer zur Hauptströmungsrichtung ist jedoch bei der axialen Position $z = 2650 \mu m$ so gering, dass die durch die Approximation hervorgerufenen Abweichungen von dem durch die Lösung der Navier-Stokes-Gleichungen erhaltenen Geschwindigkeitsfeld vernachlässigbar sind.

Die Darstellung des Betrags der axialen Geschwindigkeitskomponente w in Abb. 6.13 zeigt, dass sich in Richtung des Auslasses ein parabolisches Geschwindigkeitsprofil ausbildet. Für die auf $L = 2,9 mm$ verlängerte Mischzone wurde zusätzlich das Geschwindigkeitsfeld der axialen Strömungsgeschwindigkeit, wie sie aus der Lösung der Navier-Stokes-Gleichung erhalten wird, mit einer voll entwickelten, analytisch berechneten Kanalströmung zu der axialen Position $z = 1599,5 \mu m$ verglichen – vgl. Abb. 6.15. Die dabei gefundene maximale Abweichung zwischen den auf unterschiedliche Weise berechneten Geschwindigkeitsfeldern beträgt 13,4 % bei $Re = 186$. Damit ist neben der Approximation der Sekundärströmung auch die beschriebene Approximation der axialen Geschwindigkeitskomponente – vgl. Gl. (5.28) – notwendig.

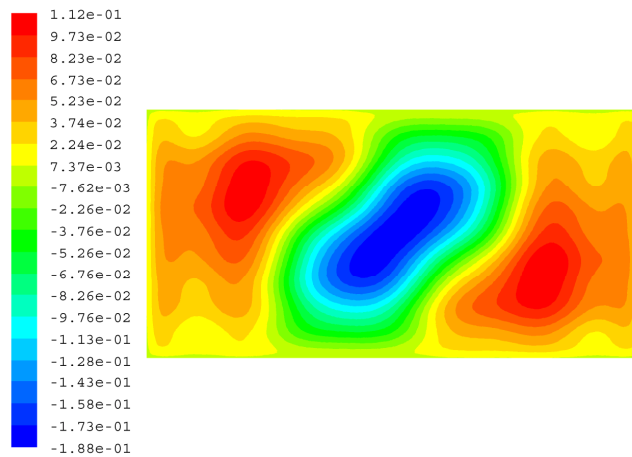


Abb. 6.15 Lokale Differenz zwischen axialer Geschwindigkeitskomponente, gegeben aus der Lösung der Navier-Stokes-Gleichungen und der voll entwickelten, laminaren Kanalströmung; Querschnitt am Ende der Mischzone – $z = 1590,5 \mu\text{m}$, $Re = 186$, Auflösung: $h = 1 \mu\text{m}$.

6.4 Beurteilung der 3-D-2-D-Konzentrationsfeldübertragung

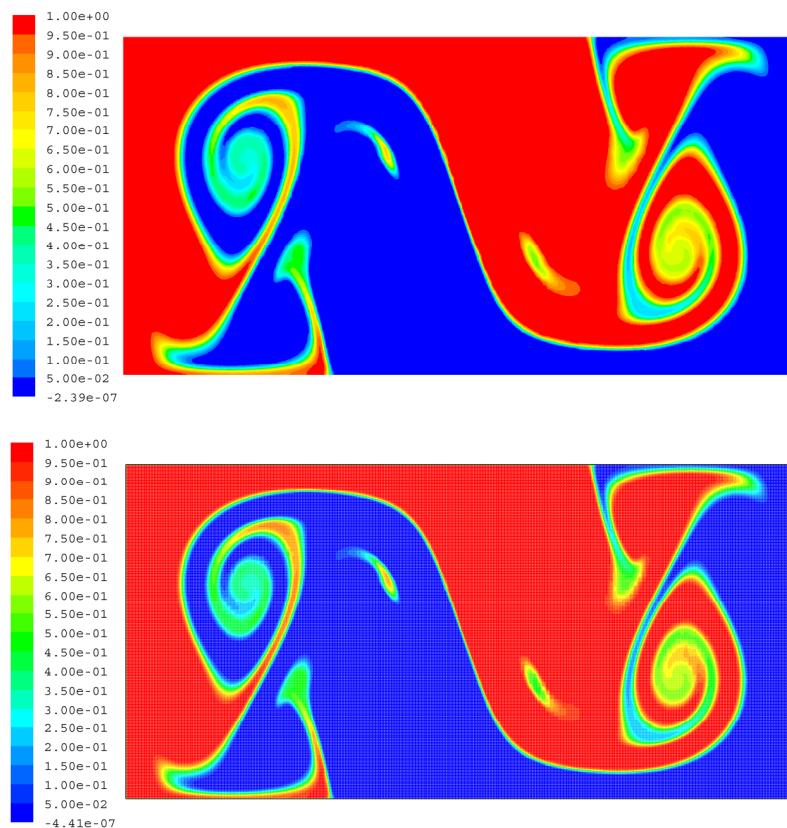


Abb. 6.16 Bildung des fluoreszierenden Farbkomplexes $[\text{CaFluo4}]^{3-}$. Vergleich der Konzentrationsfelder von Calcium (Ca^{2+}) zwischen 3-D-Simulation (oben) und 2-D-Simulation (unten). Aufnahme im 3-D-Fall bei $z = 500 \mu\text{m}$ in einem T400-Mikroreaktor, $Re = 186$, $h_{\min} = 0,625 \mu\text{m}$. Die untere Aufnahme zeigt das gleiche Konzentrationsfeld nach seiner Übertragung auf das uniforme 2-D-Rechengitter ($h = 0,625 \mu\text{m}$). Es ist das Anfangskonzentrationsfeld zur transienten Lösung der parabolisierten Speziesgleichung.

Das für die Lösung der parabolisierten Speziesgleichung benötigte Anfangskonzentrationsfeld wird durch Lösen der Navier-Stokes-Gleichungen und der Transportgleichung für die Spezieskonzentration auf einem adaptiv verfeinerten Gitter erhalten und auf das uniforme 2-D-Gitter übertragen, auf dem die parabolisierten Speziesgleichungen gelöst werden. Von der Güte der Übertragung hängt maßgeblich die Qualität der aus der Lösung der parabolisierten Speziesgleichungen erhaltenen Konzentrationsfelder und der daraus abgeleiteten Größen und Kennzahlen ab.

Die sehr gute quantitative Übereinstimmung zwischen den Aufnahmen der Konzentrationsfelder zeigt, dass die verwendete Methode zur Übertragung eines Konzentrationsfeldes von einem 3-D-Gitter auf ein 2-D-Gitter funktioniert – vgl. Abb. 6.16.

6.5 Ergebnisvergleich für unterschiedliche zeitliche Diskretisierungen

Für die örtliche Diskretisierung des konvektiven Terms der parabolisierten Speziesgleichung wird ausschließlich das QUICK-Verfahren verwendet, das auf einem uniformen Gitter zu einem Diskretisierungsfehler zweiter Ordnung führt. Der diffusive Term wird von FLUENT immer mittels der Zentrale-Differenzen-Methode diskretisiert, womit auf einem äquidistanten Rechengitter ein Diskretisierungsfehler dritter Ordnung erhalten wird [Noll 1993]. Die Zentrale-Differenzen-Methode wird ebenfalls bei der Berechnung der Korrekturterme verwendet, d. h. die örtliche Diskretisierung der Korrekturterme hat die gleiche Fehlerordnung wie die Diskretisierung des konvektiven Terms.

Für die zeitliche Diskretisierung der parabolisierten Speziesgleichung stehen zwei unterschiedliche Diskretisierungsschemata zur Verfügung: ein Verfahren erster und ein Verfahren zweiter Ordnung. Für einen Vergleich zur Ermittlung der Genauigkeit des ersten Verfahrens wurden für das reaktive Strömungsmischen der Spezies einer irreversiblen Reaktion zweiter Ordnung die parabolisierten Speziesgleichungen in zwei unabhängigen Simulationen unter Verwendung der beiden unterschiedlichen Zeiddiskretisierungsschemata gelöst. In beiden Fällen wurde der implizite Löser verwendet, und bis auf das Diskretisierungsschema für die Diskretisierung des Zeitschritts wurden alle Systemparameter und Randbedingungen sowie alle übrigen Einstellungen des Lösert in beiden Simulationen beibehalten. Zur Auswertung wurden die erhaltenen Verläufe der mittleren Spezieskonzentration miteinander verglichen, um zu überprüfen, ob die Wahl eines anderen Zeiddiskretisierungsschemas Einfluss auf die erhaltenen Ergebnisse hat.

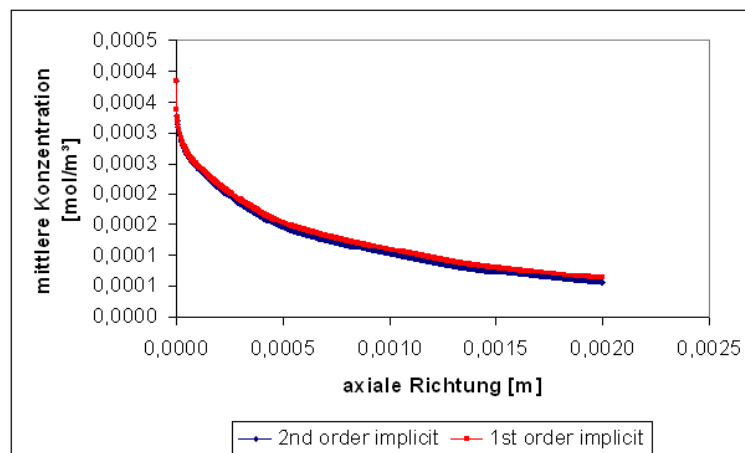


Abb. 6.17 Vergleich der zeitlichen Diskretisierungsschemata: Konzentrationsverlauf des Edukts Fluo4^{5-} aus der irreversiblen Chelatbildung von $[\text{CaFluo4}]^{5-}$. Adaptive Anpassung des Zeitschritts bei Wahl des Diskretisierungsschemas erster Ordnung, konstante Zeitschrittweite bei Wahl des Diskretisierungsschemas zweiter Ordnung.

Im Fall des Zeiddiskretisierungsschemas erster Ordnung wurde eine adaptive Anpassung der Zeitschrittweite vorgenommen. Die Zeitschrittweite wurde dazu auf der Grundlage des interpolierten Geschwindigkeitsfeldes (vgl. Kap. 5) und einer vorgegebenen Courant-Zahl von $CFL = 0,75$ für jeden Zeitschritt berechnet. Im Fall des zeitlichen Diskretisierungsschemas zweiter Ordnung konnte nur mit einer konstanten, durch den Anwender auf der Basis einer vorgegebenen Courant-Zahl berechneten Zeitschrittweite gearbeitet werden. Der Vergleich der mittleren Konzentrationsverläufe zeigt, dass die Simulationsergebnisse hier unabhängig von dem zeitlichen Dis-

diskretisierungsschema sind – vgl. Abb. 6.17. Das heißt, mit den verwendeten Zeitschritten ist die zeitliche Entwicklung aufgelöst. Auf Grund dieses Ergebnisses wurde in allen weiteren Simulationsrechnungen, bei denen die parabolisierte Speziesgleichung gelöst wurde, für die zeitliche Diskretisierung das von FLUENT bereitgestellte Diskretisierungsschema erster Ordnung verwendet.

7. Quasi-instantane Reaktionssysteme

Eine quasi-instantane, irreversible Reaktion zweiter Ordnung wird im Rahmen dieser Arbeit simuliert, weil sie den Grenzfall einer vollständig transportlimitierten Reaktion in einem segregierten System wiedergibt. Die direkte numerische Simulation eines solchen Reaktionssystems ist solange möglich, wie die Damköhler-Zahl erster Art (Da_I) klein ist¹.

$$\partial_t c_i + \mathbf{v} \cdot \nabla c_i = \frac{1}{\text{Re Sc}_i} \Delta c_i - \frac{d_h}{L} Da_I c_i c_j. \quad (7.1)$$

Für quasi-instantane, irreversible Reaktionen zwischen in flüssiger Phase gelösten Spezies ist jedoch die Zeitskala der Reaktionen klein gegenüber der Zeitskala der Transportprozesse, und Da_I nimmt große Werte an. Der Unterschied zwischen den Zeitskalen von Transport und Reaktion führt zu einem steifen Differentialgleichungssystem. Die Transportprozesse sind gegenüber der chemischen Reaktion deutlich langsamer. Gleichzeitig findet die Reaktion nur an der Kontaktfläche zwischen den Fluidelementen unterschiedlicher Zusammensetzung statt – vgl. auch [Chella und Ottino 1984] und Abb. 7.1. Für ein nach der Finite-Volumen-Methode diskretisiertes Bilanzgebiet bedeutet dies, dass im segregierten Fall in der Mehrzahl der Zellen keine chemische Reaktion stattfindet, wohingegen in einigen wenigen Zellen die chemische Reaktion quasi-instantan bis zum vollständigen Verbrauch eines der Edukte abläuft. Die Rechenpunkte mit und ohne chemische Reaktion sind dabei direkt benachbart, so dass sich die Konzentration der reagierenden Spezies und des Reaktionsprodukts im örtlichen Verlauf sprunghaft ändert, womit die Kontaktfläche zwischen den unterschiedlich beladenen Fluidelementen scharf ist. Die Kontaktfläche ist dabei jedoch auch auf adaptiv verfeinerten Gittern nicht exakt aufzulösen und wird daher stückweise durch die Seiten von den direkt benachbarten Rechenzellen mit Fluidvolumen unterschiedlicher Beladung beschrieben.

Um die aus der Steifigkeit des Differentialgleichungssystems resultierenden Probleme des numerischen Verfahrens in den Griff zu bekommen, kommt bei instationären Problemen das implizite Euler-Verfahren zum Einsatz. Bei einem stationären Problem, wie es beim reaktiven Strömungsmischen im T-Mikroreaktor bei $Re < 240$ auftritt, ist entsprechend eine hohe Auflösung zu wählen.

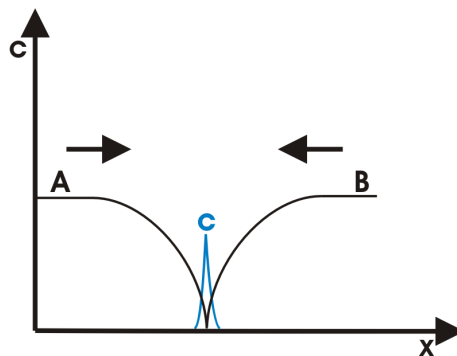


Abb. 7.1 Konzentrationsverläufe der Edukte und des Produktes einer quasi-instantanen, irreversiblen Reaktion zweiter Ordnung in einem segregierten Fluid. Die beiden Edukte A und B wurden getrennt voneinander in den Reaktor gegeben.

Die aus dem steifen Differentialgleichungssystem resultierenden numerischen Probleme können durch eine Näherung umgangen werden, die sich aus den theoretischen Arbeiten von [Toor und Chiang 1959] ableiten lässt und von [Stemich 2006] bereits genutzt wurde, um die Neutralisation von Salzsäure und Natronlauge in einem T-Mikroreaktor für die Mischzone zu simulieren.

Unter der sinnvollen Annahme, dass eine quasi-instantane Reaktion so schnell abläuft, dass an keinem Ort des Reaktors die miteinander reagierenden Edukte koexistieren können, also ihre Konzentrationen lokal niemals gleichzeitig strikt positiv sind, und die Reaktion nur an der Kontaktfläche zwischen den Fluidelementen stattfindet, kann das Problem eines steifen Differentialgleichungssystems umgangen werden. Dies ist möglich,

¹ Die hier vorgenommenen Betrachtungen gelten für in Wasser gelöste ionische Spezies unter Berücksichtigung aller Annahmen aus Kap. 4.

wenn durch den Übergang von $k \gg 1$ zu $k \rightarrow \infty$, mit k als Reaktionsgeschwindigkeitskonstante die Quellterme, welche die Konzentrationsänderung durch chemische Reaktionen beschreiben, in der Speziesgleichung durch eine geeignete Linearkombination dieser Gleichungen entfernt werden. Dieses Vorgehen ist möglich, wenn die Zeitskala der Reaktion mindestens einhundert Mal kleiner als die aller anderen Zeitskalen des Systems ist.

7.1 Reaktion der Edukte

Ausgehend von einer irreversiblen Reaktion zweiter Ordnung



die beispielsweise für eine Neutralisation typisch ist, werden die Speziesgleichungen der beiden Edukte A und B

$$\partial_t c_A + \mathbf{v} \cdot \nabla c_A = D_A \Delta c_A - r_A(c_A, c_B) \quad (7.2)$$

und

$$\partial_t c_B + \mathbf{v} \cdot \nabla c_B = D_B \Delta c_B - r_B(c_A, c_B) \quad (7.3)$$

subtrahiert. Für eine quasi-instantane, irreversible Reaktion zweiter Ordnung in einem Reaktionssystem, bei dem die in der quasi-instantanen Reaktion miteinander reagierenden Spezies nicht an weiteren Reaktionen beteiligt sind, erfolgt ihre Abreaktion gleich schnell, d. h. $r_A = r_B$. In diesem Fall entfällt durch die Subtraktion der Reaktionsterm in der Transportgleichung für die skalare Größe ϕ , welche als Differenz der beiden Eduktkonzentrationen c_A und c_B definiert ist:

$$\phi := c_A - c_B. \quad (7.4)$$

Die Transportgleichung für ϕ lautet somit

$$\partial_t \phi + \mathbf{v} \cdot \nabla \phi = \nabla \cdot (D_\phi \nabla \phi). \quad (7.5)$$

Dabei ist bereits berücksichtigt, dass gemäß der getroffenen Näherung lokal immer nur eins der beiden Edukte existieren kann. Damit ist nicht nur ϕ eindeutig in die lokale Konzentration eines der beiden Edukte überführbar, wie nachfolgend beschrieben, sondern auch der Diffusionskoeffizient D_ϕ ist eindeutig bestimmt.

Die Differentialgleichung Gl. (7.5) beschreibt ein reines Konvektions-Diffusionsproblem einer skalaren Größe mit einem gegenüber den Konzentrationsverläufen der Edukte A und B an der Kontaktfläche glatten Verlauf von ϕ – vgl. Abb. 7.2. Dieser glatte Verlauf kann bei der Diskretisierung von Gl. (7.5) besser approximiert werden, so dass das aus der Diskretisierung und Linearisierung entstehende Gleichungssystem ohne weiteres gelöst werden kann. Die Lösung von Gl. (7.5) liefert ein Skalarfeld, das unter der getroffenen Näherung in die Konzentrationsfelder der beiden Edukte aus Reaktion (RI) überführt werden kann:

$$c_A = \max\{\phi, 0\} \quad \text{and} \quad c_B = \max\{-\phi, 0\}. \quad (7.6)$$

Die Kontaktfläche zwischen unterschiedlich mit Edukten beladenen Fluidelementen wird in diesem Modell durch die Seiten der Zellen approximiert, über die ein Vorzeichenwechsel von ϕ stattfindet. In den Zellen selbst nimmt ϕ im gesamten Zellvolumen einen konstanten Wert an, d. h. keine Zelle wird von der Kontaktfläche geschnitten.

Anders als bei [Cerbelli et al. 2008] weisen die von [Stemich 2006] und die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Systeme unterschiedliche Diffusionskoeffizienten der reagierenden Spezies auf. Der lokale Wert des Diffusionskoeffizienten D_ϕ hängt von dem Vorzeichen des Skalars ϕ an der gleichen Stelle ab:

$$D_\phi = \begin{cases} D_A & \text{falls } \phi \geq 0 \\ D_B & \text{falls } \phi < 0. \end{cases} \quad (7.7)$$

Das heißt, mit einem Vorzeichenwechsel von ϕ beim Übergang von einer Zelle auf die direkt benachbarte Zelle ändert sich auch der Diffusionskoeffizient sprunghaft. Damit ist im Zuge der Diskretisierung von Gl. (7.5) nach der Finite-Volumen-Methode eine Approximation notwendig, die den Diffusionskoeffizienten auf den Rändern von Rechenzellen angibt, über die der Vorzeichenwechsel von ϕ stattfindet.

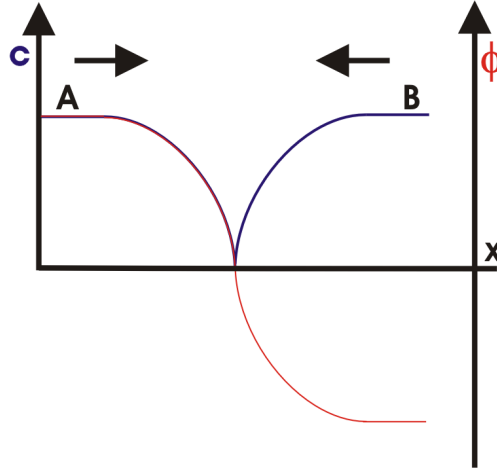


Abb. 7.2 Örtlicher Verlauf der Eduktkonzentrationskurven an der Kontaktfläche zwischen Fluidelementen unterschiedlicher Speziesbeladung für eine quasi-instantane Reaktion zweiter Ordnung und örtlicher Verlauf der skalaren Größe ϕ nach dem Übergang $k \rightarrow \infty$.

Neben dem arithmetischen Mittel der beiden Diffusionskoeffizienten zu benachbarten Rechenpunkten kann – ausgehend von Überlegungen zur entsprechenden Approximation der Wärmeleitfähigkeit in [Patankar 1980] – auch das harmonische Mittel der benachbarten Diffusionskoeffizienten verwendet werden. Dieser Ansatz wird auch von FLUENT verwendet, d. h.

$$D_{\phi, face} = \frac{2 D_{\phi}(c0) D_{\phi}(c1)}{D_{\phi}(c0) + D_{\phi}(c1)}. \quad (7.8)$$

Darin ist $D_{\phi, face}$ der approximierte Diffusionskoeffizient zu dem gemeinsamen Rand der beiden Zellen $c0$ und $c1$, in denen ϕ ein unterschiedliches Vorzeichen besitzt.

In den Simulationen von [Stemich 2006] wurde immer mit stöchiometrischen Eduktkonzentrationen gearbeitet. Eigene numerische Simulationen mit nichtstöchiometrischen Eduktkonzentrationen A und B zeigten, dass bei Verwendung des QUICK-Diskretisierungsschemas eine Normierung der Ausgangskonzentrationswerte zur Berechnung des Skalars ϕ die Einhaltung des physikalisch sinnvollen Bereichs der Lösung verbessert und somit letztlich hilft, die Stoffmengenerhaltung zu gewährleisten. In den Simulationen hat sich dabei die Normierung auf eine Gesamtkonzentration, die sich aus der Summe der Spezieskonzentrationen an den Einlässen des Mikroreaktors ergibt, als die stabilste Lösung erwiesen:

$$c_{norm} = c_{A,0} + c_{B,0}. \quad (7.9)$$

Die in die Berechnung von ϕ eingehenden Konzentrationswerte werden auf diese Konzentration normiert, also

$$\tilde{c}_i = \frac{c_{i,0}}{c_{norm}} \quad (7.10)$$

und damit

$$\tilde{\phi}_0 = \tilde{c}_{A,0} - \tilde{c}_{B,0}. \quad (7.11)$$

7.2 Reaktion der Produkte

Mit Hilfe des durch Gl. (7.4) und Gl. (7.5) gegebenen Ansatzes ist die Berechnung der lokalen Konzentrationsverteilung zweier Edukte einer (quasi-)instantanen, irreversiblen Reaktion zweiter Ordnung möglich. Mit der erhaltenen Speziesverteilung der Edukte kann auf der Basis einer Stoffmengenerhaltung das Konzentrationsfeld

des Produkts der Reaktion RI jedoch nicht berechnet werden, da die Verteilung des Produkts im Bilanzraum neben der stattfindenden Reaktion auch von den Transportprozessen abhängt.

Die Berechnung der lokalen Produktverteilung ist aber bei konsekutiven Folgereaktionen notwendig, bei denen das in der ersten (quasi-instantanen) Reaktion gebildete Produkt als Edukt einer zweiten Reaktion auftritt. Darum soll hier ein Ansatz vorgestellt werden, mit dem die Berechnung der Produktverteilung einer quasi-instantanen Reaktion (vgl. RI, Kap. 7.1) möglich ist.

Das Problem bei der Berechnung der Produktverteilung ist dabei das gleiche wie im Fall der Edukte. Die gegenüber der Zeitskala der Transportprozesse um Größenordnungen kleinere Zeitskala der Reaktion führt wiederum zu einem System steifer Differentialgleichungen:

$$\partial_t c_P + \mathbf{v} \cdot \nabla c_P = D_P \Delta c_P + k c_A c_B. \quad (7.12)$$

Der die Steifigkeit verursachende Reaktionsterm kann dabei nicht wie im Fall der Edukte einfach durch eine Linearkombination zweier Transportgleichungen entfernt werden, denn das Produkt einer irreversiblen Reaktion zweiter Ordnung kann lokal immer neben einem der beiden Edukte koexistieren.

Der Berechnung lokaler Produktkonzentrationen liegt in einem nach der Finite-Volumen-Methode diskretisierten, ortsfesten Bilanzraum die Überlegung zu Grunde, dass die in einem Kontrollvolumen erzeugte Stoffmenge des Produkts gerade gleich dem Nettozufluss eines der beiden Edukte über die Seiten des Kontrollvolumens ist. Für stationäre Bedingungen, wie sie im T-Mikroreaktor bei $Re < 240$ vorliegen, lautet die entsprechende lokale Bilanz für das Produkt somit:

$$\mathbf{v} \cdot \nabla c_P - D_P \Delta c_P = -\mathbf{v} \cdot \nabla c_A + D_A \Delta c_A. \quad (7.13)$$

Der durch Gl. (7.13) gegebene Ansatz kann angewendet werden, wenn vor der Lösung dieser Gleichung die lokale Verteilung der Edukte durch Lösen von Gl. (7.5) und Gl. (7.6) berechnet wurde.

Da skalare Transportgleichungen in FLUENT sukzessive abgearbeitet werden und es somit möglich ist, die Transportgleichung der Edukte, d. h. Gl. (7.5), vor der Transportgleichung des Produkts zu lösen, stehen die für die Lösung von Gl. (7.13) benötigten Transportterme eines der beiden Edukte zur Verfügung. Um Gl. (7.13) lösen zu können, muss dem Löser der Quellterm mittels einer UDF übergeben werden. Dazu sind die aus der Lösung von Gl. (7.5) erhaltenen lokalen Werte für ϕ entsprechend Gl. (7.6) in Konzentrationswerte c_A zu überführen, wobei die Normierung rückgängig zu machen ist. Die Berechnung des Quellterms erfolgt nur für die Zellen des Rechengebiets, in denen ϕ zu einer der Nachbarzellen ein unterschiedliches Vorzeichen aufweist.

Der erste Term des Quellterms in Gl. (7.13), d. h.

$$S_{Quelle,konv} = -\rho \mathbf{v} \cdot \nabla c_A, \quad (7.14)$$

wird einfach unter Verwendung der von FLUENT bereitgestellten Makros erhalten. Im Fall des zweiten Summanden des Quellterms ist eine direkte Berechnung unter Verwendung FLUENT-eigener Makros nicht möglich, weil in

$$S_{Quelle,diff} = D_A \Delta c_A \quad (7.15)$$

der Ausdruck Δc_A nicht über Makros zugänglich ist. Die Berechnung von Δc_A erfolgt daher manuell nach einer in [Ferziger und Perić 2008] beschriebenen Methode, bei der die erste Ableitung zu Hilfspunkten $k+1/2$ und $k-1/2$ zwischen zwei Rechenpunkten x_k und x_{k+1} über die Zentrale-Differenzen-Methode approximiert wird:

$$\left(\frac{\partial c_A}{\partial x} \right)_{k+\frac{1}{2}} \approx \frac{c_{A,x_{k+1}} - c_{A,x_k}}{x_{k+1} - x_k}, \quad \left(\frac{\partial c_A}{\partial x} \right)_{k-\frac{1}{2}} \approx \frac{c_{A,x_k} - c_{A,x_{k-1}}}{x_k - x_{k-1}}. \quad (7.16)$$

Die erhaltenen Ausdrücke werden anschließend in eine Approximation nach der Zentrale-Differenzen-Methode der zweiten Ableitung eingesetzt, so dass

$$\left(\frac{\partial^2 c_A}{\partial x^2} \right)_k \approx \frac{\left(\frac{\partial c_A}{\partial x} \right)_{k+\frac{1}{2}} - \left(\frac{\partial c_A}{\partial x} \right)_{k-\frac{1}{2}}}{h} \quad (7.17)$$

für die Ableitung in eine Raumrichtung erhalten wird. Der Index k steht für einen Rechenpunkt des Gitters; h bezeichnet die Zelllänge der kubischen/quadratischen Zellen. Ist Δc_A für eine Rechenzelle zu berechnen, die Randzelle des Bilanzgebiets ist, so stehen in Richtung der Bilanzgebietberandung keine Konzentrationswerte für die Berechnung nach Gl.(7.16) zur Verfügung; sie werden durch Anwendung der Neumann-Randbedingung angegeben.

Im Fall von adaptiv verfeinerten Gittern stoßen Zellen unterschiedlicher Verfeinerungsebenen direkt aneinander, wobei der Unterschied in der Verfeinerungsebene zwischen direkt benachbarten Zellen in FLUENT maximal eine Verfeinerung betragen kann, was zu so genannten hängenden Knoten führt:

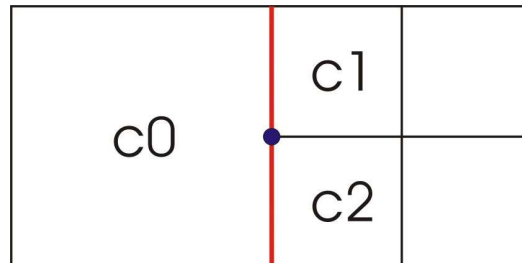


Abb. 7.3 Schematische Skizze eines hängenden Knotens auf einem adaptiv verfeinerten Gitter quadratischer Zellen.

Als hängender Knoten wird dabei der Mittelpunkt der Seite der größeren Zelle bezeichnet, welcher Eckpunkt der benachbarten, kleineren Zellen ist. Dadurch ist die Seite der größeren Zelle in vier (3D-Gitter) bzw. zwei (2D-Gitter) Flächenelemente/Linienelemente aufgeteilt, für die jeweils der Fluss in Normalenrichtung zur Berechnung des Quellterms in Gl. (7.13) berechnet werden muss. Es hat sich jedoch gezeigt, dass eine manuelle Berechnung dieser Flüsse in FLUENT nicht möglich ist, wenn hängende Knoten im Gitter auftreten. Die manuelle Berechnung von Δc_A ist nur auf uniformen Gittern möglich, was jedoch im Fall von 3D-Rechnungen die realisierbare Auflösung begrenzt – vgl. Kap. 3. Eine Begrenzung der Berechnung der Produktverteilung auf ein uniform verfeinertes Gitter, das sich über das Rechenggebiet erstreckt, für das gemäß Kap. 3/5 die adaptive Verfeinerung des Gitters zur vollständigen Auflösung des Konzentrationsfelds vorgenommen wird, ermöglicht eine Auflösung von ca. 1 μm in diesem Bereich im Fall des T200-Mikroreaktors. Diese Auflösung reicht nicht aus, um die Konzentrationsfelder der Spezies aus RI bei Schmidt-Zahlen im Bereich $Sc = 1000$ vollständig aufzulösen. Prinzipiell ist es jedoch mit dem beschriebenen Ansatz aus Gl. (7.13) möglich, für eine irreversible Reaktion zweiter Ordnung mit einem Produkt (Reaktion RI) die Produktverteilung zu berechnen – vgl. Abb. 7.4.

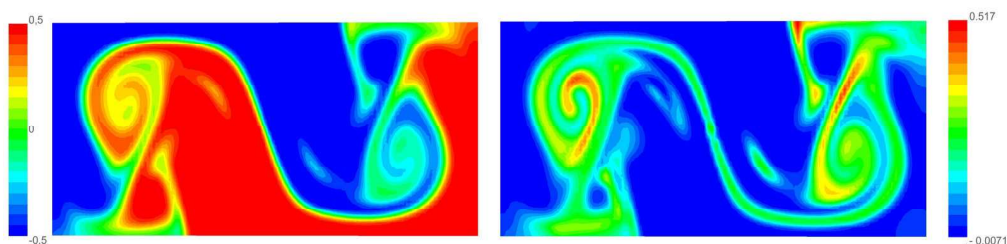


Abb. 7.4 Numerisch berechnete Konzentrationsfelder der Edukte (links) und des Produkts (rechts) einer quasi-instantanen, irreversiblen Reaktion zweiter Ordnung in einem T200-Mikroreaktor bei $Re = 186$. Die Konzentrationsfeldaufnahmen stammen von dem Querschnitt bei $z = 250 \mu\text{m}$. Die numerisch berechneten Konzentrationsfelder der Edukte werden durch die Verteilung des passiven Skalars ϕ angezeigt (linkes Bild), wohingegen die Produktverteilung durch das Konzentrationsfeld direkt gegeben ist (rechtes Bild).

Für beide Spezies wurde dabei eine Schmidt-Zahl von $Sc = 1000$ angenommen. Die Simulationen wurden für einen T200-Mikroreaktor im Bereich des Engulfment-Flows ($Re = 186$) durchgeführt. Es zeigte sich, dass mit dem in Gl. (7.13) beschriebenen Ansatz prinzipiell die Berechnung der Produktverteilung einer irreversiblen Reaktion zweiter Ordnung mit einer quasi-instantanen Reaktionskinetik möglich ist. Allerdings ist auch festzustellen, dass bei der Berechnung des Produktkonzentrationsfelds keine Beschränkung der Lösung auf physikalisch sinnvolle Werte vorliegt. Dies ist auf die Verwendung unterschiedlicher Diskretisierungsschemata zur Linearisierung der Transportprozesse (QUICK-Verfahren) und des Quellterms (Zentrale-Differenzen-Methode) zurückzuführen.

7.3 Besonderheiten bei der Implementierung quasi-instanter Reaktionen in das axiale Evolutionsmodell

In Gl. (7.5) ist der Diffusionskoeffizient eine Funktion des durch Gl. (7.4) definierten Skalars $\phi(\mathbf{x})$. Damit ist der Diffusionskoeffizient $D_{\phi(\mathbf{x})}$ ebenfalls eine Funktion des Ortes. Diese Ortsabhängigkeit muss bei der Überführung von Gl. (7.5) in die parabolisierte Speziesgleichung in Divergenzform berücksichtigt werden:

$$\frac{1}{w(\mathbf{x})} \text{div}_{x,y} (D_{\phi}(\mathbf{x}) \nabla_{x,y} \phi(\mathbf{x})) = \frac{1}{w(\mathbf{x})} [\nabla_{x,y} D_{\phi}(\mathbf{x}) \cdot \nabla_{x,y} \phi(\mathbf{x}) + D_{\phi}(\mathbf{x}) \Delta_{x,y} \phi(\mathbf{x})] \quad (7.18)$$

Die aus der lokalen Abhängigkeit des Diffusionskoeffizienten von ϕ resultierende Ortsabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten ist durch den Einbau eines weiteren Korrekturterms zu berücksichtigen. Dieser zusätzliche Korrekturterm wird ebenfalls als Quellterm in die zu lösende Differentialgleichung eingebaut:

$$S_{\text{diff.inst.}} = \frac{1}{w} \nabla_{x,y} D_{\phi}(\mathbf{x}) \cdot \nabla_{x,y} \phi(\mathbf{x}). \quad (7.19)$$

Bei der Überführung von Gl. (7.13) in die parabolisierte Form ist es notwendig, auf den Quellterm und damit die rechte Seite der Gleichung die gleichen Annahmen anzuwenden wie auf die linke Seite der Gleichung. Das heißt, die axiale Diffusion ist vernachlässigbar und die axiale Geschwindigkeitskomponente ist nicht negativ. Die Überführung von Gl. (7.13) in ihre parabolisierte Form liefert:

$$(\partial_t c_P + \partial_t c_A) = -\mathbf{v}_{2D} \cdot (\nabla_{x,y} c_P + \nabla_{x,y} c_A) + \frac{D_P \Delta_{x,y} c_P + D_A \Delta_{x,y} c_A}{w(x,y)} \quad (7.20)$$

mit $\mathbf{v}_{2D} = (u(t,x,y)/w(t,x,y), v(t,x,y)/w(t,x,y))$. In dieser Gleichung treten zwei Ableitungen nach der Zeit auf, wobei $\partial_t c_A$ auf Grund der Tatsache, dass die verwendeten skalaren Transportgleichungen von FLUENT nacheinander gelöst werden und das durch Gl. (7.20) beschriebene Problem eine eindeutige Fortschrittsrichtung besitzt, approximiert werden kann durch:

$$\partial_t c_A = \frac{c_A^{n+1} - c_A^n}{\Delta t}. \quad (7.21)$$

Darin ist $t+1$ der Zeitpunkt, zu dem Gl. (7.20) gelöst werden soll und zu dem das Konzentrationsfeld der Edukte A und B bereits berechnet wurde. Der Zeitpunkt t ist jener, von dem aus der Zeitschritt in Richtung $t+1$ durchgeführt wird. Um nun Gl. (7.20) mit dem Quellterm

$$S_{2D, \text{Produkt}} = -\mathbf{v}_{2D} \cdot \nabla_{x,y} c_A + \frac{D_A}{w} \Delta c_A - \left(\frac{c_A^{n+1} - c_A^n}{\Delta t} \right) \quad (7.22)$$

lösen zu können, müssen Konzentrationswerte c_A zu zwei Zeitpunkten bereitgestellt werden. c_A^{t+1} kann direkt aus der Lösung von Gl. (7.5) übernommen werden, c_A^t muss zuvor in geeigneter Weise für jeden Rechenpunkt gespeichert werden. Die in $S_{2D, \text{Produkt}}$ auftretenden Gradienten werden in der beschriebenen Weise berechnet. Das weitere Vorgehen zur Implementierung von

$$\partial_t c_P + \mathbf{v}_{2D} \cdot \nabla_{x,y} c_P - \frac{D_P \Delta_{x,y} c_P}{w} = -\mathbf{v}_{2D} \cdot \nabla_{x,y} c_A + \frac{D_A \Delta_{x,y} c_A}{w} - \left(\frac{c_A^{n+1} - c_A^n}{\Delta t} \right) \quad (7.23)$$

erfolgt dann wie in Kap. 5 beschrieben.

8. Mischen und das Umsatzverhalten chemischer Reaktionen

Numerische Simulationen zum Transport eines Spurstoffes in einem T-Mikroreaktor mit einer anschließenden Auswertung des Verweilzeitverhaltens, der Intensität des Mischens und der Längenskala, auf welcher Segregation auftritt, sind eine Möglichkeit, das Mischverhalten von (Mikro-)Reaktoren zu untersuchen. Das Umsatzverhalten einfacher und die erzielte Selektivität komplexer chemischer Reaktionen eröffnen einen weiteren Zugang zu einer Bewertung des reaktiven Strömungsmischens in Mikroreaktoren.

Mit Hilfe chemischer Reaktionen kann die Mischgüte bewertet werden, weil Produktverteilung und Ausbeute nicht nur von eventuell im Reaktor anwesenden Katalysatoren, dem Lösungsmittel, der Stöchiometrie und der Temperatur beeinflusst werden, sondern auch durch die Mischintensität, den Reaktortyp und die Strömungseigenschaften des Lösungsmittels bestimmt werden. Umsatz und Selektivität werden vom Mischzustand beeinflusst, wenn die charakteristische Zeitskala der chemischen Reaktion ungefähr gleich der des limitierenden, d. h. des langsamsten, Mischprozesses ist. Die Wechselwirkungen zwischen chemischen Reaktionen und dem Mischzustand auf verschiedenen Längenskalen sind bereits seit langem in der Literatur bekannt. Erste Beispiele finden sich bei [Danckwerts 1958] und [Zwietering 1959]. Untersuchungen des reaktiven Strömungsmischens in turbulenten Strömungen wurden beispielsweise von [Bourne 2003] und [Baldyga und Bourne 1999] vorgenommen. Zudem beschäftigten sich [Baldyga et al. 1997] mit den Wechselwirkungen zwischen chemischen Reaktionen und dem Mischen auf verschiedenen Längenskalen. Für laminare Strömungen in viskosen Medien wurde das reaktive Strömungsmischen von [Linjie et al. 2005] und von [Troelstra et al. 2002] untersucht. [Szalai et al. 2003] untersuchten die Auswirkungen von Diffusion und Konvektion auf den Fortschritt einer Reaktion in chaotischen, aber noch laminaren Strömungen. Der Einfluss des Mischzustandes auf komplexe Reaktionssysteme wurde beispielsweise von [Villiermaux 1991] untersucht. Beispiele für eine Analyse der Mischgüte mittels der Iodbildungsreaktion im speziellen Fall des Mikroreaktors finden sich in [Trippa und Jachuck 2004]. Weitere Beispiele für die Untersuchungen des Einflusses von Mischvorgängen auf den Ablauf chemischer Reaktionen in Mikroreaktoren wurden von [Hessel et al. 2004] beschrieben.

Laufen die Transportprozesse langsam gegenüber der chemischen Reaktion, so kann der Grad der Vermischung qualitativ über die Ausbeute und Selektivität chemischer Reaktionen bewertet werden. Bestimmt die Vermischungsgeschwindigkeit die gemessene Reaktionsgeschwindigkeit einer einfachen, irreversiblen Reaktion, so liegt eine Mischungsmaskierte Reaktion vor. Wird die Reaktionsgeschwindigkeit ausschließlich von den Transportprozessen bestimmt, liegt eine Mischungslimitierung vor. Ist hingegen die Bildung des Begegnungskomplexes der langsamste Teilprozess, so ist die Reaktionsgeschwindigkeit begegnungslimitiert – vgl. [Roessler und Rys 2001]. Ein Teilprozess gilt bei dieser Betrachtung dann als geschwindigkeitslimitierend, wenn die Kinetik des Gesamtvorgangs durch diesen einzelnen Transportvorgang bestimmt wird – [Roessler und Rys 2001]. Schnelle und quasi-instantane Reaktionen, die mischungslimitiert sind, können somit im Sinne eines Detektors für Inhomogenitäten bis in den molekularen Bereich verwendet werden.

Die im Rahmen von Experimenten zur Analyse der Produktverteilung eingesetzte μ LIF-Technik ermöglicht Untersuchungen, bei denen die lokale Produktverteilung aufgelöst wird – vgl. [Hoffmann et al. 2007]. In Kombination mit numerischen Simulationen, die eine einfache Variation der Reaktions- und Prozessparameter erlauben und mitunter eine noch feinere Auflösung lokaler Strukturen liefern als das Experiment, ist eine detaillierte Analyse des Strömungsmischens möglich. Umsatz und Selektivität der Reaktionen liefern dabei nicht nur Aussagen über den Mischzustand, sondern führen direkt zu Kennzahlen, die in der Verfahrenstechnik zur Bewertung eines Prozesses verwendet werden. Chemische Reaktionen erlauben allerdings nur eine qualitative Beurteilung der Mischgüte. Sie werden deshalb oftmals eingesetzt, um das relative Mischverhalten unterschiedlicher Reaktortypen bzw. Betriebsweisen ein und desselben Reaktors miteinander zu vergleichen. Auf Grund der Abhängigkeit der Selektivität von den Anfangskonzentrationen der miteinander reagierenden Spezies ist eine quantitative Beurteilung der Mischgüte über die Selektivität eines Reaktionssystems nicht möglich. Die Selektivität ist damit kein Mischmaß im eigentlichen Sinn – vgl. [Kölbl et al. 2008].

Die Reaktionskinetik gibt dabei die Geschwindigkeit wieder, in der die reaktiven Spezies miteinander bei homogener Vermischung auf molekularer Ebene reagieren.¹ Abweichungen von der Reaktionskinetik im Sinne von festgestellten anderen Zeitskalen sowie Abweichungen in den auf der Basis der Reaktionskinetik berechneten Ausbeuten und Selektivitäten lassen darauf schließen, dass Transportprozesse (einschließlich Stoffübergang in mehrphasigen Systemen) und damit die Makrokinetik Einfluss auf die Reaktion genommen haben.

Auf Grund dieser Zusammenhänge kommen für die Analyse des Mischzustands mittels chemischer Reaktionen solche Systeme zur Anwendung, in denen zumindest eine schnelle Reaktion auftritt. Als schnelle Reaktion wird

¹ Zur Messung von Reaktionskinetiken schneller chemischer Reaktionen sei an dieser Stelle auf [Hague 1969] verwiesen.

dabei im Fall des hier untersuchten reaktiven Strömungsmischens in einem einphasigen, wässrigen Medium eine Reaktion angesehen, deren Zeitskala um ca. den Faktor 100 kleiner als die kleinste Zeitskala des langsamsten Transportschritts ist. Abschätzungen der Zeitskalen der einzelnen Transportprozesse werden dabei aus Simulationen des Strömungsmischens mit Spurstoffen gleicher Schmidt-Zahlen wie die der Edukte erhalten.

Systeme, bei denen die chemische Reaktion und der langsamste Transportprozess auf der gleichen Zeitskala ablaufen, oder Systeme, bei denen die langsamsten Transportprozesse weniger Zeit benötigen als die langsamsten (Teil-)Reaktionen, sind für eine Analyse des Mischzustandes nicht geeignet, denn bei diesen findet die Reaktion erst statt, wenn bereits die Vermischung der Spezies hinunter bis auf die molekulare Ebene stattgefunden hat.

Die hier wiedergegebenen Überlegungen gelten sowohl für einphasige Systeme mischbarer Fluide wie für nicht- oder nur geringfügig mischbare ein- und mehrphasige Systeme. Bei letzteren kommt der Stoffübergang von einer Phase in die andere als weiterer, eventuell limitierender Transportprozess hinzu. Eine Vergrößerung der Kontaktfläche zwischen den einzelnen Phasen durch die Intensivierung des Mischens führt bei diesen Systemen zu einer Verbesserung des Stoffübergangs und kann damit zu einer Erhöhung von Ausbeute und Selektivität beitragen.

8.1 Auswahlkriterien für Reaktionssysteme zur qualitativen Beurteilung des Strömungsmischens in T-Mikroreaktoren

Nachfolgend werden einige Kriterien aufgeführt, die bei der Auswahl eines Reaktionssystems zur qualitativen Beurteilung des Strömungsmischens zu beachten sind.

8.1.1 Reaktionsordnung

Für einphasige Systeme, wie sie im Rahmen dieser Arbeit ausschließlich untersucht wurden, können sowohl einfache Reaktionen als auch komplexe Reaktionssysteme für die Beurteilung des Strömungsmischens herangezogen werden. Wichtig ist, dass die Reaktionsordnung der ausgewählten Reaktionen größer als Eins ist. Reaktionen erster bzw. pseudo-erster Ordnung werden nämlich nicht durch die Speziesverteilung beeinflusst. Bei diesen Reaktionen wird die erhöhte Reaktionsrate in den Regionen, in denen die Spezieskonzentration über dem Mittelwert liegt, durch die erniedrigte Reaktionsrate in den Regionen, in welchen die Spezieskonzentration unter dem Mittelwert liegt, kompensiert. Diese Mittelung der Reaktionsraten ist für Reaktionen mit einer Reaktionsordnung größer als Eins nicht mehr anwendbar. Für solche Reaktionen existieren zwei andere Grenzfälle: Dort, wo die miteinander reagierenden Spezies vollständig voneinander segregiert vorliegen, findet keine Reaktion statt, wohingegen die Reaktion mit der maximalen Geschwindigkeit dort abläuft, wo die Spezies homogen vermischt vorliegen. Zwischen diesen beiden Zuständen, d. h. im Bereich unvollständiger Vermischung findet die Reaktion nur an der Kontaktfläche zwischen den unterschiedlich zusammengesetzten Fluidelementen statt.

Eine weitere wichtige Anforderung an die Reaktionsordnung bezüglich einer Bewertung der Mischgüte ist, dass die Reaktion unabhängig von den lokalen Konzentrationen immer nach dem gleichen Mechanismus ablaufen muss. Dies ist insofern relevant, als oftmals zu den für die experimentelle Analyse des Mischzustands verwendeten Reaktionen nur eine globale Reaktionskinetik bekannt ist und diese bei unterschiedlichen Spezieskonzentrationen variiert. Eine solche Kinetik kann jedoch lokal durch die Zusammensetzung der Reaktionslösung beeinflusst sein. So existieren beispielsweise für die in der Literatur vielfach zur Bewertung von Mischzuständen eingesetzte Villiermaux-Dushman-Reaktion verschiedene Geschwindigkeitsgesetze in Abhängigkeit von der lokalen Ionenstärke: Das Parallelreaktionssystem aus Neutralisationsreaktion und Iodbildung (für weitere Details siehe unten) zeigt sowohl in der Geschwindigkeitskonstanten [Guichardon et al. 1997] der Gesamtreaktion zur Iodbildung als auch in der Reaktionsordnung [Schmitz 1999] eine Abhängigkeit von der Ionenstärke.

Für eine qualitative Bewertung des Strömungsmischens sind vor diesem Hintergrund einfache Reaktionen im Sinne irreversibler Reaktionen zweiter Ordnung oder konkurrierender, irreversibler Folgereaktionen zweiter Ordnung mit einer festen, d. h. konstanten Kinetik besonders geeignet. Beispiele für solche Reaktionen zur Analyse des Mischzustandes finden sich in [David et al. 1984].

8.1.2 Kinetik vs. Thermodynamik

Bei konkurrierenden Folge- und Parallelreaktionen muss zwischen kinetischen und thermodynamischen Effekten hinsichtlich der erreichbaren bzw. erzielten Selektivität unterschieden werden. Die bisher getroffenen Aussagen gelten nur für den Fall, dass allein die Kinetik der Hinreaktion die Selektivität des Reaktionssystems beeinflusst. Dies wird insbesondere dann der Fall sein, wenn die miteinander gekoppelten Reaktionen quasi irreversibel sind,

also die Geschwindigkeit der Rückreaktion vernachlässigbar klein ist. Handelt es sich bei den konkurrierenden Reaktionen um reversible Reaktionen, kann die ermittelte Selektivität nicht direkt auf das Zusammenspiel von Reaktionskinetik und Transport zurückgeführt werden. Dazu ein Beispiel: Gegeben seien zwei reversible Reaktionen, die zu zwei Chelatkomplexen führen. In diesem System einer konkurrierenden Parallelreaktion seien die Spezies A und die Spezies C zwei Chelatliganden und die Spezies B ein Metallion, welches sowohl mit A als auch mit C einen Chelatkomplex bildet. Beide Bildungsreaktionen seien reversibel. Wenn nun die Dissoziationskonstante des Komplexes P , gebildet aus $A + B \rightleftharpoons P$, größer ist als die Dissoziationskonstante des Komplexes Q , gebildet aus $C + B \rightleftharpoons Q$, aber die Bildungsreaktion des Komplexes P deutlich schneller ist als die Bildung des Komplexes Q , so wird die Reaktionslösung nach kurzer Zeit deutlich mehr P als Q aufweisen. Wenn allerdings die hydrodynamische Verweilzeit ausreicht, dass sich das thermodynamische Gleichgewicht einstellen kann, wird die Reaktionslösung gemäß dem thermodynamischen Gleichgewicht mehr Q als P aufweisen, sofern ein äquimolarer Ansatz aller drei Edukte gewählt wurde und eine einfache Stöchiometrie vorliegt, also der stöchiometrische Faktor aller Spezies Eins ist. Ein solches Reaktionssystem kann nur dann für eine Mischgüteanalyse verwendet werden, wenn die Einstellung des Gleichgewichts langsam abläuft, d. h. der Gleichgewichtszustand sich nicht im Reaktor bzw. während der sich anschließenden Analysen einstellt. Diese Überlegungen zeigen, dass für die Analyse des Mischzustands mittels chemischer Reaktionen insbesondere quasi-irreversible Reaktionen geeignet sind. Es handelt sich dabei um Reaktionen, bei denen die Geschwindigkeitskonstante der Rückreaktion um mehrere Größenordnungen kleiner ist als die der Hinreaktion. Ein Beispiel für so eine Reaktion ist die Neutralisationsreaktion zwischen Salzsäure und Natronlauge.

8.1.3 Einfluss der Mehrskaligkeit des reaktiven Strömungsmischens

Ob bei einem System irreversibler, konkurrierender Reaktionen neben dem Reaktionsprodukt der schnellen Reaktion auch das der langsamen auftritt, hängt nicht allein von der Kinetik und dem langsamsten Transportschritt ab, sondern von dem Zusammenspiel aller Längenskalen respektive Zeitskalen des reaktiven Strömungsmischens.

Für das reaktive Strömungsmischen eines einphasigen Systems mit (ideal) verdünnt gelösten, reaktiven Spezies in einem kontinuierlich durchströmten T-Mikroreaktor ist neben der Reaktions- und Diffusionszeit auch die hydrodynamische Verweilzeit als weitere Einflussgröße zu berücksichtigen. Diese ist auf Grund der kurzen Abmessungen der hier untersuchten Mikroreaktoren klein. Für ein System einer Parallel- bzw. Folgereaktion bedeutet dies, dass das Reaktionsprodukt der langsamen Reaktion nicht im Reaktor gebildet wird, wenn die Reaktionszeit dieser Reaktion größer als die hydrodynamische Verweilzeit ist. In so einem Fall ist die Selektivität der konkurrierenden, schnellen Reaktion maximal und keine Funktion der Mischgüte mehr. Genauso ist eine maximale Selektivität zu erwarten, wenn in einem System konkurrierender Parallelreaktionen des Typs: $A + B \rightarrow P$ (RI) als schnelle und $C + B \rightarrow Q$ (RII) als langsame Reaktion vorliegt, so dass $k_{RI} \gg k_{RII}$ ist, und ferner die Diffusion des an beiden Reaktionen teilnehmenden Edukts B langsam gegenüber der Diffusion der beiden Edukte A und C und die Diffusionszeit des Edukts A kürzer als die Reaktionszeit der zweiten Reaktion ist.

Diese einfachen Beispiele zeigen, dass die Berücksichtigung aller Teilprozesse und der zugehörigen Zeitskalen des reaktiven Strömungsmischens notwendig ist. Anhand einer ganzheitlichen Betrachtung aller relevanten Zeitskalen lässt sich beurteilen, in wie weit bei einer konkurrierenden Parallel- oder Folgereaktion durch unzureichende Vermischung eine Beeinflussung der Selektivität erfolgt.

Bereits [Bourne 2003] hat für turbulente Systeme gezeigt, dass die Selektivität einer irreversiblen, konkurrierenden Folge- bzw. Parallelreaktion eine Funktion des Verhältnisses der Geschwindigkeitskonstanten, der Eduktkonzentrationen sowie aller für den Prozess relevanten Zeitskalen ist. Für den Fall des laminaren, reaktiven Strömungsmischens im T-Mikroreaktor ist die Produktverteilung einer konkurrierenden Parallelreaktion der Form $A + B \rightarrow P$ und $B + C \rightarrow Q$ von den folgenden Freiheitsgraden abhängig:

$$S = S\left(\frac{k_2}{k_1}, \frac{\dot{n}_{B,0}}{\dot{n}_{A,0}}, \frac{\dot{n}_{C,0}}{\dot{n}_{A,0}}, \frac{\tau_D}{\tau_h}, \frac{t_{mix}}{\tau_R}\right). \quad (8.1)$$

Darin ist k_2/k_1 das Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten der beiden irreversiblen Parallelreaktionen. Das Eduktstoffmengenverhältnis $\dot{n}_{B,0}/\dot{n}_{A,0}$ bzw. $\dot{n}_{C,0}/\dot{n}_{A,0}$ entscheidet maßgeblich über die Produktverteilung. So wird auch bei homogener Vermischung Produkt aus beiden Reaktionen auftreten, wenn die Stoffmenge des an beiden Reaktionen teilnehmenden Edukts größer als die jeweiligen Stoffmengen der beiden anderen Edukte ist. Zusammen mit den Eduktstoffmengen bestimmt das Verhältnis der Einlassvolumenströme $V_{B,0}/V_{A,0}$ bzw. $V_{C,0}/V_{A,0}$ die Konzentration aller miteinander reagierenden Stoffe im Reaktor und damit die Produktverteilung.

Das Verhältnis zwischen der Diffusions- und Konvektionszeit τ_D/τ_R bestimmt darüber, welcher der beiden Transportprozesse der langsamere ist und damit die Vermischungsdauer bestimmt. Das Verhältnis zwischen der Mischzeit t_{mix} und der Reaktionszeit τ_R entscheidet darüber, welcher der beiden Prozesse – Transport oder Reaktion – beim reaktiven Strömungsmischen den größeren Einfluss auf die Produktverteilung hat.

8.1.4 Aussagekraft einfacher Reaktionen für die Mischgütebeurteilung

Bereits einfache Reaktionen wie die Neutralisationsreaktionen zwischen Salzsäure und Natronlauge können für die (relative) Bewertung von Mischzuständen herangezogen werden. Die genannte Neutralisationsreaktion verläuft in einem homogen vermischten System so schnell, dass sofort das Endprodukt Wasser und die gelösten, nicht an der Reaktion beteiligten Ionen Na^+ und Cl^- vorliegen. In einem segregierten System wird sich der maximale Umsatz im Gegensatz zu dem homogenen System nicht unmittelbar einstellen. Je nach erzielter Mischgüte wird der maximale Umsatz schneller oder langsamer erreicht. Durch eine Verbesserung der konvektiven Vermischung und damit der Ausgangsbedingung für die Diffusion kann bei solchen transportlimitierten Systemen die Raumzeitausbeute gesteigert werden.

8.1.5 Aussagekraft konkurrierender Parallel- und Folgereaktionen für die Mischgütebeurteilung

Die Produktverteilung bei Parallelreaktionen oder konkurrierenden Folgereaktionen kann mischungssensitiv sein. Für einen äquimolaren Ansatz der Edukte, die nicht an mehreren Reaktionen teilnehmen und einer Eduktkonzentration der Spezies, die an mehreren Reaktionen teilnimmt, welche kleiner oder gleich der Konzentration der anderen Reaktionspartner ist, wird im Fall einer homogenen Vermischung nach Abschluss der Reaktion eine Produktverteilung entsprechend der Reaktionskinetiken erhalten. Eine Limitierung einer oder mehrerer Reaktionen durch Transportprozesse, wie sie bei unvollständigem Mischen auftritt, kann jedoch zu Abweichungen von den sich durch die reine Kinetik ergebenden Ausbeuten führen. Diese Abweichungen sind somit ein sicheres Indiz für eine unvollständige Mischung. Der Vergleich der zu verschiedenen Mischzuständen erhaltenen Selektivitäten zu ein und derselben Folge- oder Parallelreaktion erlaubt eine relative Beurteilung der Mischgüte der einzelnen Mischzustände.

Neben einer Einflussnahme auf die Vermischung selbst kann der Anwender die Selektivität eines Prozesses auch durch die Veränderung der Prozesstemperatur, die Art und Geschwindigkeit der Eduktzugabe, das Konzentrationsverhältnis der Edukte zueinander oder durch Verdünnen aller Eduktkonzentrationen beeinflussen. Diese Maßnahmen sollen jedoch im Rahmen dieser Arbeit nicht weiter untersucht werden.

8.2 Beispielsysteme

Abweichungen von der durch die Mikrokinetik gegebenen Selektivität für komplexe Reaktionssysteme sind in der Literatur für Nitrierungen [Tolgyesi 1965] und [Ridd 1971], Bromierungen [Bourne et al. 1977] aromatischer Verbindungen sowie für Azokupplungen [Kaminski et al. 1983] bekannt. Für konkurrierende Folgereaktionen wurden Abweichungen von der sich aus dem Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten ergebenden theoretischen Selektivität z. B. bei Reaktionen von Diaminen [Agre et al. 1956], [Stoutland et al. 1959] und [Jacobson et al. 1987] beobachtet, wobei in den genannten Fällen die Abweichungen in der Selektivität auf unzureichende Vermischung der miteinander reagierenden Edukte zurückgeführt werden [Rys 1976 und 1977] können.

8.2.1 Villermoux-Dushman-Reaktion

Eine Reaktion, die in der Literatur immer wieder genannt wird, wenn es darum geht, die Mischgüte über die Selektivität einer konkurrierenden Parallelreaktion zu bewerten, ist die Villermoux-Dushman-Reaktion - vgl. [Fournier et al. 1996] und [Guichardon et al. 1997]. Dieses Reaktionssystem besteht aus einer instantanen Säure-Base-Reaktion (R_{VDI}) und der quasi-irreversiblen Bildung von Iod aus Iodid und Iodat (R_{VDII}) in einem wässrigen, basischen Milieu:



Als Säure wurde von [Panić et al. 2004] Schwefelsäure eingesetzt. Als Iodid bzw. Iodat wurde jeweils das Kaliumsalz verwendet.

Die Reaktion R_{VDI} beschreibt die Neutralisationsreaktion eines Puffersystems. Diese Reaktion läuft wesentlich schneller als die Iodbildung ab. Durch die schnelle Einstellung des Gleichgewichts (R_{VDI}) wird eine zugegebene Stoffmenge einer Brönstedt-Säure in Konkurrenz zu der Iodbildungsreaktion verbraucht und damit der pH-Wert bei nicht zu großen, lokalen Konzentrationen an Säure auf einem Niveau gehalten, bei dem keine Iodbildung stattfindet. Die Bildung von Iod erfolgt bei $pH^* \approx 7$. Im Bereich $pH = 8,5 \dots 9,5$ ist Iod stabil; bei höheren pH-Werten kommt es zur Disproportionierung. Die Reaktion R_{VDII} ist eine Oxidationsreaktion, die in dieser Weise nur im basischen Medium abläuft. Im sauren Medium erfolgt die thermodynamische Bildung von Iod aus den gleichen Edukten.

Die Reaktion R_{VDII} ist eine schnelle, aber gegenüber R_{VDI} langsamere Reaktion. Ihre Reaktionszeit liegt in Bereichen der Mischzeit, so dass der Ablauf dieser Reaktion signifikant von der erzielten Mischgüte im System abhängt. Sinkt der lokale pH-Wert unter den mittleren pH-Wert ($8,5 < pH_m < 9,5$), wird also lokal pH^* erreicht, erfolgt an dieser Stelle die Bildung von Iod. Eine solche Absenkung des pH-Wertes ist lokal nur möglich, wenn die lokale pH-Wert-Änderung durch Zugabe einer Säure nicht vollständig durch den Dihydrogenboratpuffer abgefangen werden konnte. Die Bildung von Iod wird so lange stattfinden, bis durch Diffusion an die Stelle einer erhöhten H_3O^+ -Ionenkonzentration Dihydrogenborationen gelangen und mit dem H_3O^+ -Ionen der Brönstedt-Säure abreagieren.

Lokale Abweichungen von einer homogenen Vermischung werden somit durch die Bildung von Iod angezeigt, das in Form des sich über eine Gleichgewichtsreaktion mit freiem Iodid bildenden Triiodids mittels UV/VIS-Spektroskopie bei $\lambda = 290$ bzw. $\lambda = 353 \text{ nm}$ detektiert werden kann:



mit

$$K = \frac{\langle I_3^- \rangle}{\langle I_2 \rangle \langle I^- \rangle} = 736 \frac{m^3}{mol} \quad (8.2)$$

Ist die Iodidionenkonzentration niedriger als $c = 1,4 \cdot 10^{-1} \text{ mol/L}$, erfolgt keine Bildung von Triiodid. Diese Reaktion (R_{VDIII}), deren Gleichgewicht (Gl. (8.2)) deutlich auf der Produktseite liegt, entzieht dem Iod-Bildungsgleichgewicht das gebildete Iod, so dass das Gleichgewicht R_{VDII} auf der Produktseite liegt.

Die Villiermaux-Dushman-Reaktion wurde zuerst verwendet, um die Mischgüte in Rührkesseln zu untersuchen. Dabei wurde jeweils zu einer gerührten Vorlage mit Dihydrogenborat-, Iodid- und Iodationen Schwefelsäure als Protonenlieferant zugegeben [Guichardon und Falk 2000]. Bereits 1999 wurde die Villiermaux-Dushman-Reaktion von [Ehrfeld et al. 1999] verwendet, um das Mischverhalten in Mikrostrukturen experimentell zu untersuchen. Konzentrationsangaben für die Durchführung dieser Reaktion in Mikroreaktoren finden sich z. B. in [Panić et al. 2004] sowie in [Trippa und Jachuk 2004] und [Hecht et al. 2008]. In den genannten Artikeln wurde jeweils der Produktstrom am Reaktorauslass ausgewertet, eine integrale Selektivität ermittelt und für die Bewertung der Vermischung verwendet.

Die so festgestellte Selektivität ist allerdings keine absolute Größe zur Beurteilung der Mischgüte, denn sie ist von den gewählten Konzentrationen abhängig. So fanden [Kölbl et al. 2008], dass die Sensitivität der Villiermaux-Dushman-Reaktion bei der Anwendung in Mikroreaktoren erheblich von den gewählten Konzentrationen abhängt. Zur Erhöhung der Sensitivität dieser Methode gegenüber unterschiedlichen Mischungszuständen sind hohe Eduktkonzentrationen zu verwenden, weil die Sensitivität mit den Eingangskonzentrationen ansteigt. Dies führt allerdings zu dem Problem, dass für hohe Konzentrationen des Triiodids die Umrechnung der gemessenen Lichtabsorption in Konzentrationswerte auf der Grundlage des Lambert-Beer'schen Gesetzes unter Umständen nicht mehr gilt, weil kein linearer Zusammenhang mehr zwischen der gemessenen Extinktion und der Triiodidkonzentration besteht. Zudem wurde von [Hecht et al. 2008] beobachtet, dass bei hohen Eduktkonzentrationen sich das gebildete Iod an den Wänden des Reaktors ablagert, was insbesondere bei kleinen Kanalabmessungen zu Veränderungen der Reynolds-Zahl im Mikrokanal und zu Verstopfungen führt.

Die Kinetik der Villiermaux-Dushman-Reaktion hängt von einer Vielzahl von Parametern ab, so dass die aus verschiedenen Anlagenkonzepten (Mikroreaktor, Rührkessel etc.) erhaltenen Selektivitäten nicht immer miteinander verglichen werden können. Im Fall eines T-Mikroreaktors erlaubt das Reaktionssystem jedoch einen Vergleich von Mischgüten, sofern nur ein Einflussfaktor wie die mittlere Strömungsgeschwindigkeit variiert wird. [Kockmann et al. 2006] haben beispielsweise bei einer Erhöhung der mittleren Strömungsgeschwindigkeit eine

Verringerung des in [Guichardon und Falk 2000] angegebenen Segregationsindexes X_S (vgl. Gl. (8.3)) feststellt.

$$X_S = \frac{n(I_2) + n(I_3^-)}{n_0(H^+)} \left(2 + \frac{n_0(H^+)}{3 n_0(H_2BO_3^-)} \right) \quad (8.3)$$

Darüber hinaus konnten sie am Beispiel dieser Reaktion zeigen, dass eine Verkleinerung des Mikroreaktors ebenfalls zu einer Verringerung des Segregationsindexes führt.

Das heute vorliegende Wissen über die Kinetik der Villiermaux-Dushman-Reaktion reicht noch nicht aus, um sie in numerischen Simulationen des reaktiven Strömungsmischens zur Analyse der Mischgüte einzusetzen. Numerische Simulationen benötigen detaillierte Informationen über die Kinetik der ablaufenden Reaktionen und das Transportverhalten der Spezies. Dazu gehören die Kenntnis der Diffusionskoeffizienten aller an dem Reaktionssystem beteiligten Spezies sowie die Bestimmung der Kinetik und der Reaktionsordnung. Letzteres ist bei der Villiermaux-Dushman-Reaktion problematisch, wie die seit Jahrzehnten anhaltende Diskussion über den Mechanismus und die Gesamtkinetik der Dushman-Reaktion (R_{VDII}) zeigt – vgl. [Dushman 1904], [Abel und Stadler 1926], [Liebhafsky und Roe 1979] und [Schmitz 1999]. [Bourne 2008] gibt eine Reihe von Problemen an, welche mit der Verwendung dieses Systems einhergehen, und kommt zu dem Schluss, dass diese Reaktion sich nicht für die Analyse der Mischgüte eines Systems eignet.

Die in den Artikeln genannten Schwierigkeiten und Unsicherheiten bei der Nutzung dieses Reaktionssystems zur Analyse der Mischgüte beeinträchtigen nicht nur die Auswertung und Beurteilung experimenteller Daten, sondern erschweren insbesondere die Implementierung dieses Reaktionssystems in die Lösungsroutinen eines CFD-Lösers. Ein unbekannter Reaktionsmechanismus – im Sinne der Kenntnis aller ablaufenden Elementarreaktionen – ist dabei für numerische Simulationen unter Verwendung der Finite-Volumen-Methode kein Problem, weil jedes Kontrollvolumen als idealer Rührkessel aufgefasst werden kann. Die Verteilung der Edukte innerhalb eines Kontrollvolumens wird als homogen angenommen. Zur Simulation der Reaktion reicht damit bereits die Kenntnis der globalen Kinetik aus, um die zeitliche Änderung der einzelnen Stoffkonzentrationen für jedes Kontrollvolumen zu berechnen; diese ist jedoch, wie die Literaturbeispiele zeigen, keinesfalls gesichert. Damit ist die Villiermaux-Dushman-Reaktion eine Reaktion, die für numerische Analysen des reaktiven Strömungsmischens auf der Basis des heutigen Kenntnisstands nicht geeignet ist.

8.2.2 Parallelreaktionssysteme fluoreszierender Farbstoffkomplexe

Auf Grund der noch nicht vollständig geklärten Reaktionskinetik und möglicher Einflussfaktoren auf diese wird die Villiermaux-Dushman-Reaktion hier zur Analyse des Einflusses von Transportprozessen auf die Kinetik nicht verwendet. Stattdessen wird die Chelatbildung der beiden fluoreszierenden Farbstoffkomplexe $[CaFluo4]^{3-}$ und $[CaGreen]^{4-}$ als System konkurrierender Parallelreaktionen für die Analyse des Strömungsmischens im T-Mikroreaktor eingesetzt. Für beide Reaktionen sind die benötigten Stoffdaten bekannt, und es existiert eine einfache Kinetik für die Bildung der Reaktionsprodukte. Zudem können beide Produkte dieser Parallelreaktion mit der am IUV in Bremen zur Verfügung stehenden Messapparatur untersucht werden, so dass neben den numerischen Daten auch experimentelle bereitgestellt werden können. Auf die speziellen Eigenschaften dieses Systems wird im Rahmen der Kap. 10 und 12 eingegangen. Dort findet auch eine detaillierte Betrachtung der einzelnen Teilprozesse inklusive einer Bewertung aller Zeitskalen statt.

9. Maße und Kennzahlen zur Beurteilung des reaktiven Strömungsmischens

Die Bewertung des reaktiven Strömungsmischens erfolgt auf der Basis von Größen und Kennzahlen, die das Mischverhalten und die chemischen Reaktionen im T-Mikroreaktor charakterisieren. Die Größen und Kennzahlen werden zu den Konzentrationsfeldern auf senkrecht zur Hauptströmungsrichtung orientierten Querschnitten ausgewertet. Im Fall von 3-D-Simulationsrechnungen ist es notwendig, vor der eigentlichen Auswertung diese Querschnitte zu definieren. Die Auswahl der Zellen erfolgt analog dem Vorgehen, nach dem die Zellen ausgewählt werden, von denen das Konzentrationsfeld zur Initialisierung der Simulationen mit dem axialen Evolutionsmodell gewonnen wird – vgl. Kap. 5.

9.1 Charakterisierung der Mischgüte

Die Mischgüte wird im Rahmen dieser Arbeit wie in den vorangehenden Arbeiten bewertet – vgl. [Bothe et al. 2006] und [Stemich 2006]. Die einzelnen Größen und Kennzahlen werden dabei sowohl für die Simulationen auf dem 3-D- wie auch auf dem 2-D-Rechengitter ausgewertet. Dabei ist darauf zu achten, dass auf den unterschiedlichen Gittern die Auswertung in gleicher Weise durchgeführt wird, um eine Vergleichbarkeit zwischen 3-D- und 2-D-Ergebnissen zu erhalten. Dies ist insofern wichtig, als im 2-D-Fall die axiale Raumrichtung zu einer Zeitvariablen wird, bei der nur Daten vorangehender Zeitschritte zur Verfügung stehen, wenn die Auswertung bereits während der Simulation durchgeführt wird und die Konzentrationsfelder eines jeden Zeitschritts nicht abgespeichert werden.

9.1.1 Intensität des Mischens

Die Charakterisierung der Mischgüte kann im Rahmen von Spurstoffexperimenten auf der Basis der Intensität der Segregation vorgenommen werden, wie sie von [Danckwerts 1952] definiert wurde. Zur Berechnung dieser Kennzahl wird die Varianz σ^2 als Maß der Streubreite von lokalen Konzentrationswerten um den Mittelwert der Spurstoffkonzentration auf einem Querschnitt senkrecht zur Hauptströmungsrichtung herangezogen:

$$\sigma_i^2 = \frac{1}{|V_{cell,ges}|} \int_{V_{cell,ges}} (c_i - \bar{c}_i)^2 dV_{cell} \approx \frac{1}{|V_{cell,ges}|} \sum_{m=0}^{N_{cell,quer}} (c_i - \bar{c}_i)_m^2 V_{cell,m}. \quad (9.1)$$

Darin ist c_i die Konzentration einer Spezies i , V_{cell} das Volumen einer Zelle und $V_{cell,ges}$ das Gesamtvolumen aller Zellen des Querschnitts, deren Konzentrationswerte in die Berechnung des Mittelwertes nach Gl. (9.2) eingegangen sind. Dabei ist der Mittelwert

$$\bar{c}_i = \frac{1}{|V_{cell,ges}|} \int_{V_{cell,ges}} c_i dV_{cell} \approx \frac{1}{|V_{cell,ges}|} \sum_{m=0}^{N_{cell,quer}} c_{i,m} V_{cell,m}. \quad (9.2)$$

Durch die Integration über das jeweilige Zellvolumen wird bei der Berechnung der Varianz auf manuell partiell verfeinerten Gittern die unterschiedliche Größe der einzelnen Rechenzellen berücksichtigt. Im Fall von 2-D-Simulationen mit dem axialen Evolutionsmodell folgt die Berechnung der Varianz analog:

$$\sigma_i^2 = \frac{1}{|A_{Zelle,ges}|} \int_A (c_i - \bar{c}_i)^2 dA_{Zelle} \approx \frac{1}{|A_{Zelle,ges}|} \sum_{m=0}^{N_{cell}} (c_i - \bar{c}_i)^2 A_{Zelle} \quad (9.3)$$

mit

$$\bar{c}_i = \frac{1}{|A_{cell,ges}|} \int_{V_{cell,ges}} c_i dA_{cell} \approx \frac{1}{|A_{cell,ges}|} \sum_{m=0}^{N_{cell,quer}} c_{i,m} A_{cell,m}. \quad (9.4)$$

Allerdings gehen hier immer nur gleich große Zellen in die Berechnung ein. Die Division dieser Varianz durch die maximal erreichbare Varianz σ_0^2 des Systems, die gegeben ist durch

$$\sigma_0^2 = \bar{c}(c_{max} - \bar{c}), \quad (9.5)$$

liefert die Intensität der Segregation nach Danckwerts:

$$I_S = \frac{\sigma^2}{\sigma_0^2}. \quad (9.6)$$

Für die in Gl. (9.5) auftretende Maximalkonzentration c_{max} wird die Anfangskonzentration eingesetzt, also jene Konzentration, mit der die Spezies i durch den Einlass in den Reaktor strömt. Gemäß dieser Definition liegt bei $I_S = 1$ ein voll segregiertes und bei $I_S = 0$ ein homogen vermisches System vor. Von dieser Kennzahl ausgehend kann direkt die von [Rose 1959] abgeleitete Intensität des Mischens berechnet werden:

$$I_M = 1 - \sqrt{I_S}. \quad (9.7)$$

Für diese Kennzahl gilt, dass sie ein vollständig segregiertes System beschreibt, wenn sie Null wird, wohingegen sie den Wert Eins im Fall einer homogenen Vermischung annimmt.

9.1.2 Totalvariation des Konzentrationsfeldes

Für eine eindeutige Beschreibung der Mischgüte sind die Intensität der Segregation bzw. die Intensität des Mischens jedoch noch nicht ausreichend, weil sie keine Aussage darüber machen, auf welcher Längenskala Segregation auftritt. Im Fall des distributiven, laminaren Mischens bei $138 < Re < 240$ werden im T-Mikroreaktor zwei Fluide unterschiedlicher Zusammensetzung durch Strecken und Falten mittels einer Wirbelströmung so verändert, dass ihre Kontaktfläche sich vergrößert. Der Stoffaustausch zum Abbau von Konzentrationsgradienten zwischen den Fluiden erfolgt durch molekulare Diffusion, sofern keine weiteren äußeren Kräfte wirken. Je größer nun die Kontaktfläche zwischen den Fluidelementen ist, desto schneller kann ein Ausgleich der Gradienten durch die Diffusion stattfinden.

Ausgehend von der spezifischen Oberfläche der Fluidelemente unterschiedlicher Zusammensetzung kann die Schichtdicke der einzelnen lamellar geschichteten Phasen bestimmt werden – vgl. [Mohr et al. 1957]. Die von Mohr eingeführte Schichtdicke beschreibt den mittleren halben Abstand benachbarter Lamellen und stellt damit die Weglänge dar, die durch Diffusion zur Homogenisierung bis auf die molekulare Ebene überwunden werden muss. Die auf diese Weise definierte Schichtdicke kann verwendet werden, um in Systemen die Längenskala der Segregation zu quantifizieren, in der Fluidelemente unterschiedlicher Zusammensetzung geschichtet vorliegen.

Laminare Wirbelströmungen, wie sie im Engulfment-Flow auftreten, führen zu komplexeren Konzentrationsverteilungen: Im unmittelbaren Einflussbereich der Wirbel finden sich feine lamellare Strukturen, wohingegen außerhalb der Wirbel große Volumenelemente gleicher physikalischer/chemischer Eigenschaften existieren. In solchen Strömungen ist die Bestimmung einer spezifischen Kontaktfläche und damit eines mittleren Schichtabstandes schwierig.

Die Euklidnorm des auf die Maximalkonzentration c_{max} normierten Konzentrationsgradienten von $c(\mathbf{x})$ liefert jedoch ausgehend von der geometrischen Maßtheorie den Flächeninhalt der Kontaktfläche, welche die unterschiedlich konzentrierten Bereiche separiert:

$$|\Gamma| = \int_V \|\nabla f\| dV \quad \text{mit } f = \frac{c(\mathbf{x})}{c_{max}}. \quad (9.8)$$

Zur Herleitung dieser Beziehung sei auf [Bothe 2010] verwiesen. Wird der über Gl. (9.8) berechnete Flächeninhalt durch den Volumeninhalt des Bilanzvolumens V respektive eines Querschnittsvolumens des Mikrokanals dividiert, so wird ein Maß für die spezifische Kontaktfläche zwischen Bereichen hoher und niedriger Konzentra-

tion in dem gewählten Bilanzraum erhalten – vgl. [Bothe und Warnecke 2007]. Die erhaltene Größe ist die volumenspezifische Totalvariation des Konzentrationsfeldes. Sie liefert in einem segregierten System ein Maß für die Skala, auf der Segregation auftritt, und damit ein Maß für die Triebkraft, Konzentrationsgradienten diffusiv auszugleichen. Dazu wird die Größe

$$\Phi = \frac{1}{|V_{cell,ges}|} \int_V \|\nabla f\| dV_{cell} \approx \frac{1}{|V_{cell,ges}|} \sum_{m=0}^{N_{cell,quer}} \|\nabla f\| V_{cell} \quad (9.9)$$

betrachtet. Da im Fall der Berechnung lokaler Konzentrationsfelder durch die Lösung der parabolisierten Speziesgleichung auf einem 2-D-Gitter die axiale Raumrichtung zu einer Pseudozeit wird, steht sie bei der Berechnung von Φ nicht mehr zur Verfügung. Um eine Vergleichbarkeit zwischen den Ergebnissen aus den Simulationen auf einem 3-D- bzw. 2-D-Gitter zu gewährleisten, wird bei der Berechnung von Φ auf dem 3-D-Gitter die axiale Komponente nicht berücksichtigt, was bedeutet, dass große Konzentrationsgradienten in axialer Richtung, wie sie bei schnellen chemischen Reaktionen auftreten können, keinen Eingang in die Berechnung finden. Allerdings basiert die im axialen Evolutionsmodell verwendete Annahme einer vernachlässigbaren axialen Diffusion bereits darauf, dass in axialer Hauptströmungsrichtung keine großen Konzentrationsgradienten auftreten.

9.1.3 Analyse des Druckverlustes

Die Lösung der Navier-Stokes-Gleichungen ermöglicht die Berechnung eines mittleren Druckverlustes in Richtung der Hauptströmung. Die entsprechende Auswertung erfolgt auf den uniformen Gittern für die Mischzone, von denen die Geschwindigkeitsfelder zur Berechnung des Geschwindigkeitsvektors $\mathbf{v}_{2-D}$ im axialen Evolutionsmodell ausgewertet werden. Der mittlere Druck auf einem solchen Querschnitt wird nach

$$\bar{p} = \frac{1}{|V_{cell,ges}|} \int_V p_{Zelle} dV_{cell} \approx \frac{1}{|V_{cell,ges}|} \sum_{m=0}^{N_{cell,quer}} p_{Zelle} V_{cell} \quad (9.10)$$

berechnet. Darin ist p_{Zelle} der Druck zu jeweils einem Rechenpunkt. Mit den für die Lösung der Navier-Stokes-Gleichungen verwendeten Randbedingungen werden negative Druckwerte erhalten (vgl. auch Abb. 3.8), weil an den Einströmrändern von einem Eingangsdruck von $p_{Einlass} = 0 \text{ Pa}$ ausgegangen wird. Für die Lösung der Navier-Stokes-Gleichungen stellt dies kein Problem dar, weil nur Druckgradienten benötigt werden und das tatsächliche Druckniveau bei inkompressiblen Strömungen nicht wichtig ist.

Die Analyse des Druckverlustes über die Mischzone erlaubt es, eine Aussage darüber zu treffen, bis zu welcher Eindringtiefe der Strömung in den Reaktor die konvektive Vermischung durch die Sekundärströmung stattfindet – vgl. [Stemich 2006]. Der Druckverlauf in axialer Richtung zeigt, dass die Sekundärströmung noch weitestgehend in der Mischzone abklingt und der Druckverlauf am Ende der Mischzone bereits linear verläuft. Der lineare Verlauf ermöglicht die Extrapolation des Druckverlustes auf den Auslass des Mikroreaktors. Die Extrapolation ist notwendig, weil im 2-D-Modell nur die parabolisierte Speziesgleichung gelöst wird, nicht aber die Navier-Stokes-Gleichungen. Der auf den Auslass extrapolierte Druckverlust dient zur Berechnung der hydraulischen Gesamtleistung, welche in den Reaktor einzutragen ist, um die gewählte Strömungsform zu erzeugen:

$$P_h = \Delta p_{Kanal} \cdot \dot{V}_m. \quad (9.11)$$

$\dot{V}_m$ beschreibt dabei den Gesamtvolumenstrom des Fluids. Die so berechnete benötigte Leistung ermöglicht es, die Mischgüte und den bei chemischen Reaktionen erhaltenen Umsatz in einem T-Mikroreaktor mit Reaktoren anderer Geometrie und insbesondere auch mit makroskopischen Reaktoren auf der Basis der aufzubringenden Leistung zu vergleichen.

9.1.4 Spezifische Energiedissipation in Querrichtung

Die in der Mischzone in das Fluid insgesamt eingetragene massenspezifische Energie berechnet sich aus dem Skalarprodukt des Deformationsratentensors mit sich selbst - vgl. [Bothe et al. 2006]:

$$\varepsilon = 2\mathbf{vD} : \mathbf{D}, \quad (9.12)$$

wobei der Deformationsratentensor $\mathbf{D}$ für ein inkompressibles, reibungsbehaftetes Fluid gegeben ist durch:

$$\mathbf{D} = \frac{1}{2}(\nabla \mathbf{v} + \nabla \mathbf{v}^T). \quad (9.13)$$

Zusätzlich zur dissipierten Gesamtenergie kann im Rahmen numerischer Simulationen auf der Basis lokaler Geschwindigkeitsfelder die quer zur Hauptströmung eingetragene Energie berechnet werden:

$$\epsilon_{cross} = 2\nu \mathbf{D}_2 : \mathbf{D}_2. \quad (9.14)$$

Das Skalarprodukt des Tensors $\mathbf{D}_2$ mit sich selbst ist dabei ein Maß für die Rate der lokalen Energiedissipation in Querrichtung. Der Tensor $\mathbf{D}_2$ ist gegeben durch:

$$\mathbf{D}_2 = \begin{pmatrix} \partial_x u & \frac{1}{2}(\partial_x v + \partial_y u) \\ \frac{1}{2}(\partial_x v + \partial_y u) & \partial_y v \end{pmatrix}. \quad (9.15)$$

Er ist von dem Deformationsratentensor $\mathbf{D}$ abgeleitet und beschreibt die Relativbewegung einzelner Fluidelemente innerhalb des Fluids quer zur Hauptströmungsrichtung z .

Wird die in Querrichtung zur Hauptströmung in das Fluid eingetragene massenbezogene Energie auf die Energie bezogen, welche insgesamt in das Fluid eingetragen wird, so können verschiedene Mikroreaktoren und verschiedene Strömungszustände über die sich ergebende Kennzahl miteinander hinsichtlich der Effektivität des konvektiven Mischens verglichen werden. Je größer der Anteil der in Querrichtung dissipierten Energie an der dissipierten Gesamtenergie ist, desto mehr der eingebrachten Energie wird für das konvektive Mischen aufgewendet.

9.2 Integrale Leistungskennzahlen und -größen

Zur Beurteilung des reaktiven Strömungsmischens im Mikroreaktor reichen die bisher vorgestellten Größen zur Beschreibung des Mischverhaltens nicht aus. Aus verfahrenstechnischer Sicht sind die relevanten Größen zur Beurteilung eines Reaktors und der in ihm stattfindenden Prozesse der Umsatz, die Ausbeute und die Selektivität. Zusätzlich zu diesen Kennzahlen lassen sich die Reaktorleistung und die Raum-Zeit-Ausbeute berechnen, die eine weitere Beurteilung des gewählten Reaktors und einen Vergleich mit anderen Reaktoren ermöglichen.

Die Definitionsgleichungen für den integralen Umsatz, die integrale Ausbeute und die integrale Selektivität kontinuierlich betriebener Reaktoren lauten:

Umsatz

$$X_i = \frac{\dot{n}_{i,0} - \dot{n}_i}{\dot{n}_{i,0}}, \quad (9.16)$$

Ausbeute

$$Y_j = \frac{\dot{n}_j - \dot{n}_{j,0}}{\dot{n}_{i,0}} \frac{|\mathbf{v}_i|}{|\mathbf{v}_j|} \quad (9.17)$$

und Selektivität

$$S_{j,i} = \frac{Y_j}{X_i} = \frac{\dot{n}_j - \dot{n}_{j,0}}{\dot{n}_{i,0} - \dot{n}_i} \frac{|\mathbf{v}_i|}{|\mathbf{v}_j|}. \quad (9.18)$$

In die Berechnung der Ausbeute und der Selektivität gehen sowohl ein Produkt (Index j) als auch ein Edukt (Index i) ein. Der Index 0 steht für den Zeitpunkt $t = 0$ s, also den Anfangszustand. Die Größen ohne diesen Index beschreiben den Zustand zu einem (beliebigen) Zeitpunkt t im Fall eines Batch-Reaktors bzw. eines Strömungs-

rohrs. Im Fall eines Rührkesselreaktors bezeichnen die Größen ohne den Index Null in Gl. (9.16) – (9.18) den Zustand am Auslass des Reaktors.

Als Edukt wird zur Berechnung von Umsatz, Ausbeute und Selektivität jeweils die Komponente gewählt, welche im Unterschuss im Vergleich zu weiteren Edukten im System vorliegt oder die im Vergleich zu den anderen Edukten die teuerste ist. Die Ausbeute kann für jedes entstehende Produkt berechnet werden - im Allgemeinen wird jedoch nur, wie auch im Fall der Selektivität, die Zielkomponente betrachtet.

Zur Berechnung eines von der axialen Position abhängigen Umsatzes sowie einer entsprechenden Ausbeute und Selektivität werden in den Simulationsrechnungen die Stoffströme aller Spezies über Kanalquerschnitte senkrecht zur Hauptströmungsrichtung ausgewertet und auf die Stoffströme der einzelnen Spezies an den Einlässen bezogen.

Die Berechnung von Umsatz, Ausbeute und Selektivität auf der Basis von rein konvektiven Stoffströmen unter Vernachlässigung axialer Diffusion kann eine vollständige Stoffmengenerhaltung nicht gewährleisten. Zwar ist die Vernachlässigung der axialen Diffusion zulässig, wie eine Betrachtung der axialen Péclet-Zahl für die drei stationären, laminaren Strömungsbereiche zeigt (vgl. Kap. 3); dennoch trägt die axiale Diffusion insbesondere in Wandnähe zum Stofftransport in axialer Richtung bei. Der konvektive, integrale Stoffstrom über einen Querschnitt, also

$$\dot{N}_{i,z}^{konv} = \int_A c_i(x, y, z_i) w(x, y, z_i) dx dy \quad (9.19)$$

einer Spezies i zur axialen Position z_i entspricht damit nicht dem vollen Stoffmengenstrom der Spezies in axialer Richtung. Allerdings ist die Berücksichtigung des diffusiven, axialen Stofftransports lediglich für die Mischzone möglich und dort auch nur für den Bereich, der hoch aufgelöst wird. Das axiale Evolutionsmodell erlaubt wegen der Eingangsbedingung einer vernachlässigbaren axialen Diffusion keine direkte Berechnung des diffusiven Stofftransports in dieser Raumrichtung. Die Gesamtstoffmenge aller mit der Fluidströmung mitbewegter Spezies ergibt sich dann zu

$$\dot{N}_{ges} = \sum_{i=0}^N \int_0^{d_1} \int_0^{d_2} c_i(x, y, z) w(x, y, z) dx dy \quad (9.20)$$

auf jeweils einem Querschnitt senkrecht zur Hauptströmungsrichtung zu einer Position z . Darin ist $w(x, y)$ die axiale Strömungsgeschwindigkeit und $c_i(x, y)$ die Konzentration einer Spezies. Bei Verwendung des axialen Evolutionsmodells wird die Ort-Zeit-Analogie in Kombination mit der aus der Berechnung des dreidimensionalen Geschwindigkeitsvektors $\mathbf{v}(\mathbf{x}_{2-D})$ erhaltenen, ehemals axialen Strömungsgeschwindigkeit w zur Berechnung des Stoffstroms einer Spezies i senkrecht in Richtung der Hauptströmung verwendet.

Für eine prinzipielle Untersuchung der Auswirkung von Variationen der Betriebsparameter eines Mikroreaktors wie der Reynolds-Zahl oder der Eingangskonzentrationen reicht die Auswertung der konvektiven, integralen Stoffströme jedoch aus.

Zusätzlich zu den bisher vorgestellten Kennzahlen beschreibt die Reaktorleistung ($[L_{j,m}^R] = \text{kg/s}$ bzw. $[L_{j,n}^R] = \text{mol/s}$) die pro Zeiteinheit erzeugte Menge an Reaktionsprodukt j

$$L_{j,n}^R = \dot{J}_{j,n} - \dot{J}_{j,n_0} \quad (9.21)$$

Wird die Reaktorleistung auf das Reaktionsvolumen V_{reakt} bezogen, so wird die Raum-Zeit-Ausbeute (RZA) erhalten

$$RZA = \frac{\dot{J}_{n,i} - \dot{J}_{n,i_0}}{V_{reakt}} = \left[\frac{\text{mol}}{\text{m}^3 \text{s}} \right] \quad (9.22)$$

Die Größe $[j] = \text{mol/s}$ steht dabei für einen Stoffmengenstrom. Für alle hier untersuchten T-Mikroreaktoren ist das Reaktionsvolumen mit dem Volumen des Mikrokanals ohne Einlässe identisch.

Die Auswertung der die Reaktionen charakterisierenden Kennzahlen und Kenngrößen erfolgt auf den Querschnitten, für die auch die Mischgüte analysiert wird, allerdings erst beginnend mit dem Querschnitt, von dem das Konzentrationsfeld zur Initialisierung der Lösung der parabolisierten Speziesgleichung ausgelesen wird.

9.3 Differentielle Selektivität

Die bisher vorgestellten integralen Kenngrößen und Kennzahlen geben die lokalen Verhältnisse nicht wieder. Insbesondere eine lokale Selektivität würde jedoch helfen, die Bereiche im Reaktor zu kennzeichnen, in denen unerwünschte Neben- und Folgeprodukte entstehen. In Kombination mit der Analyse der lokal vorliegenden Strömung könnte eine lokale Selektivität helfen, die Prozesse zu verstehen, die für eine von Eins abweichende Selektivität verantwortlich sind.

Eine Möglichkeit, im Rahmen numerischer Simulationen eine lokale Selektivität zu ermitteln, stellt die Berechnung der differentiellen Selektivität zu jedem Rechenpunkt des Gitters dar. Die differentielle Selektivität bietet sich an, weil sie im Gegensatz zur integralen Selektivität nicht auf Stoffströmen basiert, sondern über die Mikrokinetiken der stattfindenden chemischen Reaktionen berechnet wird. Sie ist damit von den lokal vorliegenden Konzentrationen und über die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante von der lokalen Temperatur abhängig. Da in einem nach der FVM diskretisierten Bilanzgebiet die einzelnen Zellen sich wie ideale Rührkesselreaktoren verhalten, ist zur Berechnung der differentiellen Selektivität die Kenntnis der Kinetik der stattfindenden Elementarreaktionen nicht notwendig. Die differentielle Selektivität ist damit definiert als das Verhältnis von Bildungsgeschwindigkeit des gewünschten Produktes zur Geschwindigkeit, mit der ein Edukt (Schlüsselkomponente/Unterschusskomponente) verbraucht wird. Im Fall von Parallelreaktionen ist dies das Edukt, welches an den miteinander konkurrierenden Teilreaktionen teilnimmt:

$$s_{i,k} = \frac{v_i \sum_{m=0}^{N_{\text{Reaktionen}}} v_{j,m} r_m}{v_j \sum_{m=0}^{N_{\text{Reaktionen}}} v_{i,m} r_m} = \frac{v_i}{v_j} \left(\frac{dn_j}{dn_i} \right). \quad (9.23)$$

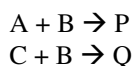
Dabei sind v_i und v_j stöchiometrische Koeffizienten, die sich aus der Reaktion ergeben, die von dem betrachteten Edukt zu dem betrachteten Produkt führt. D. h. sie geben an, wie viele Teilchen des Edukts i in wie vielen Teilchen des Produkts j enthalten sind.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die differentielle Selektivität auf ausgewählten Querschnitten des Mikroreaktors ausgewertet. Die Beschränkung auf einige wenige Querschnitte ist der Größe der sich ergebenden Dateien geschuldet, in welche die Koordinaten der Rechenpunkte und die berechnete differentielle Selektivität einer jeden Zelle auf dem ausgewählten Querschnitt gespeichert werden. Die auf diese Weise ausgewertete differentielle Selektivität gibt Aufschluss darüber, inwieweit die lokalen Konzentrationsverhältnisse die Bildung des Zielprodukts begünstigen.

Da im Zuge numerischer Simulationen durch Diskretisierungsfehler, insbesondere bei Verwendung von Verfahren höherer Ordnung wie dem QUICK-Verfahren, lokal geringfügig negative Konzentrationen auftreten können und die differentielle Selektivität für jeden Rechenpunkt auf der Basis der lokal vorliegenden Konzentrationsverhältnisse berechnet werden soll, sind geeignete Vorkehrungen zu treffen, um zu verhindern, dass negative Konzentrationen in die Berechnung der Selektivität einfließen. Im Rahmen dieser Arbeit wurde so vorgegangen, dass die Auswertung der differentiellen Selektivität nur für die Zellen erfolgt, deren in die Berechnungen eingehenden Konzentrationswerte einen Wert größer Null aufweisen. Für alle anderen Zellen wird der Wert Null abgespeichert.

9.3.1 Beispiel – konkurrierende Parallelreaktion

Für eine konkurrierende Parallelreaktion des Typs



mit P als Zielprodukt und Q als unerwünschtes Nebenprodukt wird die Berechnung der lokalen, differentiellen Selektivität auf das an beiden Reaktionen beteiligte Edukt B bezogen. Die benötigten volumenspezifischen Stoffmengenänderungsgeschwindigkeiten des Zielprodukts P und des Edukts B sind gegeben durch

$$\frac{dc_P}{dt} = k_1 c_A c_B \quad (9.24)$$

und

$$\frac{dc_B}{dt} = -k_1 c_A c_B - k_2 c_B c_C. \quad (9.25)$$

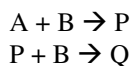
Die differentielle Selektivität ergibt sich in diesem Fall zu

$$s_{B,P} = \frac{k_1 c_A}{k_1 c_A + k_2 c_C} = \frac{1}{1 + \frac{k_2}{k_1} \frac{c_C}{c_A}}. \quad (9.26)$$

Zwar tritt in diesem Ausdruck die Konzentration des Edukts B nicht auf, jedoch muss sie an dem Ort, an dem die Selektivität berechnet wird, größer als Null sein, anderenfalls wird die differentielle Selektivität für die Zelle mit Null angegeben. Entscheidend für den Wert der lokalen, differentiellen Selektivität ist das Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten beider Reaktionen und der Eduktkonzentrationen der mit dem Edukt B reagierenden Spezies. Die differentielle Selektivität nimmt den Wert Eins an, wenn lokal neben dem Edukt B nur noch das Edukt A vorliegt, d. h. nur das Zielprodukt gebildet werden kann.

9.3.2 Beispiel - konsekutive Parallelreaktion

Wird die differentielle Selektivität für eine konsekutive Parallelreaktion, gegeben durch



mit P als Zielprodukt und Q als unerwünschtes Nebenprodukt, für das an beiden Reaktionen teilnehmende Edukt B berechnet, so zeigt sich, dass die differentielle Selektivität nicht von diesem Edukt abhängt:

$$s(B) = \frac{k_1 c_A - k_2 c_P}{k_1 c_A + k_2 c_P}. \quad (9.27)$$

Die differentielle Selektivität einer konsekutiven Parallelreaktion nimmt den Wert -1 an, wenn lokal nur die Spezies P und B vorliegen, d. h. es wird nur das unerwünschte Produkt Q gebildet. Liegen hingegen nur die beiden Edukte A und B vor, wird ausschließlich das Produkt P gebildet, und die differentielle Selektivität nimmt den Wert Eins an. Wird für die differentielle Selektivität einer konsekutiven Parallelreaktion der Wert Null erhalten, so kann dies zweierlei bedeuten. Zum einen kann es sein, dass die Bildung der beiden Produkte gleich schnell verläuft. Zum anderen kann es definitionsgemäß bedeuten, dass keins der beiden Produkte gebildet wird, weil z. B. lokal kein Edukt B vorliegt. Damit erlaubt die differentielle Selektivität nur im Fall von Null verschiedener Werte eine eindeutige Aussage.

9.4 Zeitskalen

Das Strömungsmischen ist ein Prozess, der auf unterschiedlichen Längenskalen stattfindet. Die einzelnen Teilprozesse des reaktiven Strömungsmischens in einem T-Mikroreaktor sind der konvektive Stofftransport, der Stofftransport durch Diffusion und die chemische Reaktion. Diesen Teilprozessen kann jeweils eine charakteristische Zeitskala zugeordnet werden. Der Vergleich dieser Zeitskalen gibt Auskunft darüber, welcher der einzelnen Teilprozesse der langsamste ist.

Auf der Grundlage eines Vergleichs zwischen der Reaktionszeit und der die Mischzeit maßgeblich bestimmenden Zeitskala ist zu entscheiden, ob Maßnahmen zur Verbesserung von Umsatz und Ausbeute auf eine Beschleunigung der chemischen Reaktion oder der Transportprozesse abzielen müssen.

9.4.1 Makromischzeit

Für den Mischprozess liefern beispielsweise [Bourne 2003] und [Vicun et al. 2004] verschiedene Zeitskalen, die das Mischen in turbulenten, gerührten Systemen beschreiben. Die genannten Autoren bezeichnen als Makromischzeit die Zeit, während der das zu mischende Medium eine konvektive Vermischung erfährt. Bei der Auswertung dieser Zeitskala für das laminare Strömungsmischen im T-Mikroreaktor ist zu beachten, dass nicht über die gesamte Länge des Mikrokanals das Fluid konvektiv vermischt wird, wenn $Re < 240$ ist. Die Reduktion der Längenskala der Segregation von Größenordnungen, die den Geräteabmessungen entsprechen, hinunter bis auf wenige Mikrometer durch Konvektion ist im Fall des T-Mikroreaktors auf die Mischzone beschränkt. Mit dem Abklingen der Sekundärströmung durch innere Reibung findet konvektive Vermischung in Querrichtung nicht mehr statt. Da die axiale Position in Strömungsrichtung, ab der die Sekundärströmung vollständig abgeklungen ist, durch die Auswertung des Druckabfalls oder des spezifischen Energieeintrags in Querrichtung lokalisiert werden kann, ist es möglich, die mittlere hydrodynamische Verweilzeit bis zu dieser axialen Koordinate als eine Art Makromischzeit anzugeben. Die auf diese Weise ermittelte Zeitskala fällt deutlich kleiner aus als die mittlere, hydrodynamische Verweilzeit τ_h , welche gegeben ist durch den Ausdruck

$$\tau_h = \frac{V_{\text{Mikrokanal}}}{\dot{V}_{\text{Auslass}}}. \quad (9.28)$$

Die Berechnung einer konvektiven Mischzeit ist jedoch nur dann sinnvoll, wenn die Einlassströme im Mikroreaktor durch Strömung quer zur Hauptströmungsrichtung vermischt werden. Dies ist nur im Fall von $Re \geq 138$ für die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Mikromischer der Fall.

9.4.2 Mikromischzeit

Durch das konvektive Mischen allein wird noch keine homogene Mischung auf molekularer Ebene erreicht. Das notwendige Mikromischen, also die Reduktion der konvektiv erzeugten lamellaren Strukturen hin zu einer homogenen Vermischung, muss durch Diffusion erfolgen. Damit ist die Bestimmung einer Diffusionszeit als charakteristische Zeitskala für das Mikromischen notwendig.

Eine einfache Definition einer Diffusionszeit ist gegeben durch

$$\tau_{D_i} = \frac{d^2}{D_i} \quad (9.29)$$

für die am langsamsten diffundierende Spezies i , wobei d eine charakteristische Länge bezeichnet. Im einfachsten Fall kann d als halbe Kanalbreite des Mikroreaktors gewählt werden. Im Fall einer streng laminaren Strömung bzw. des Vortex-Flows kann zur Berechnung der Diffusionszeit für die charakteristische Länge die halbe Kanalbreite eingesetzt werden, wie die Analyse der Hydrodynamik in der Mischzone gezeigt hat. Die sich hingegen beim Engulfment-Flow ergebenden lamellaren Strukturen weisen kleinere Abmessungen als der Mikrokanal auf, so dass die effektive Diffusionszeit kürzer ist als die auf der Basis von Kanalabmessungen berechnete. Die über die Totalvariation des Konzentrationsfeldes zugängliche mittlere Schichtdicke (siehe oben) erlaubt die Berechnung einer Diffusionszeit unter Berücksichtigung der realen Wegstrecke, über welche die Homogenisierung durch Diffusion erfolgen muss

$$\tau_{D_i}(z) = \frac{1}{4 (\Phi(c_i, z))^2 D_i}. \quad (9.30)$$

Mit Gl. (9.30) ist es möglich, zu jeder Spezies und zu jedem Querschnitt einer axialen Position z eine Diffusionszeit zu berechnen. Allerdings bleibt dieser Ansatz auf ein nahezu segregiertes System beschränkt. Da durch Diffusion die Kontaktfläche zwischen unterschiedlich zusammengesetzten Fluidelementen zunehmend verschmiert, verliert der Kehrwert von Φ mit zunehmendem Konzentrationsausgleich seine Bedeutung als mittlere Schichtdicke. Dieses Problem tritt allerdings nur bei Spurstoffexperimenten und langsamen chemischen Reaktionen auf. Langsame chemische Reaktionen erlauben es den gelösten Edukten eines Fluidstroms, in den mit den jeweiligen Reaktionspartnern beladenen anderen Stoffstrom hinein zu diffundieren. Schnelle und insbesondere quasi-instantane Reaktionen halten hingegen die Konzentrationsprofile scharf, weil die Edukte unmittelbar nach ihrem Zusammentreffen an der Kontaktfläche abreagieren. Bei diesen Systemen ist es somit möglich, bis zum

vollständigen Verbrauch eines der Edukte die Kontaktfläche zwischen den Lösungsmittelströmen mit unterschiedlich gelösten Stoffen nach Gl. (9.9) zu beschreiben.

Die Berechnung der Diffusionszeit nach Gl. (9.30) berücksichtigt gegenüber einer Berechnung auf der Grundlage einer charakteristischen Länge des Reaktionsapparates die real vorliegenden Strukturen und ist damit sensitiv gegenüber Schwankungen in der Strömungsgeschwindigkeit. In die Berechnung geht nur die halbe Schichtdicke ein, weil sie den maximalen Weg darstellt, den eine Spezies zurücklegen muss, um in Kontakt mit dem Reaktionspartner zu treten – vgl. auch [Mohr et al. 1957].

Der Ansatz in Gl. (9.30) erlaubt zudem die Berechnung einer Diffusionszeit als globales Minimum über den gesamten Mikrokanal:

$$\tau_{D_i,min} = \min \left\{ \frac{1}{4[\Phi(c_i, z)]^2 D_i} \right\}. \quad (9.31)$$

Die durch Gl. (9.31) berechnete minimale Diffusionszeit kann als Maß für die mindestens im System vorliegende Transportlimitierung verstanden werden. Sie geht einher mit der maximal erreichbaren konvektiven Vermischung und erlaubt es, die Geschwindigkeit des diffusiven Mischens über eine Zeitskala gegen die Geschwindigkeit der chemischen Reaktion abzuschätzen. Wird in den nachfolgenden Betrachtungen nur eine Diffusionszeit angegeben, so handelt es sich stets um diese kleinste Diffusionszeit zu der kleinsten, konvektiv erzeugten Schichtdicke.

9.4.3 Reaktionszeit

Die klassische Definition der Reaktionszeit eines homogen vermischten Systems lautet

$$\tau_R = \frac{1}{k c^{n-1}}. \quad (9.32)$$

Darin ist n die Reaktionsordnung, k die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante und c eine geeignete Referenzkonzentration. In einem nicht äquimolaren Reaktionsansatz der Edukte einer bimolekularen Reaktion wird die Reaktionszeit auf die Konzentration der Überschussskomponente bezogen. [Baldyga und Bourne 1999] berechnen hingegen die Reaktionszeit im Fall einer Reaktion zweiter Ordnung, indem sie die Reaktionszeit angeben zu

$$\tau_R = \frac{1}{k(\bar{c}_{1,0} + \bar{c}_{2,0})}. \quad (9.33)$$

Darin sind $\bar{c}_{1,0}$ und $\bar{c}_{2,0}$ mittlere Eduktkonzentrationen. Unabhängig von der Wahl der Referenzkonzentration sind die beiden hier vorgestellten Reaktionszeiten jedoch integrale Größen, die sich auf die Eingangskonzentrationen eines homogen gemischten Reaktionssystems beziehen. Aus diesem Grund wird zusätzlich zu der nach Gl. (9.32) berechneten Reaktionszeit im Rahmen dieser Arbeit noch eine lokale, d. h. eine für die lokalen Konzentrationsverhältnisse auf einem Kanalquerschnitt bestimmte mittlere Reaktionszeit berechnet. Ihre Berechnung geht dabei von der Überlegung aus, dass in einem nach der Finite-Volumen-Methode diskretisierten, ortfesten Bilanzraum die chemische Reaktion nur in den Zellen stattfinden kann, durch welche die Kontaktfläche zwischen den unterschiedlich zusammengesetzten Stoffströmen verläuft. Ausgehend von dem Geschwindigkeitsgesetz der jeweiligen Reaktion wird aus allen Eduktkonzentrationen in diesen Zellen eine Referenzkonzentration berechnet, die dem geometrischen Mittel aller Eduktkonzentrationen entspricht. Damit wird das Problem der Wahl einer Überschussskomponente umgangen. Auf Grund von Konvektion, molekularer Diffusion und der chemischen Reaktionen kann in jeder Zelle die Überschussskomponente eine andere Spezies sein. Zur Berechnung der Referenzkonzentration einer bimolekularen Reaktion sind beide Edukte gleich zu gewichten, was zur Verwendung des geometrischen Mittels führt. Die so berechnete Referenzkonzentration wird zunächst für alle Rechenzellen, die eine Querschnittsfläche senkrecht zur axialen Fortschrittsrichtung bilden, berechnet. Anschließend wird aus den für die einzelnen Kontrollvolumen ermittelten Referenzkonzentrationen das Maximum bestimmt und dieser Wert zur Berechnung der Reaktionszeit analog zu Gl. (9.32) für den jeweiligen Querschnitt herangezogen:

$$\tau_{R,j}(z) = \frac{1}{\|V\|} \int_V \left(k_j \max \left\{ \sqrt[n]{\prod_i c_i^{v_i}} \right\} \right)^{-1} dV . \quad (9.34)$$

In dieser Gleichung ist n die Reaktionsordnung und v_i die Ordnung der Spezies i in der betrachteten Reaktion j , zu der die Geschwindigkeitskonstante k_j gehört.

Da zur Berechnung dieser Reaktionszeit zum einen das Maximum der Referenzkonzentration auf dem Querschnitt verwendet wird, und zum anderen die Referenzkonzentrationen als geometrisches Mittel der in einer Zelle vorliegenden Konzentrationen gebildet wird, ist die auf diese Weise berechnete Reaktionszeit kürzer als die tatsächlich in den Zellen vorliegende, denn die kleinste Eduktkonzentration ist immer kleiner als das geometrische Mittel aller Eduktkonzentrationen.

Die auf diese Weise berechnete lokale Reaktionszeit erlaubt in Kombination mit der lokalen Diffusionszeit als Zeitskala des in wässriger Lösung langsamsten Transportprozesses zumindest in den Bereichen, in denen noch Segregation vorliegt, zu überprüfen, ob die chemische Reaktion durch die Mikro- oder die Makrokinetik limitiert ist. Dies ist insbesondere für (mäßig) schnelle Reaktionen interessant, welche sich im Übergangsbereich von einer vollständig transportlimitierten zu einer kinetiklimitierten Reaktion befinden.

10. Analyse und Bewertung des reaktiven Strömungsmischens irreversibler Reaktionen

Die numerischen Simulationen des reaktiven Strömungsmischens in T-Mikroreaktoren wurden sowohl für einzelne, irreversible Reaktionen zweiter Ordnung durchgeführt als auch für Parallelreaktionssysteme, in denen die Teilreaktionen als irreversible Reaktionen zweiter Ordnung vorlagen. In diesem Kapitel werden die Ergebnisse aus den Simulationen dokumentiert, wobei zunächst die einfachen irreversiblen Reaktionen zweiter Ordnung betrachtet werden. Anschließend werden die Parallelreaktionssysteme eingehender untersucht.

10.1 Systeme irreversibler Reaktionen 2.Ordnung

Für die numerischen Simulationen des reaktiven Strömungsmischens einer irreversiblen Reaktion zweiter Ordnung wurde ausgehend von der in Kap. 12 eingehender untersuchten Bildung des Chelatkomplexes $[\text{CaFluo4}]^{3-}$ eine Reaktion mit der allgemeinen Reaktionsgleichung



hinsichtlich der Einflüsse veränderter Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten und Anfangskonzentrationen sowie unterschiedlicher Strömungsgeschwindigkeiten und skaliert der Reaktorabmessungen untersucht. Mittels der Variation der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten sollte festgestellt werden, ab welcher Reaktionsgeschwindigkeit die Transportprozesse deutlichen Einfluss auf die chemische Reaktion nehmen. Die anschließende Variation der Strömungsgeschwindigkeit und der Reaktorabmessungen stellt eine Variation verfahrenstechnischer Betriebsparameter dar, anhand der überprüft wurde, ob die für das Strömungsmischen von Spurstoffen gefundenen Maßnahmen zur Mischgüteverbesserung und die theoretischen Überlegungen zu einem erhöhten Umsatzverhalten durch Reaktorskalierung zu einer Beschleunigung der Reaktionen führen, die zuvor als Mischungslimitiert erkannt wurden. Die abschließend durchgeführte Variation der Anfangskonzentrationen diente schließlich der Beantwortung der Frage, inwieweit für eine schnelle Reaktion unter den zuvor als optimal erkannten Betriebszuständen ein vollständiger Umsatz erzielt werden kann.

10.1.1 Variation der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten

Auf Grund der kurzen hydrodynamischen Verweilzeit in den hier untersuchten T-Mikroreaktoren liefern diese bei langsamen Reaktionen nur geringe Umsätze. Andererseits sind schnelle Reaktionen in segregierten Systemen oftmals transportlimitiert, d. h. ihr Umsatz wird nicht durch die Reaktionskinetik, sondern durch die Stofftransportprozesse bestimmt. Für den T200-Mikroreaktor wurde vor diesem Hintergrund untersucht, inwieweit eine schnelle chemische Reaktion, die auf Grund ihrer Reaktionskinetik in der von dem Mikroreaktor bereitgestellten Verweilzeit vollständig ablaufen könnte, in ihrem Umsatz durch Transportprozesse beeinflusst wird, wenn die Edukte nicht von Beginn an homogen vermischt vorliegen.

Für diese Untersuchungen wurde die Geschwindigkeitskonstante k der Reaktion (RI) im Bereich von $k = 10 \text{ m}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$ bis $k = 10^9 \text{ m}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$ variiert.¹ Zur Simulation der quasi-instantanen Reaktion ($k = 10^9 \text{ m}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$) wurde dabei der Ansatz aus Kap. 7 verwendet, bei den übrigen Geschwindigkeitskonstanten wurde mit dem in Kap. 4 beschriebenen Ansatz gerechnet. Die Simulationen wurden für einen T200-Mikroreaktor mit einem auf $L = 0,014 \text{ m}$ verkürzten Mikrokanal durchgeführt. Ausgehend von den Ergebnissen

¹ Für die Folgereaktion von zwei 1-Naphthol-Molekülen mit diazotierter Sulfanilsäure – eine Reaktion, die in der Literatur, vgl. [Kastner 2006], zur Analyse der Mischgüte in Mikroreaktoren eingesetzt wird – werden die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten der ersten und zweiten Reaktion mit $k_1 = 11500 \text{ m}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$ und $k_2 = 1,85 \text{ m}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$ angegeben. Die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten der zur Analyse der erzielten Mischgüte in Mikroreaktoren eingesetzten Villermaux-Dushman-Reaktion finden sich in [Fournier et al. 1996] und [Guichardon et al. 1997]. [Schneider und Stoessel 2005] validieren ihre Methode zur Bestimmung kinetischer Parameter in einem Mikroreaktorkalorimeter anhand der basischen Verseifung von Ethylacetat. Die zugehörige Reaktionsgeschwindigkeitskonstante ist mit $k = 0,141 \text{ L mol}^{-1} \text{s}^{-1}$ angegeben. Für die auch in Mikroreaktoren durchgeführte Bildung der ionischen Flüssigkeit Ethylmethylimidazoethylsulfat ([EMIM][EtSO₄]) geben [Renken et al. 2007] eine Reaktionsgeschwindigkeitskonstante von $k = 1,9 \times 10^{12} \text{ m}^3 \text{kmol}^{-1} \text{s}^{-1}$ an.

des Strömungsmischens nicht reaktiver Spezies in [Bothe et al. 2006] wurde ein Engulfment-Flow mit $Re = 186$ gewählt. Als Anfangskonzentration am Einströmrund der beiden Edukte A und B wurde jeweils $c_{i,0} = 1 \text{ mol/m}^3$ eingesetzt. Die Diffusionskoeffizienten wurden von den Spezies übernommen, die an der Bildung des Chelats $[\text{CaFluo4}]^{3-}$ beteiligt sind. Damit wurde für A ein Diffusionskoeffizient von $D_A = 1,6 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ angenommen und für das Edukt B wie für das Produkt P ein Diffusionskoeffizient von $D_B = D_P = 2 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ eingesetzt. Zusätzlich zu den Simulationen mit chemischer Reaktion wurde eine Simulation ohne Reaktion unter ansonsten gleichen Randbedingungen durchgeführt. Die Simulation ohne chemische Reaktion erlaubt einen Vergleich der Diffusionszeiten des Stoffsystems ohne chemische Reaktion mit den Diffusionszeiten in einem System mit chemischer Reaktion zu unterschiedlichen Geschwindigkeitskonstanten. Damit ist überprüfbar, inwieweit die unterschiedlich schnellen Reaktionen über die von ihnen beeinflussten Konzentrationsprofile auf die Diffusion der Spezies zurückwirken.

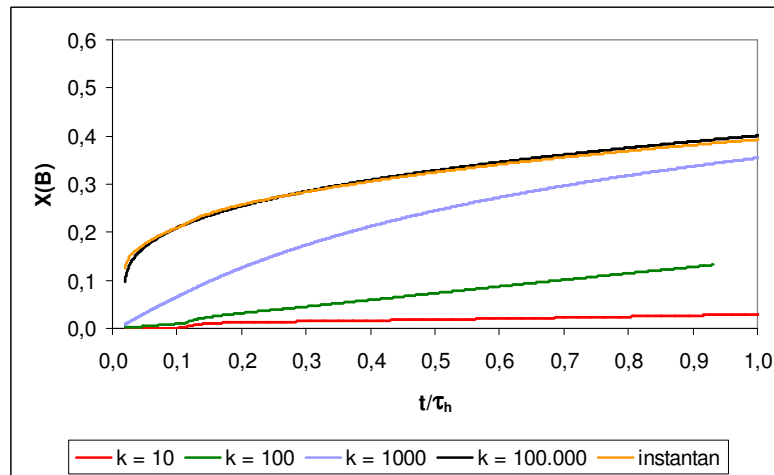


Abb. 10.1 Umsatz (X) des Edukts B: Variation der Geschwindigkeitskonstanten einer irreversiblen Reaktion zweiter Ordnung in einem T200-Mikroreaktor bei $Re = 186$.

Die Auftragung des Umsatzes für die einzelnen Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten zeigt, dass die bei $Re = 186$ bereitgestellte hydrodynamische Verweilzeit ($\tau_h = 0,01 \text{ s}$, T200-Mikroreaktor) bei einer langsamen chemischen Reaktion für einen signifikanten Umsatz nicht ausreicht. Als langsame Reaktionen werden hier die Reaktionen bezeichnet, deren auf die Anfangskonzentration bezogene Reaktionszeit in einem homogen vermischten System größer ist als die durch den T200-Mikroreaktor bereitgestellte hydrodynamische Verweilzeit. Erst die Reaktionszeit der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten $k = 100 \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ liegt in der Größenordnung der mittleren hydrodynamischen Verweilzeit; für die Reaktion wird bereits ein deutlich höherer Umsatz erzielt. Den höchsten Umsatz liefern allerdings die Systeme, deren Reaktionszeit τ_R die in der Verfahrenstechnik übliche Anforderung an das Verhältnis zwischen Reaktionszeit und Verweilzeit, d. h. $5\tau_R \approx \tau_h$, erfüllen. Es zeigt sich dabei jedoch, dass eine Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit nicht zu einer kontinuierlichen Steigerung des Umsatzes führt. Für die beiden schnellsten hier untersuchten Reaktionen wird der gleiche Umsatz erzielt – vgl. Abb. 10.1. und Abb. 10.3.



Abb. 10.2 Konzentrationsfeld des Edukts B einer irreversiblen Reaktion 2. Ordnung mit $k = 10^5 \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ bei $z = 1500 \text{ µm}$ in einem T200-Mikroreaktor bei $Re = 186$.

Die Ursache dafür ist, dass bei $Re = 186$ die Edukte nach dem Zusammentreffen der Eduktvolumenströme im Kopf des Mikroreaktors nicht homogen vermischt vorliegen – vgl. auch Abb. 10.2. Die Reaktion findet in dem segregierten System nur an der Kontaktfläche zwischen den unterschiedlich beladenen Fluidelementen statt. Die miteinander reagierenden Spezies müssen dabei durch Konvektion bzw. nach Verlassen der Mischzone ausschließlich durch Diffusion an den Reaktionsort transportiert werden. Diese Transportprozesse sind jedoch gegenüber den schnellen Reaktionen langsam, wodurch diese in ihrem zeitlichen Umsatz limitiert werden. Dabei ist in einem wässrigen System insbesondere die Diffusion der transportlimitierende Faktor.

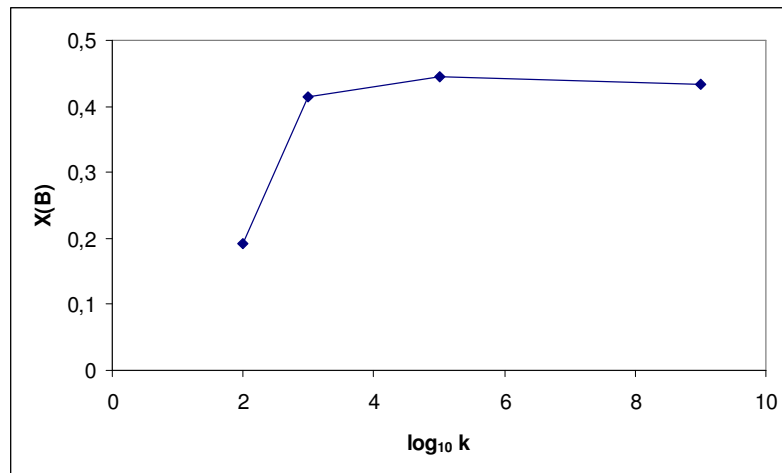


Abb. 10.3 Auftragung des am Auslass des Mikroreaktors ermittelten Umsatzes (X) unterschiedlich schneller Reaktionen (RI) im T200-Mikroreaktor bei $Re = 186$. Dass der Umsatz für die quasi-instantane Reaktion ($k \approx 10^9 \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$) geringfügig niedriger ausfällt als der Umsatz zu der Reaktion mit $k = 10^5 \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$, liegt an dem Wechsel des Modells, mit dem die Konzentrationsänderung durch chemische Reaktion in beiden Fällen berechnet wurde.

Der Vergleich zwischen der Reaktionszeit und der Diffusionszeit zeigt, dass bei den beiden schnellsten hier untersuchten Reaktionen die Diffusionszeit um mehrere Größenordnungen größer ist als die Reaktionszeit. Damit sind diese Reaktionen transportlimitiert, wobei der gefundene Unterschied zwischen den Reaktions- und Diffusionszeiten in Übereinstimmung mit dem von [Chella und Ottino 1984] angegebenen Kriterium einer transportlimitierten Reaktion steht.

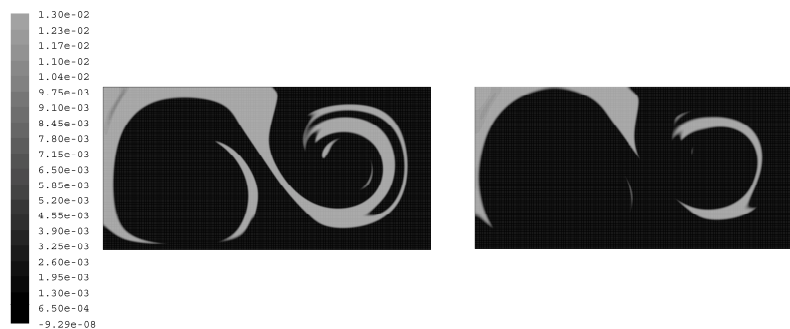


Abb. 10.4 Konzentrationsfeld des Edukts B aus RI bei $z = 1250 \mu\text{m}$ (links) und $z = 3250 \mu\text{m}$ (rechts). Zu erkennen ist der Abbau dünner Lamellen. T200-Mikroreaktor, $Re = 186$. Als Anfangskonzentration am Einlass wurde für das Edukt B $c_{0,B} = 0,013 \text{ mol/m}^3$ gewählt.

Die genannten Autoren bezeichnen ein Reaktionssystem, in dem $Da_{II} > 10^4$ ist, als ein diffusionskontrolliertes Reaktionssystem. Für eine Damköhler-Zahl $10 < Da_{II} < 10^4$ spielen beide Prozesse – diffusiver Transport und Reaktion – im Hinblick auf den erzielbaren Umsatz eine Rolle.

Die Umsatzkurven für die schnellen Reaktionen zeigen deutlich, dass der Umsatz zu Beginn des Mikrokanals, d. h. noch in der Mischzone, stark ansteigt. In Richtung des Auslasses nimmt er dann jedoch immer langsamer zu, obwohl weniger als die Hälfte des Edukts umgesetzt ist. Dies hat zum einen mit der Abnahme der mittleren Eduktkonzentrationen durch die Reaktion selbst und zum anderen mit einer zunehmenden Transportlimitierung in Querrichtung zu tun. In der Mischzone wird durch die Konvektion immer neue Kontaktfläche erzeugt. Die

Edukte in der Nähe der neu entstandenen Kontaktfläche können schnell zu den Produkten abreagieren. Durch die Dämpfung der Sekundärströmung in Folge von Reibung entsteht mit Fortbewegung der Reaktionslösung in axialer Richtung immer weniger neue Kontaktfläche. Gleichzeitig müssen die Edukte über immer weitere Distanzen diffusiv transportiert werden, um abreagieren zu können, weil durch das Fortschreiten der Reaktion feine lamellare Strukturen sukzessive verschwinden und nur breite Lamellen bestehen bleiben – vgl. auch Abb. 10.4.

Tab. 10.1 Zeitskalenübersicht

$\tau_h = 0,01 \text{ s}$	τ_R	τ_D	Da_I	Da_{II}
ohne Reaktion	-	0,31 s	-	-
$k = 10 \text{ m}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$	0,2 s	0,26 s	0,05	1,3
$k = 100 \text{ m}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$	0,02 s	0,27 s	0,5	13,5
$k = 1000 \text{ m}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$	0,002 s	0,28 s	5	140
$k = 100.000 \text{ m}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$	0,00002 s	0,30 s	500	15000
quasi-instantan	0 s	0,32 s	$\rightarrow \infty$	$\rightarrow \infty$

Für eine Umsatzsteigerung der schnellen Reaktionen muss der Transport der Edukte zueinander verbessert werden, d. h. in dem vorliegenden wässrigen System muss durch eine verbesserte konvektive Vermischung die Diffusionszeit reduziert werden. Damit müssen die Maßnahmen für eine Umsatzsteigerung transportlimitierter Reaktionen im T-Mikroreaktor auf eine Verbesserung der konvektiven Vermischung ausgerichtet sein. Der Umsatz der Reaktion mit $k = 1000 \text{ m}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$ kann dagegen sowohl durch eine Verkürzung der Transportzeit in Querrichtung als auch durch eine Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit erhöht werden. Für alle anderen Reaktionen ist eine Umsatzsteigerung in erster Linie durch eine Beschleunigung der Reaktion zu erwarten, so dass mehr Moleküle bzw. Ionen in der zur Verfügung stehenden kurzen Verweilzeit umgesetzt werden können.

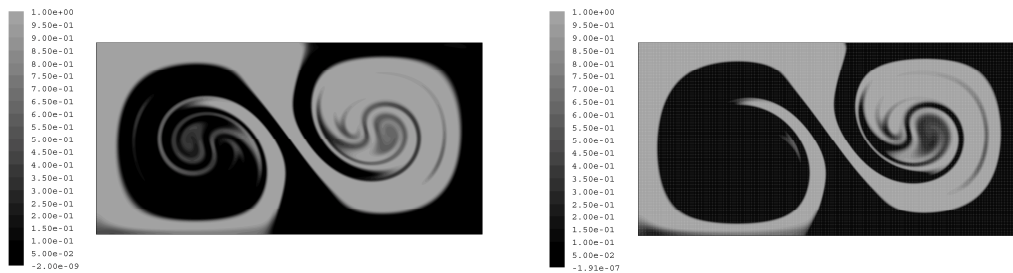


Abb. 10.5 Konzentrationsfeld der Spezies B (RI) bei der axialen Position $z = 1500 \mu\text{m}$ und einer Strömung von $Re = 186$. Links: $k = 100 \text{ m}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$, rechts: $k = 10^5 \text{ m}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$.

Die in Tab. 10.1 angegebenen Diffusionszeiten stellen eine untere Abschätzung dar, d. h. es handelt sich um die Diffusionszeiten, welche jeweils auf die kleinste mittlere Schichtdicke bezogen sind. Eine solche kleinste Schichtdicke liegt unabhängig von der stattfindenden Reaktion für jedes System innerhalb der Mischzone vor, wie eine Auftragung der querschnittsgemittelten Diffusionszeiten zeigt – vgl. Abb. 10.6. Nachdem das jeweilige globale Minimum der Diffusionszeit erreicht wurde, steigt die querschnittsbezogene Diffusionszeit sukzessive in Richtung des Auslasses unabhängig davon an, ob eine Reaktion stattfindet oder nicht. Die Ursachen für diesen Anstieg der Diffusionszeit sind die mit dem Abklingen der Sekundärströmung nicht mehr erfolgende konvektive Erzeugung neuer Lamellen, das Verschmieren bereits erzeugter Lamellen durch die Diffusion, wobei der Verschmierung die jeweils stattfindende Reaktion entgegenwirkt, und zwar umso stärker, je schneller sie abläuft – vgl. auch Abb. 10.5 – und die Abreaktion feinsten Lamellen, so dass nur noch grobe Lamellen übrig bleiben. Die in der Mischzone zusätzlich zu der dominierenden konvektiven Vermischung stattfindende Vermischung durch Diffusion führt im Zusammenspiel mit einer sehr schnellen Reaktion dazu, dass die feinsten, konvektiv erzeugten Lamellen unmittelbar in der Mischzone abgebaut werden. Aus diesem Grund fällt das Minimum der querschnittsgemittelten Diffusionszeit für die transportlimitierte Reaktion mit $k = 100 \text{ m}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$ am niedrigsten und für $k = 10^9 \text{ m}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$ am höchsten aus. Bei einer langsamen Reaktion bleiben feine, konvektiv erzeugte Lamellen länger bestehen (vgl. Abb. 10.5 und Abb. 10.8), was dazu führt, dass für eine langsame Reaktion eine kleinere querschnittsgemittelte Diffusionszeit erhalten wird als im Fall einer transportlimitierten Reaktion. Die sich durch Diffusion verbreiternden Lamellen und die damit einhergehende Abnahme des Potentials für diffusives Mischen führen zudem zu einer stärkeren Zunahme der Diffusionszeit der gegenüber der quasi-instantanen Reaktion langsameren, aber dennoch transportlimitierten Reaktionen.

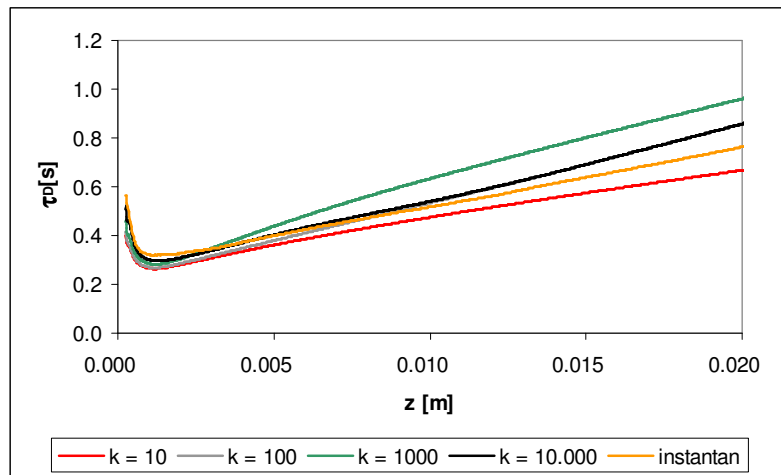


Abb. 10.6 Auftragung der auf der Basis einer querschnittsbezogenen, mittleren Lamellendicke berechneten Diffusionszeit gegen die axiale Position (z) zu den unterschiedlich schnellen Reaktionen (RI) in einem T200-Mikroreaktor bei konstanter Reynolds-Zahl ($Re = 186$). Die Geschwindigkeitskonstanten sind in $[m^3 mol^{-1} s^{-1}]$ angegeben.

Die hier durchgeführte Analyse der querschnittsgemittelten lokalen Diffusionszeiten zu unterschiedlichen Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten zeigt, dass die Diffusionszeiten selbst stark durch die ablaufenden chemischen Reaktionen beeinflusst werden. Dies macht es schwierig, bei Zeitskalenbetrachtungen eine Referenzdiffusionszeit anzugeben und diese gegenüber der Reaktionszeit zu bewerten. Daher wird in den nachfolgenden Analysen die Diffusionszeit immer gegen eine lokale, d. h. zum gleichen Querschnitt senkrecht zur Hauptströmungsrichtung ermittelte Reaktionszeit abgeschätzt.

Für einfache Reaktionen, für deren Geschwindigkeitsgesetz eine analytische Lösung existiert, kann ausgehend von einer homogenen Vermischung der Edukte zu Beginn für jeden Zeitpunkt der Reaktion die noch vorliegende Eduktkonzentration und davon ausgehend eine neue Reaktionszeit berechnet werden. Die auf diese Weise sich ergebende, nicht von irgendwelchen Transportprozessen abhängende Reaktionszeit wird hier nun mit der querschnittsbezogenen Reaktionszeit eines nicht homogen vermischten Reaktionssystems im T-Mikroreaktor verglichen, die gemäß der Definition aus Kap. 9 berechnet wird. Der Vergleich zwischen der unter der Annahme einer homogenen Vermischung erhaltenen und der im T-Mikroreaktor ermittelten Reaktionszeit für die drei schnellsten hier untersuchten Reaktionen zeigt, dass im T-Mikroreaktor im Fall eines segregierten Reaktionssystems eine niedrigere Reaktionszeit vorliegt als in einem homogen vermischten Reaktionssystem. Dies ist nicht weiter erstaunlich, führt doch die Segregation dazu, dass Fluidelemente im Reaktor existieren, in denen die Edukte noch in ihrer Anfangskonzentration vorliegen. Treten solche Fluidelemente miteinander in Kontakt, so liegen an der Kontaktfläche und damit in der Reaktionszone höhere Konzentrationen vor, als sie in einem homogen durchmischten System bei gleicher Verweilzeit auftreten.

D. h. die Reaktionszone verhält sich hier wie ein Reaktor, dem ständig Edukte einer hohen Konzentration zugeführt werden. Ein Verbrauch der Edukte in der Reaktionszone, wie er im homogen vermischten System stattfindet, findet solange in der Reaktionszone eines segregierten Systems nicht statt, weil ständig durch Diffusion Edukte aus dem Inneren der segregierten Fluidelemente in die Reaktionszone nachgeliefert werden. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist damit nicht durch den Verbrauch der Edukte bestimmt, sondern durch die Stoffmenge der diffusiv nachgeführten Edukte. Der stetige Transport von Edukten in die Reaktionszone eines segregierten Systems erklärt, warum die Reaktionszeit in diesem System in axialer Richtung nur geringfügig ansteigt, wohingegen die Reaktionszeit des homogen vermischten Systems durch die kontinuierliche Abreaktion der Edukte ansteigt – vgl. Abb. 10.7. Erst wenn die Konzentration im Inneren der segregiert vorliegenden Fluidelemente unter die Anfangskonzentration gesunken ist und damit der Nachtransport von Edukten in die Reaktionszone absinkt, steigt die Reaktionszeit.

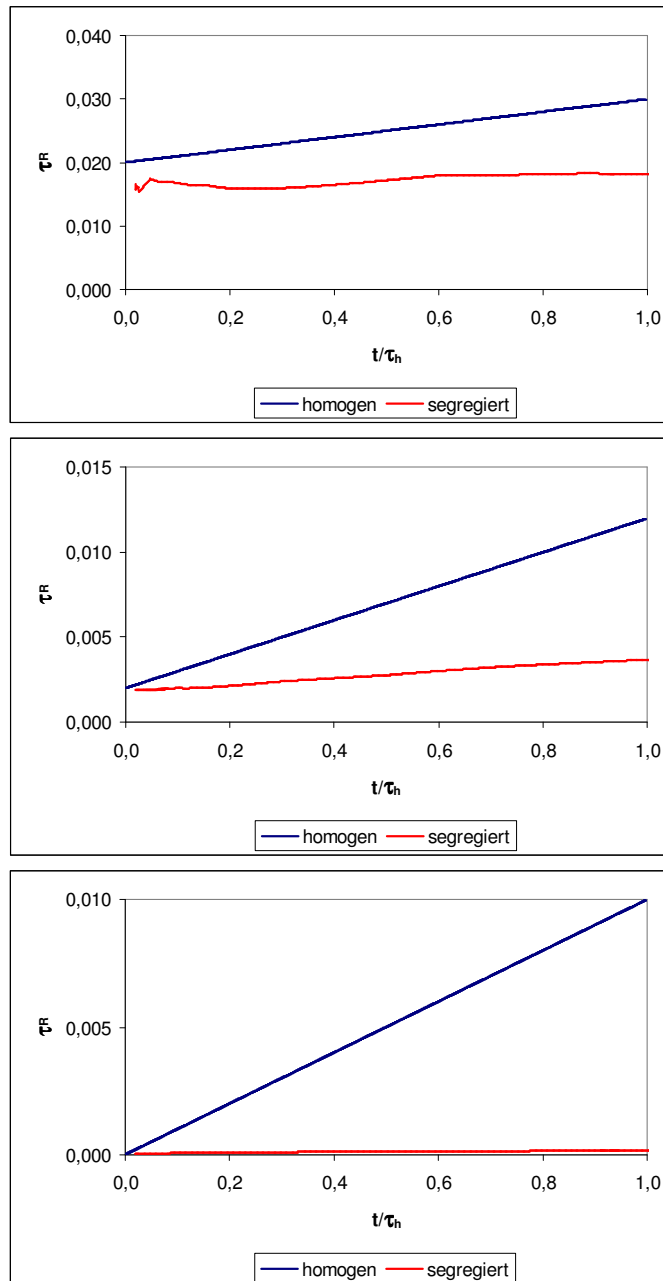


Abb. 10.7 Vergleich der Reaktionszeit zwischen einem segregierten (T200-Mikroreaktor, $Re = 186$) und einem homogen vermischten Reaktionssystem zu verschiedenen Geschwindigkeitskonstanten (oben: $k = 100 \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$, Mitte: $k = 1000 \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ und unten: $k = 10^5 \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$). Alle Zeitangaben in Sekunden.

Die stetige Nachführung von Edukt an den Reaktionsort im Fall eines segregierten Systems in Kombination mit den unterschiedlichen Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten erklärt auch, warum die Abweichungen der Reaktionszeitkurven in Abb. 10.6 für die einzelnen Reaktionsgeschwindigkeiten so unterschiedlich ausfallen. Im Fall der langsamen Reaktion ($k = 100 \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$) ändert sich die Spezieskonzentration durch die Reaktion nur langsam, d. h. die Reaktionslösung verarmt im homogenen vermischten Fall langsamer an Edukten als bei einer schnellen Reaktion. Damit wird im Fall der langsamen Reaktion länger ein Konzentrationsniveau aufrecht erhalten, wie es im segregierten Fall in der Reaktionszone durch den Nachtransport von Edukt vorliegt.

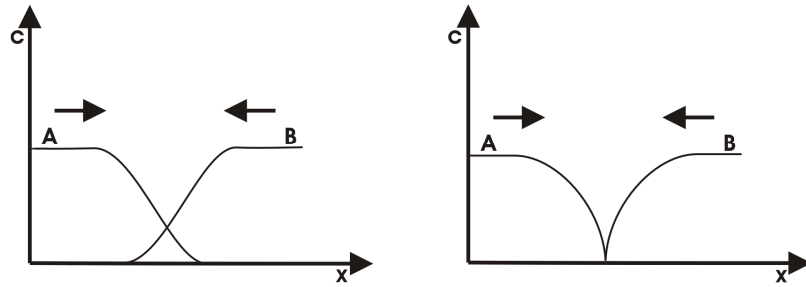


Abb. 10.8 Schematische Skizze der Reaktionszone einer irreversiblen Reaktion zweiter Ordnung in einem segregierten System. Links: langsame Reaktion, rechts: quasi-instantane Reaktion. Gezeigt sind die Konzentrationsverläufe der aufeinander zu diffundierenden Edukte bei einem äquimolaren Ansatz. x bezeichnet eine Länge.

Die bisher vorgestellten Ergebnisse zeigen, dass im Fall transportlimitierter Reaktionen ein komplexes Zusammenspiel zwischen den Transportprozessen und der Reaktion stattfindet. Dies lässt vermuten, dass die klassischen Modelle idealer Reaktoren zur Prozessbewertung in der Verfahrenstechnik nicht verwendet werden können, um das reaktive Strömungsmischen in Mikroreaktoren zu beschreiben. Ein Vergleich zwischen dem Umsatzverhalten der idealen Reaktoren und einem realen Mikroreaktor zeigt, inwieweit Abweichungen zwischen den Modellen und dem realen Verhalten des Reaktors bestehen. Ferner erlaubt dieser Vergleich auch eine qualitative Einordnung der Transportlimitierung schneller Reaktionen im Mikroreaktor. Aus diesem Grund wurde der für die Reaktion mit $k = 10^5 \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ erzielte Umsatz mit dem Umsatz zu aufeinander folgenden Querschnittspositionen in einem idealen Strömungsrohr gleicher Abmessungen und gleicher Strömungsgeschwindigkeit verglichen. In einem idealen Strömungsrohr liegen die Edukte über den Querschnitt homogen vermischt vor. Eine Vermischung in axialer Richtung und damit axiale Dispersion findet nicht statt. Ausgehend von der Stoffbilanz wird für ein ideales Strömungsrohr mit einem zum hydraulischen Durchmesser des Mikrokanals identischen Durchmesser für die mittlere hydrodynamische Verweilzeit der Ausdruck

$$\tau_h = \frac{V}{\dot{V}} = c_{I,0} \int_{X_0}^{X_L} \frac{dX}{-R_I} \quad (10.1)$$

erhalten. Darin ist $c_{I,0}$ die Anfangskonzentration einer Referenzspezies, hier das Edukt B. $X_0 = 0$ ist der Umsatz am Einlass. Der integrale Umsatz bis zu einer axialen Position sei $X(z)$, wobei $X(z = L) = X_L$ der Umsatz am Auslass des Rohreaktors mit einer Länge L sei. R_I ist die Reaktionsgeschwindigkeit der Referenzspezies, d. h. hier

$$R_I = \frac{dc_B}{dt} = -kc_A c_B. \quad (10.2)$$

Für die vorliegende Reaktion geht Gl. (10.1) bei einem äquimolaren Reaktionsansatz in die Gleichung

$$\tau_h = c_{B,0} \int_0^{X(z)} \frac{dX}{kc_B^2} \quad (10.3)$$

über. Durch das Einsetzen der Definitionsgleichung für den integralen Umsatz, die Integration und das anschließende Umstellen der Gleichungen wird eine Beziehung zwischen dem Umsatz und der hydrodynamischen Verweilzeit τ_h erhalten:

$$X = \frac{\tau_h k c_{B,0}}{1 + \tau_h k c_{B,0}}. \quad (10.4)$$

Für eine axiale Position z innerhalb des Mikrokanals, d. h. $z < L$ ergibt sich damit

$$X(z) = \frac{z/U k c_{B,0}}{1 + z/U k c_{B,0}}. \quad (10.5)$$

Darin ist U die mittlere Strömungsgeschwindigkeit, welche im Fall von $Re = 186$ in dem hier als Referenz betrachteten T200-Mikroreaktor $U = 1,4 \text{ m/s}$ beträgt. Wird der hydraulische Durchmesser des T-Mikroreaktors als Durchmesser in die Abschätzung des axialen Dispersionskoeffizienten für $Re < 2000$ nach Taylor und Aris [siehe z. B. Baerns et al. 1999] eingesetzt

$$D_{ax} = D_m + \frac{U^2 d_R^2}{192 D_m}, \quad (10.6)$$

wobei für d_R der hydraulische Durchmesser des T200-Mikrokanals eingesetzt wird, und wird mit dem erhaltenen Wert für den axialen Dispersionskoeffizienten (D_{ax}) die Bodenstein-Zahl nach

$$Bo = \frac{U L}{D_{ax}} \quad (10.7)$$

berechnet, so liegt diese nahe Null, was darauf hindeutet, dass das Verhalten des realen Mikroreaktors eher durch einen ideal gerührten Tankreaktor (CSTR) beschrieben wird. Aus diesem Grund wurde ebenfalls das Umsatzverhalten eines idealen CSTR mit einem zu dem T200-Mikroreaktor gleichen Innenvolumen und einer identischen Verweilzeit mit dem Umsatzverhalten des Mikroreaktors verglichen – vgl. Abb. 10.9.

Die Berechnung des Umsatzes im CSTR erfolgt dabei nach der aus der Speziesbilanz abgeleiteten Beziehung

$$X = 1 - \left[\frac{-1 + \sqrt{1 + 4Da_I}}{2Da_I} \right] \quad (10.8)$$

mit der Damköhler-Zahl erster Art, die gegeben ist durch

$$Da_I = \frac{\tau_h}{\tau_R}. \quad (10.9)$$

Der Vergleich des T-Mikroreaktors mit dem idealen Rührkessel sowie mit dem idealen Strömungsrohrreaktor zeigt, dass ein deutlich niedrigerer Umsatz im T-Mikroreaktor erzielt wird. Die dort auftretende Segregation verlangsamt den Umsatz der Edukte gegenüber den ideal vermischten Reaktoren. Im Fall von $k = 1000 \text{ m}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$ bzw. $k = 10^5 \text{ m}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$ werden deshalb im T-Mikroreaktor nur ca. 45 % des Umsatzes eines idealen Strömungsrohrs erzielt. Bei einer Geschwindigkeitskonstante von $k = 100 \text{ m}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$ werden sogar nur 33 % des Umsatzes eines idealen Strömungsrohrs erzielt.

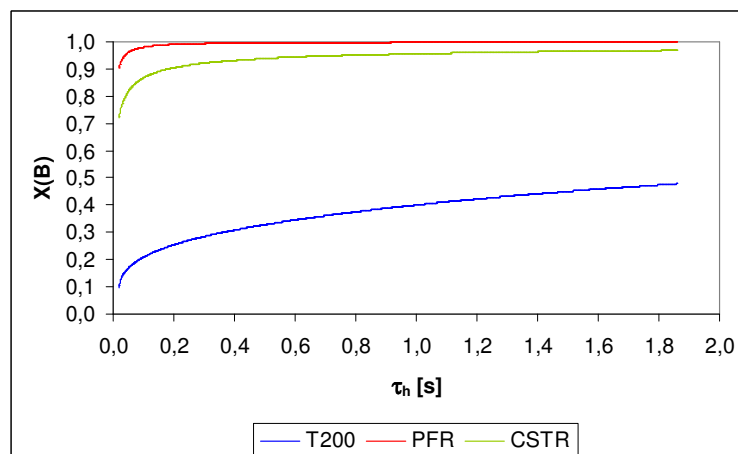


Abb. 10.9 Umsätze eines idealen Strömungsrohrs/Rührkessels und eines T-Mikroreaktors; $k = 100.000 \text{ m}^3/(\text{mol s})$, $Re = 186$, T200-Mikroreaktor.

Der Grund für diese Abweichung ist, dass bei auftretender Segregation nicht der gesamte zur Verfügung stehende Reaktionsraum für die Reaktion ausgenutzt wird. Dies gilt für schnelle wie auch für langsame Reaktionen –

vgl. Abb. 10.10. Es wird in beiden Fällen nahezu das gleiche Verhältnis zwischen dem Umsatz im T200-Mikroreaktor und den unter der Annahme eines idealen Reaktors berechneten Umsätzen erhalten.

Die Ursache dafür ist, dass unabhängig von der Reaktionsgeschwindigkeit die Reaktion selbst nur an bzw. in unmittelbarer Nähe der Kontaktfläche zwischen den Fluidvolumen unterschiedlicher Zusammensetzung stattfindet, so dass der Umsatz im Mikroreaktor letztendlich langsamer als im Fall der Idealreaktoren zunimmt, obwohl in der Reaktionszone selbst die Reaktion auf Grund der durch Segregation bedingten, höheren Eduktkonzentrationen schneller als im ideal vermischten Reaktor verläuft.

Die vorliegenden Ergebnisse zeigen, dass eine Auslegung auf der Basis idealer Reaktormodelle für den laminar von einer Flüssigkeit durchströmten Mikroreaktor nicht möglich ist. Die unvollständige Vermischung sorgt für wesentlich geringere Umsätze, als mittels der Modelle berechnet werden.

Die in dieser Auftragsung abgebildeten Umsatzkurven der idealen Reaktoren zeigen wiederum, dass für die langsame Reaktion die zur Verfügung gestellte Verweilzeit nicht ausreicht, um hohe Umsätze zu erzielen.

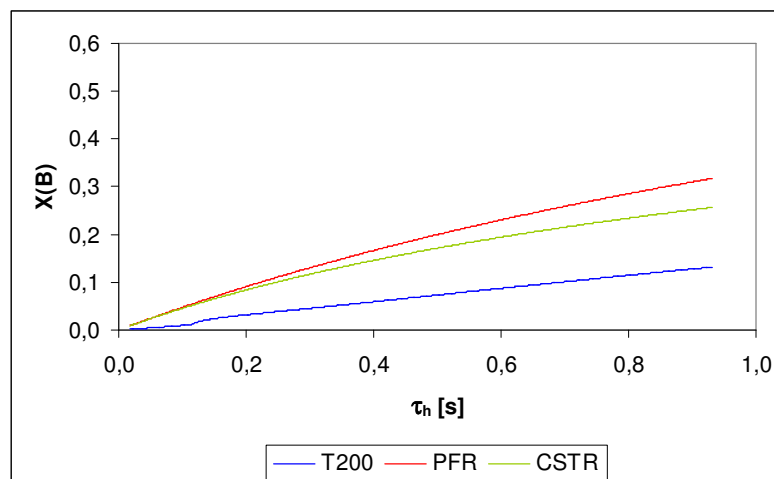


Abb. 10.10 Vergleich des Umsatzes eines idealen Strömungsrohrs bzw. eines idealen Rührkessels mit dem im T-Mikroreaktor erzielten Umsatz; $k = 100 \text{ m}^3/(\text{mol s})$.

Die bisher vorgestellten Ergebnisse haben gezeigt, dass selbst wenn ein Engulfment-Flow vorliegt, schnelle chemische Reaktionen im T-Mikroreaktor noch durch die Transportprozesse in ihrem Umsatzverhalten limitiert werden. Der Einfluss der Strömungsgeschwindigkeit auf diese Limitierung wird nachfolgend untersucht, da die Erhöhung der Strömungsgeschwindigkeit beim Strömungsmischen von Rhodamin B gezeigt hat [Bothe et al. 2006], dass mit einer Steigerung der Strömungsgeschwindigkeit eine Erhöhung der Mischgüte erzielt wird, weil dadurch feinere Lamellen und damit auch bessere Bedingungen für die diffusive Vermischung der gelösten Spezies geschaffen werden. Für die entsprechenden Simulationen wird die chemische Reaktion mit einer Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten von $k = 10^5 \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ausgewählt. Diese Reaktion wurde im Rahmen der bisher vorgestellten Ergebnisse als voll transportlimitiert qualifiziert. Zu ihrer Simulation wird noch nicht das Modell einer quasi-instantanen Reaktion benötigt.

10.1.2 Variation der Reynolds-Zahl

Ausgehend von diesem Ergebnis einer Mischgüteverbesserung bei Erhöhung der Strömungsgeschwindigkeit im Fall des Strömungsmischens von Rhodamin B wurde für die irreversible Reaktion zweiter Ordnung (RI) untersucht, wie sich eine Variation der Reynolds-Zahl im Bereich des Vortex- und Engulfment-Flows auf den Umsatz des Edukts B auswirkt, wenn es als Unterschusskomponente ($c_0 = 0,013 \text{ mol/m}^3$) gegenüber dem Edukt A ($c_0 = 1 \text{ mol/m}^3$) vorliegt. Das Edukt B wurde in Analogie zu den experimentellen Untersuchungen (vgl. Kap. 12) als Unterschusskomponente gewählt. Insgesamt wurden vier Simulationen zu verschiedenen Strömungsgeschwindigkeiten durchgeführt: $Re = 220$, $Re = 186$, $Re = 160$ und $Re = 120$. In den Simulationen wurde für beide Eduktlösungen der gleiche Einlassvolumenstrom vorgegeben. Für die Diffusionskoeffizienten der Edukte und des Produkts wurden die bereits verwendeten Werte eingesetzt: $D_A = 1,6 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ bzw. $D_{B,P} = 2 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$. Die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante betrug $k = 10^5 \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

Die jeweils zu gleichen axialen Querschnittspositionen in einem T200-Mikroreaktor ausgewerteten Umsätze des Edukts B sind in Abb. 10.11 aufgetragen. Deutlich zu erkennen ist, dass bei $Re = 120$ (Vortex-Flow) der Umsatz des Edukts B niedriger ausfällt als für die Engulfment-Strömungen. Der niedrige Umsatz resultiert aus dem Feh-

len einer konvektiven Quervermischung der beiden Eduktströme über die Kanalhälfte hinaus, so dass die Eduktströme lediglich über eine Fläche miteinander in Kontakt stehen, die der Spiegelsymmetrieebene des T-Mikroreaktors entspricht – vgl. auch Kap. 3. Erst durch den Übergang der Strömung in den Engulfment-Flow zeigt sich eine Steigerung des Umsatzes. Dieser nimmt mit einer Erhöhung der Reynolds-Zahl von $Re = 160$ auf $Re = 186$ zu, was mit der Verbesserung der Mischgüte bei einer Erhöhung der Strömungsgeschwindigkeit erklärt werden kann.

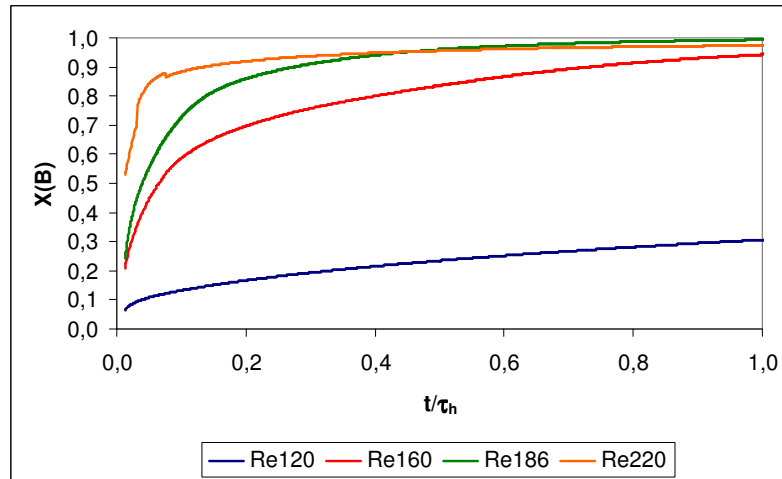


Abb. 10.11 Umsatz des Eduktes B einer irreversiblen Reaktion zweiter Ordnung zu verschiedenen Reynolds-Zahlen; T200-Mikroreaktor, $k = 10^5 \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$, $c_{A,0} = 1 \text{ mol/m}^3$, $c_{B,0} = 0,013 \text{ mol/m}^3$.

Interessanterweise führt jedoch die Erhöhung der Strömungsgeschwindigkeit über $Re = 186$ hinaus zu einem geringfügig niedrigeren Umsatz. Der zu $Re = 220$ erhaltene niedrigere Umsatz resultiert aus der auf Grund der höheren Strömungsgeschwindigkeit in geringererem Maß zur Verfügung stehenden hydrodynamischen Verweilzeit – vgl. Tab. 10.2.

Tab. 10.2 Mittlere hydrodynamische Verweilzeit

	Re = 120	Re = 160	Re = 186	Re = 220
τ_h	0,022	0,017	0,014	0,012

Gleichzeitig sind am Ende der Mischzone die noch vorliegenden Lamellen im Fall von $Re = 220$ breiter als im Fall von $Re = 186$, wodurch weniger Kontaktfläche zwischen den unterschiedlich beladenen Fluidelementen existiert – vgl. Abb. 10.12.

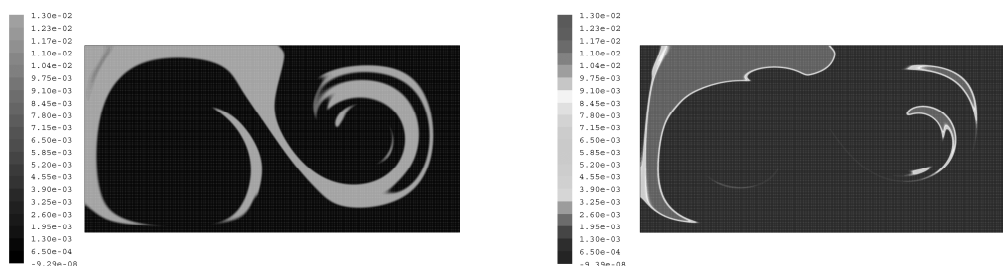


Abb. 10.12 Konzentrationsfeld des Eduktes B bei $z = 1240 \text{ μm}$ in einem T200-Mikroreaktor, links $Re = 186$, rechts $Re = 220$.

Die Untersuchung der Entwicklung des Potentials für diffusives Mischen in Strömungsrichtung zeigt, dass die schnellere Strömung zwar feinere Strukturen erzeugt, die schneller durch Diffusion abgebaut werden können, aber im hinteren Bereich des Reaktors die erzeugten Strukturen weniger weit abgebaut sind als im Fall von $Re = 186$ – vgl. Abb. 10.12 und Abb. 10.13. Zu diesem Verhalten des Mikroreaktors bei $Re = 220$ führen das niedrigere Potential für das diffusive Mischen im hinteren Bereich des Mikroreaktors und die verkürzte hydrodynamische Verweilzeit. Die geringere Verweilzeit im Fall von $Re = 220$ führt zudem dazu, dass die Fluidelemente, die von der Wirbelströmung kaum erfasst wurden und daher im Vergleich zu den feinen Lamellen im Zentrum der Wirbelströmung große Schichtdicken besitzen, durch Diffusion im Zusammenspiel mit der Reakti-

on nicht so weit abgebaut werden können, wie das im Fall der langsameren Strömung bei $Re = 186$ der Fall ist – vgl. auch Abb. 10.12. Somit läuft nach dem Verlassen der Mischzone die weitere Abreaktion der Edukte im Fall von $Re = 220$ langsamer als im Fall von $Re = 186$, während in der Mischzone das schnelle Aufbauen von Kontaktfläche und feinen Lamellen zu einem lokal höheren Umsatz für $Re = 220$ führen.

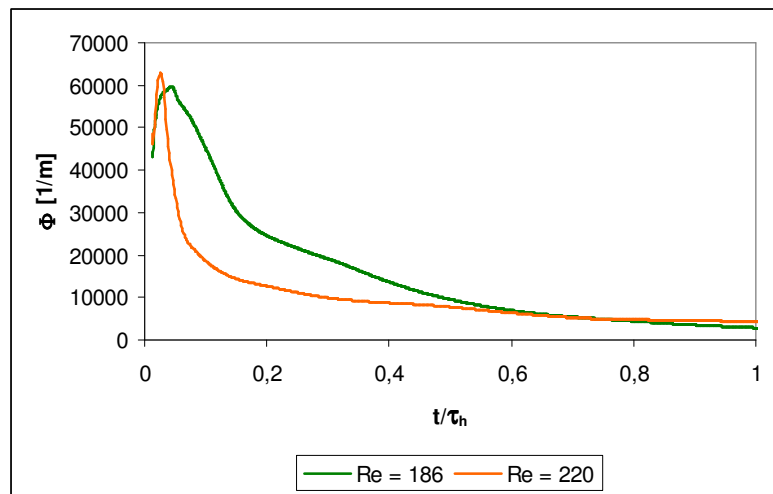


Abb. 10.13 Potential für diffusives Mischen für das Edukt Fluo4⁵⁻ zu verschiedenen Reynolds-Zahlen; T200-Mikroreaktor.

Die vorliegenden Ergebnisse zeigen, dass eine Verbesserung der konvektiven Vermischung durch eine Erhöhung der Reynolds-Zahl nicht zwangsläufig zu einer Umsatzsteigerung führt. Der Umsatz der einzelnen Reaktionen rührt vielmehr aus der gegenseitigen Beeinflussung der einzelnen Zeit- und Längenskalen her, wobei hier das Verhältnis aus Zeitskala der Quervermischung zu hydrodynamischer Verweilzeit im Fall einer schnellen Reaktion zu nennen ist. Diese Zusammenhänge sind insbesondere für den T-Mikromischer von Bedeutung, weil bei ihm die konvektive Vermischung nur zu Beginn des Mikrokanals stattfindet und über eine weitaus größere Länge des Mikrokanals (ca. 90 % der Gesamtlänge) die Vermischung ausschließlich durch Diffusion erfolgt, also den Transportprozess, der in wässrigen Medien langsam abläuft. Die Strömung bei ca. $Re = 186$ stellt in diesem Zusammenspiel der unterschiedlichen Skalen für das vorliegende Reaktionssystem hinsichtlich des Energieeinsatzes (vgl. Kap. 3) zur konvektiven Vermischung und der resultierenden Verweilzeit den besten Betriebszustand dar. Aus diesem Grund werden die weiteren Untersuchungen zum reaktiven Strömungsmischen irreversibler Reaktionen zweiter Ordnung zu dieser Strömungsgeschwindigkeit durchgeführt.

10.1.3 Skalierungseffekte

Durch eine Erhöhung der Strömungsgeschwindigkeit kann, wie gerade gezeigt, der Umsatz einer transportlimitierten Reaktion im T-Mikroreaktor gesteigert werden. Dies ist aber nicht die einzige verfahrenstechnische Maßnahme, die über eine Verbesserung der Vermischung zu höheren Umsätzen führt. Durch eine Verkleinerung des Reaktors selbst kann die erzielbare Raumzeitausbeute verbessert werden. Diese Verbesserung wird erzielt, weil bei dem Übergang von einem Makroreaktor zu einem Mikroreaktor die Transportprozesse mit der Oberfläche des Reaktionsvolumens skalieren, wohingegen die chemische Reaktion mit dem Volumen selbst skaliert. Dies führt zu einer relativen Beschleunigung der Transportprozesse gegenüber den stattfindenden chemischen Reaktionen, wodurch sich in einem Mikroreaktor die Transportlimitierung schneller Reaktionen weniger stark auf die Raumzeitausbeute auswirkt als in einem Makroreaktor. Für konkurrierende Parallelreaktionen wie die Villermaux-Dushman-Reaktion führt die relative Beschleunigung der Transportprozesse zu einer verbesserten Selektivität für das Reaktionsprodukt der schnellen Reaktion. Dies konnte von [Kockmann et al. 2006] bereits experimentell gezeigt werden.

Bei der Skalierung eines Reaktors um einen Faktor $\lambda \ll 1$ unter Beibehaltung der Geometrie (siehe auch Tab. 10.3) wird der Strömungszustand selbst nicht durch die Veränderung der Reaktorabmessungen beeinflusst, wenn die Randbedingungen an den Ein- und Auslässen entsprechend mitskaliert werden und die Reynolds-Zahl beibehalten wird:

$$\partial_t \mathbf{v} + (\mathbf{v} \cdot \nabla) \mathbf{v} = -\nabla p' + Re^{-1} \Delta \mathbf{v}. \quad (10.10)$$

Tab. 10.3 Skalierung der Abmessungen

Länge des Mikroreaktors	$L' = \lambda L$
hydraulischer Durchmesser	$d'_{hyd} = \lambda d_{hyd}$
Querschnittsfläche	$A' = \lambda^2 A$
Volumen	$V' = \lambda^3 V$

Die mittlere Strömungsgeschwindigkeit skaliert dabei mit

$$U' = U/\lambda. \quad (10.11)$$

Der Speziestransport ohne chemische Reaktion wird unter diesen Randbedingungen ebenfalls durch eine Veränderung der Reaktordimensionen nicht beeinflusst:

$$\partial_t c_i + \mathbf{v} \cdot \nabla c_i = \frac{1}{Re Sc} \Delta c_i. \quad (10.12)$$

Das Skalierungsverhalten der Navier-Stokes-Gleichungen und der Speziesgleichung ohne chemische Reaktion führt dazu, dass die kleinsten Längenskalen des Geschwindigkeitsfeldes und des Konzentrationsfeldes mit dem Reaktor skalieren.

Erst im Fall einer chemischen Reaktion führt die Skalierung zu unterschiedlichen Ergebnissen, da Transportprozesse und chemische Reaktion unterschiedlich skalieren, wie eine Betrachtung der für das reaktive Strömungsmischen relevanten dimensionslosen Kennzahlen

$$Re' = Re, \quad Sc' = Sc, \quad Da_I' = \lambda^2 Da_I, \quad Da_{II}' = \lambda^2 Da_{II} \quad (10.13)$$

und der zugehörigen Speziesgleichungen zeigt:

$$\partial_t c_i + \mathbf{v} \cdot \nabla c_i = \frac{1}{Re Sc} \Delta c_i - \frac{d_h}{L} Da_I c_i c_j. \quad (10.14)$$

Das unterschiedliche Skalierungsverhalten resultiert daraus, dass die Reynolds-Zahl vom Produkt $U d$, die Damköhler-Zahl jedoch vom Quotienten L/U abhängt. Folglich können nicht beide Kennzahlen bei einer Skalierung des Mikroreaktors gleichzeitig konstant gehalten werden, wenn das Breite-zu-Länge-Verhältnis des Mikroreaktors, also d/L und damit die Geometrie beibehalten wird.

Mittels der Simulation des reaktiven Strömungsmischens in drei geometrisch gleichen, sich nur in ihren Abmessungen unterscheidenden T-Mikroreaktoren wurde untersucht, ob das mathematisch gefundene Skalierungsverhalten von Transport und chemischer Reaktion und die sich daraus ergebenden positiven Einflüsse auf den Umsatz in den Simulationsergebnissen wiedergefunden werden. Dazu wurden drei Simulationsreihen mit unterschiedlichen Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten ($k = 10^3 \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$, $k = 10^5 \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$, $k \rightarrow \infty$) für eine irreversible Reaktion zweiter Ordnung bei sonst gleichen hydrodynamischen Bedingungen ($Re = 186$) für die drei in Kap. 3 beschriebenen Mikroreaktoren durchgeführt. Für die gewählte Reynolds-Zahl ergeben sich folgende mittlere Strömungsgeschwindigkeiten am Auslass der jeweiligen Reaktoren: $U = 1,4 \text{ m/s}$ für den T200-, $U = 0,7 \text{ m/s}$ für den T400- und $U = 0,5 \text{ m/s}$ für den T600-Mikroreaktor. Unter Berücksichtigung der Längenskalierung des Mikrokanals - der Skalierungsfaktor λ beträgt beim Übergang vom T600- auf den T400-Mikroreaktor $\lambda = 2/3$ und beim Übergang vom T600- auf den T200-Mikroreaktor $\lambda = 1/3$ - ergeben sich folgende hydrodynamische Verweilzeiten: $\tau_h(T200) = 0,014 \text{ s}$, $\tau_h(T400) = 0,06 \text{ s}$ und $\tau_h(T600) = 0,12 \text{ s}$. Für die Spezies wurden die bisher in den Simulationen verwendeten Diffusionskoeffizienten erneut eingesetzt. Die Konzentration der beiden eingesetzten Edukte betrug am Reaktoreinlass jeweils $c_{i,0} = 1 \text{ mol/m}^3$.

Die Analyse des Druckverlustes über den Mikrokanal lieferte für alle drei Reaktoren das theoretisch erwartete Verhalten eines mit λ^2 skalierenden Druckverlustes, wenn die Reynolds-Zahl während der Längenskalierung beibehalten wird:

$$\nabla p' = \lambda^{-2} [\mathbf{v} \cdot \nabla \cdot \mathbf{v} - Re^{-1} \Delta \mathbf{v}] \quad (10.15)$$

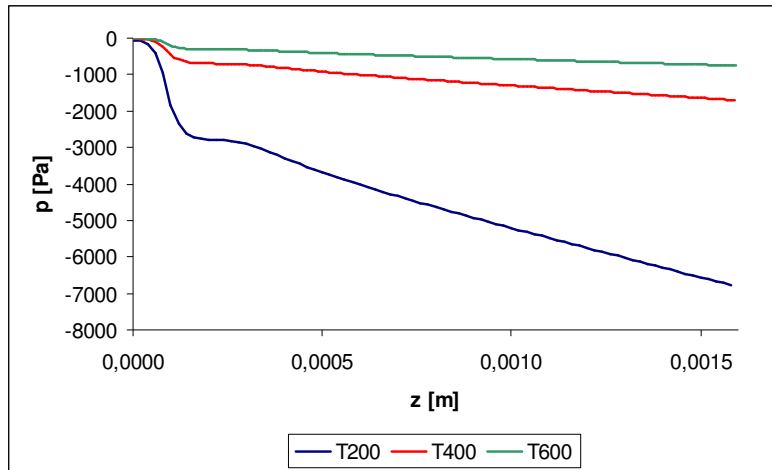


Abb. 10.14 Skalierungsverhalten des Druckverlustes unter Berücksichtigung der Längenskalierung des Mikrokanals bei $Re = 186$. Ein negativer Druck wird erhalten, weil an den Einlässen mit $p = 0$ Pa gearbeitet wurde – als Randbedingung am Einlass wurde eine voll entwickelte, laminare Strömung angenommen.

Das gefundene Skalierungsverhalten des Druckverlustes (vgl. Abb. 10.14) führt zu einer Skalierung der einzutragenden Leistung um den Faktor λ^{-1} – vgl. Tab. 10.4.

Tab. 10.4 Skalierungsverhalten hydrodynamischer Größen

mittlere Geschwindigkeit	$U' = \lambda^{-1} U$	
mittlerer Volumenstrom	$\dot{V}' = \lambda \dot{V}$	
Druckverlust	$\Delta p' = \lambda^{-2} \Delta p$	experimentell
benötigte Leistung	$L' = \lambda^{-1} L$	experimentell

Im Fall des kleinsten Mikroreaktors muss folglich die größte Leistung erbracht werden, um eine bestimmte Strömungsform zu verwirklichen. Allerdings skaliert die einzutragende Leistung linear mit der Größe des Reaktors, wohingegen der Umsatz quadratisch zunimmt – vgl. Abb. 10.16 und Tab. 10.6. Das heißt, dass sich die Verkleinerung des Reaktors trotz des gestiegenen Leistungsbedarfs lohnt.

Die Untersuchung der mittleren Energiedissipation in Querrichtung bezogen auf die gesamte auf einem Querschnitt dissipierte Energie zeigt, dass in allen drei Fällen der gleiche Maximalwert erhalten wird – vgl. Abb. 10.15. Zu erkennen ist zudem, dass mit Zunahme der Reaktorabmessungen das Maximum in Richtung des Auslasses verschoben ist. Die Ausdehnung des Bereichs, in dem Energie in Querrichtung dissipiert wird, skaliert mit den Reaktorabmessungen. Dies zeigt, dass die Hydrodynamik durch die Skalierung des Reaktors nicht beeinflusst wird, wenn die Reynolds-Zahl konstant gehalten wird.

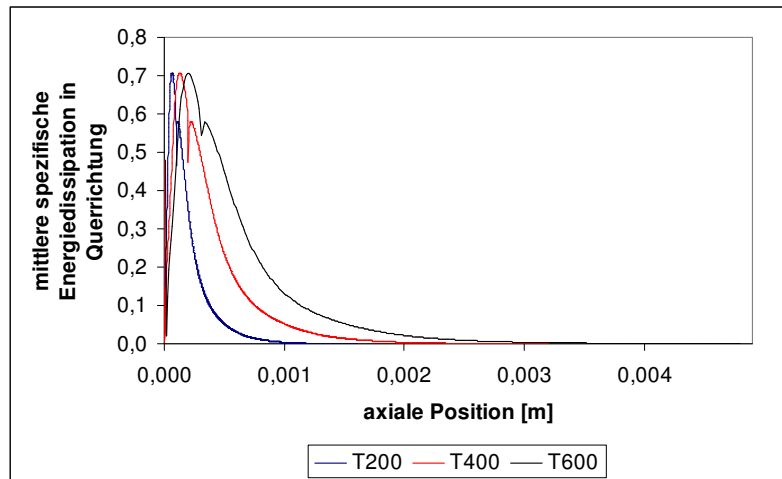


Abb. 10.15 Mittlere spezifische Energiedissipation quer zur Hauptströmungsrichtung bei $Re = 186$ in der Mischzone. Für die Auftragung wurde die in Querrichtung dissipierte Energie auf die insgesamt dissipierte Energie bezogen.

Ein Vergleich der in den drei Reaktoren zu den unterschiedlich schnellen Reaktionen ermittelten minimalen Diffusionszeiten zeigt, dass im Fall des kleinsten Mikroreaktors, für den zwar die höchste Leistung zur Erreichung der vorgegebenen Strömungsform in den Reaktor eingetragen werden muss, im Mittel jedoch die kleinsten Längenskalen auf denen Segregation auftreten und damit gegenüber den anderen Reaktoren die kürzesten Diffusionszeiten erzielt werden – vgl. Tab. 10.5.

Tab. 10.5 Diffusionszeiten

	$\tau_D(T200)$	$\tau_D(T400)$	$\tau_D(T600)$
k_{RI}	0,28 s	1,28 s	2,35 s
k_{RII}	0,30 s	1,27 s	2,62 s
k_{RIII}	0,32 s	1,23 s	3,03 s

Der Anstieg der minimalen Diffusionszeit mit der Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten im Fall des T200- bzw. T600-Mikroreaktors beruht auf den gleichen Zusammenhängen, mit denen die unterschiedlichen Diffusionszeiten zu den Simulationsrechnungen unter Variation der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten erläutert wurden. Als eine mögliche Erklärung für die davon abweichende Entwicklung der Diffusionszeit im Fall des T400-Mikroreaktors ist zu nennen, dass bei dem T400-Mikroreaktor die nach der gleichen Anzahl von Verfeinerungsschritten erhaltenen Zellen auf Grund der zu Beginn der Rechnung gewählten Startgröße der Zellen im Vergleich mit den Gittern der anderen beiden Reaktoren die größte querschnittsspezifische Fläche aufweisen: $A_{Zelle, spez.}^{T400} = 4,88 \times 10^{-6} m^2$ – vgl. $A_{Zelle, spez.}^{T200} = 3,13 \times 10^{-6} m^2$ bzw. $A_{Zelle, spez.}^{T600} = 2,17 \times 10^{-6} m^2$. Die minimal höhere querschnittsspezifische Zellquerschnittsfläche des T400-Mikroreaktors und die damit relativ betrachtet schlechtere Auflösung des Konzentrationsfeldes führt in geringem Maße zu einer künstlichen Vermischung, wodurch die transportlimitierten Reaktionen beschleunigt werden.

Die ermittelten Diffusionszeiten liegen für alle drei Reaktionen und alle drei Reaktoren deutlich über den hydrodynamischen Verweilzeiten. Da die hydrodynamische Verweilzeit und die Diffusionszeit gleichartig skalieren, führt die Skalierung des Reaktors zu keiner Verbesserung im Sinne einer Verkürzung der den Transport maßgeblich bestimmenden Diffusionszeit. Dass eine homogene Vermischung auf molekularer Ebene innerhalb der gegebenen Verweilzeit nicht erreicht werden kann, führt in den vorliegenden segregierten Systemen letztendlich dazu, dass kein vollständiger Umsatz im Mikroreaktor erzielt werden kann. Durch das unterschiedliche Skalierungsverhalten von Transport und Reaktion wird trotzdem der Umsatz gesteigert, weil die chemische Reaktion relativ zu den Transportprozessen verlangsamt wird und damit der Einfluss der Transportlimitierung auf den Umsatz zurückgedrängt wird.

So zeigt die Auftragung des integralen Umsatzes für die drei verschiedenen Reaktionen und die drei Reaktoren, dass der kleinste Mikroreaktor für alle Reaktionen den größten Umsatz liefert, wenn die Umsätze zu der gleichen axialen Position ausgewertet werden – vgl. Abb. 10.16. Die theoretischen Überlegungen zum Skalierungsverhalten werden also durch die Ergebnisse der Simulationen bestätigt. Die größeren Reaktoren erreichen den Umsatz des kleinsten Reaktors dabei nur auf Grund der längeren hydrodynamischen Verweilzeit, die sie für die Reaktion

bzw. genauer für den Abbau der Inhomogenitäten in den Konzentrationsfeldern der Edukte durch Diffusion bereitstellen. Dementsprechend fallen die Raumzeitausbeuten der größeren Reaktoren gegenüber dem kleinsten Reaktor deutlich schlechter aus.

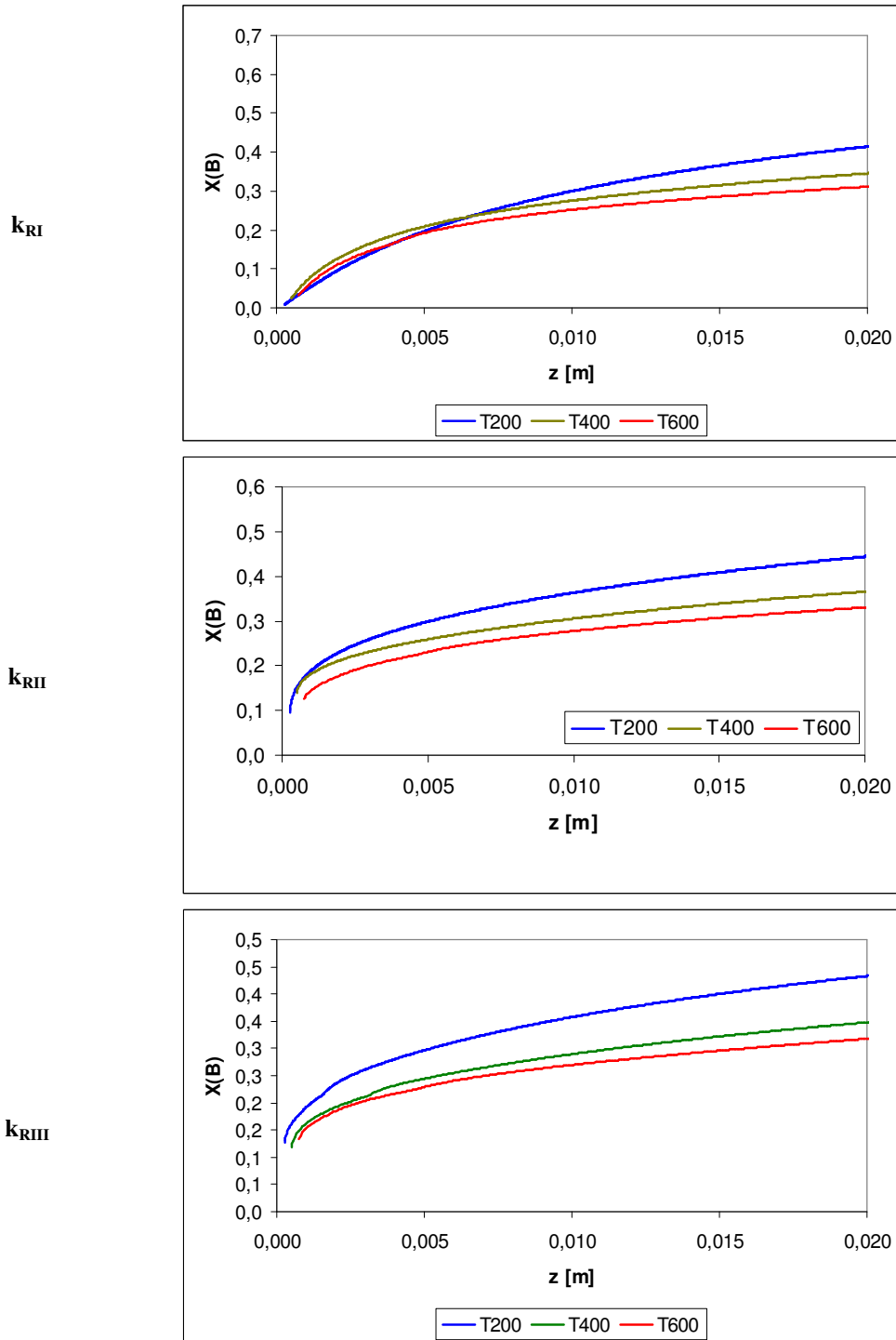


Abb. 10.16 Umsatz einer irreversiblen Reaktion 2. Ordnung mit k_{RI} (oben) k_{RII} (Mitte) und k_{RIII} (unten) in drei verschiedenen Mikroreaktoren gleicher Geometrie, deren Abmessungen mit dem Faktor $\lambda < 1$ skalieren. Bezüglich der axialen Koordinate wurde die Skalierung in der Auftragung nicht berücksichtigt.

Tab. 10.6 Vergleich der Raumzeitausbeuten (RZA) am Reaktorauslass

	RZA(T200)	RZA(T400)	RZA(T600)
k_{RI}	14,5 mol/(m ³ s)	3,8 mol/(m ³ s)	2,2 mol/(m ³ s)
k_{RII}	15,5 mol/(m ³ s)	3,9 mol/(m ³ s)	1,7 mol/(m ³ s)
k_{RIII}	15,2 mol/(m ³ s)	3,7 mol/(m ³ s)	2,2 mol/(m ³ s)

Es zeigt sich, dass die Raumzeitausbeute quadratisch mit den Reaktorabmessungen skaliert. Die RZA skaliert damit in der gleichen Weise wie der konvektive und diffusive Stofftransport, was ein weiteres Indiz dafür ist, dass die untersuchten Reaktionen vollständig transportlimitiert sind. Einen weiteren Beleg dafür liefert die Auftragung des Umsatzes gegen die normierte Verweilzeit (t/t_h). In allen drei Fällen werden nahezu kongruente Umsatzkurven erhalten.

Im Fall quasi-instantaner Reaktionen wird der Umsatz allein durch die Transportprozesse bestimmt. Das zur Simulation solcher Reaktionssysteme eingesetzte Modell – vgl. Kap. 7 – berücksichtigt dies, indem durch Linearkombination der beiden Edukttransportgleichungen einer irreversiblen Reaktion zweiter Ordnung eine skalare Transportgleichung erzeugt wird, welche die Verteilung beider Edukte beschreibt und deren Transportgleichung keinen reaktiven Term enthält – vgl. Kap. 7. Dass der Übergang von $k \gg I$ zu $k \rightarrow \infty$, der die Voraussetzung für die Linearkombination bildet, gerechtfertigt ist, wird durch die in diesem Kapitel aufgeführten Simulationsergebnisse bestätigt: Der auf eine axiale Position im Mikrokanal bezogene Umsatz einer transportlimitierten Reaktion skaliert mit der Länge des Mikrokanals – vgl. Abb. 10.17. Die zur Umsatzberechnung benötigten Stoffströme zu einem Querschnitt ergeben sich gerade nach

$$\dot{N}_i = \int_{A_{\text{quer}}} c_i \mathbf{v} \cdot \mathbf{n} dA, \quad (10.16)$$

wobei A_{quer} den Flächeninhalt des Mikrokanalquerschnitts bezeichnet, $\mathbf{v}$ der lokale Geschwindigkeitsvektor ist, $\mathbf{n}$ als Normalenvektor in Richtung des Auslasses zeigt und dA ein Flächenelement der Fläche A_{quer} ist. Unter Berücksichtigung der Tatsache, dass die Querschnittsfläche mit λ^2 und die Geschwindigkeit $\mathbf{v}$ mit λ^{-1} skaliert, zeigt sich, dass der Stoffstrom in axialer Richtung ebenfalls mit λ skaliert:

$$\dot{N}'_i = \lambda \dot{N}_i. \quad (10.17)$$

Damit skalieren Stoffstrom und Länge des Reaktors gleichermaßen, so dass die Umsatzkurven einer voll transportlimitierten Reaktion bei einer Längenskalierung des Reaktors wie gezeigt übereinander liegen, wenn bei der Auftragung die Längenskalierung mit berücksichtigt wird.

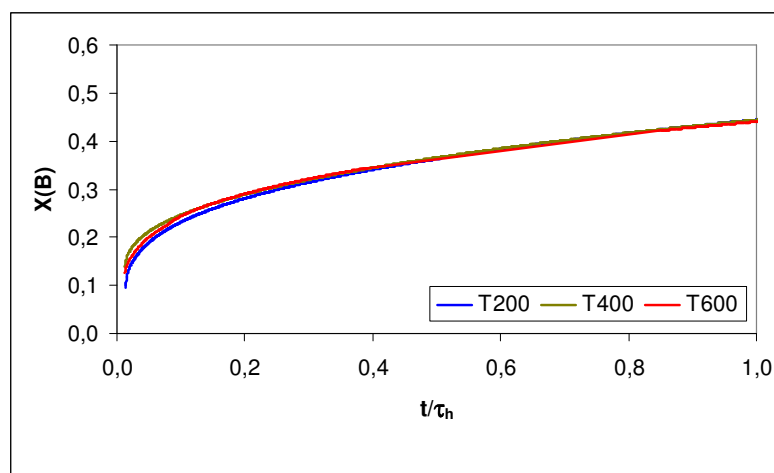


Abb. 10.17 Umsatz des Edukts B für die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante $k_{RII} = 10^5 \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ unter Berücksichtigung der Skalierung des Mikrokanals in axialer Richtung. $Re = 186$.

Letztendlich bestätigen die hier durchgeführten numerischen Simulationen zur Untersuchung des Skalierungsverhaltens des Umsatzes einer irreversiblen Reaktion 2. Ordnung die theoretischen Überlegungen vollständig. Es

konnte im Zuge der durchgeführten Untersuchungen gezeigt werden, dass allein durch die Verringerung der Abmessungen eine effiziente Steigerung des Umsatzes herbeigeführt werden kann. Für eine in den Mikroreaktoren ablaufende quasi-instantane Reaktion bedeutet das gefundene Skalierungsverhalten, dass kein Reaktionssystem unter den gleichen Strömungsbedingungen im T200-Mikroreaktor eine mehr als λ^2 gegenüber einem größeren Reaktor gleicher Geometrie bessere Raumzeitausbeute erbringen wird. Die Verkleinerung der Reaktorabmessungen erweist sich insgesamt als verfahrenstechnisch effektive Maßnahme, weil der zusätzliche Energiebedarf nur linear mit der Verkleinerung skaliert, die Raumzeitausbeute aber quadratisch zunimmt. Die hier vorgestellten Ergebnisse sind somit als klares Plädoyer für die Mikroverfahrenstechnik zu werten.

10.1.4 Variation der Anfangskonzentration

In allen bisher durchgeführten Simulationen wurde noch kein vollständiger Umsatz der Edukte zu den gewählten Anfangskonzentrationen erzielt. Für die quasi-irreversible Chelatbildung von $[\text{CaFluo4}]^{3-}$ ($k = 1 \times 10^6 \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$, vgl. auch Kap. 12) wurde deshalb untersucht, für welche Anfangskonzentrationen der Schlüsselkomponente Fluo4^{5-} (Unterschusskomponente B, RI) ein vollständiger Umsatz erzielt wird und wie sich die Variationen der Anfangskonzentration dieser Schlüsselkomponente auf das reaktive Strömungsmischen auswirken. Die Anfangskonzentration des zweiten Edukts Ca^{2+} wurde während dieser Untersuchung konstant bei $c_0 = 1 \text{ mol/m}^3$ gehalten. Für alle untersuchten Variationen der Anfangskonzentration von Fluo4^{5-} wird damit eine Reaktionszeit erhalten, welche die Bedingung $\tau_h > 5\tau_R$ erfüllt, wenn die Simulationen in einem T400-Mikroreaktor durchgeführt werden und für die Strömung $Re = 186$ gewählt wird. Die Diffusionskoeffizienten der beteiligten Spezies wurden wie zu den vorangehenden Simulationen gewählt.

Die Auftragung des integralen Umsatzes über die axiale Position zeigt, dass der höchste Umsatz für die niedrigste Eduktkonzentration Fluo4^{5-} erzielt wird – vgl. Abb. 10.18. Dies war zu erwarten, weil in der kurzen Verweilzeit insgesamt weniger Spezies umgesetzt bzw. im Fall einer transportlimitierten Reaktion zueinander transportiert werden müssen. Andererseits bedeutet eine Erhöhung der Konzentration der reagierenden Spezies jedoch immer auch eine Beschleunigung der Reaktion. Die Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit durch Erhöhung der Eduktkonzentration bleibt aber aus, wenn die Reaktion selbst transportlimitiert ist. Die höheren Eduktkonzentrationen bedeuten in diesem Fall, dass durch die Transportprozesse mehr Spezies miteinander in Kontakt gebracht werden müssen. Auf die konvektive Vermischung hat dabei die Konzentrationserhöhung keine Auswirkung; lediglich der Stofftransport durch Diffusion wird beeinflusst, weil die Konzentrationsgradienten größer werden. Dies bleibt jedoch ohne Auswirkung auf die querschnittsgemittelte lokale Diffusionszeit der entsprechenden Spezies. Die Auswirkungen einer Anfangskonzentrationsvariation auf eine schnelle Reaktion stellen sich anders dar: Das Umsatzverhalten einer transportlimitierten Reaktion zweiter Ordnung mit unterschiedlich schnell diffundierenden Edukten wird wesentlich stärker durch die Diffusionsgeschwindigkeit des schneller diffundierenden Edukts bestimmt als durch die Diffusionsgeschwindigkeit der langsamer diffundierenden Spezies, wie im übernächsten Kapitel an einem Beispiel gezeigt wird. Durch eine Verringerung der Anfangskonzentration der langsamer diffundierenden Spezies im vorliegenden Fall wird der Umsatz positiv beeinflusst, weil am Reaktionsort die schneller diffundierende Spezies in höheren Konzentrationen vorliegt und damit die Transportlimitierung reduziert wird: Im Fall gleich großer Anfangskonzentrationen führt die Reaktion der beiden Edukte in der Reaktionszone einer segregierten Reaktionslösung auf Grund der hohen Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten dazu, dass beide Edukte nahezu vollständig verbraucht werden. Das heißt, für eine weitere Reaktion müssen beide Edukte an den Reaktionsort durch Diffusion nachgeführt werden. Die Transportlimitierung der Reaktion auf Grund der hohen Geschwindigkeitskonstanten und Schmidt-Zahlen der Edukte ($Sc(\text{Ca}^{2+}) = 625$, $Sc(\text{Fluo4}^{5-}) = 5000$) führt dabei zu dem niedrigen Umsatz. Sinkt die Konzentration des Edukts Fluo4^{5-} und damit die Konzentration des langsamer diffundierenden Edukts, so wird durch die Reaktion in der Reaktionszone nur ein Teil der Calciumionen umgesetzt. Das heißt, für die weitere Reaktion muss Calcium nicht in dem Maße wie im Fall des äquimolaren Ansatzes durch Diffusion nachgeführt werden. Mit sinkender Konzentration des Edukts Fluo4^{5-} wird trotz der vorliegenden Segregation die Reaktion zunehmend zu einer Reaktion erster Ordnung. Eine Reaktion quasi-erster Ordnung ist jedoch in ihrer Kinetik unabhängig gegenüber dem Mischzustand, was sich in dem Anstieg des Umsatzes bei Verringerung der Eduktkonzentration Fluo4^{5-} zeigt.

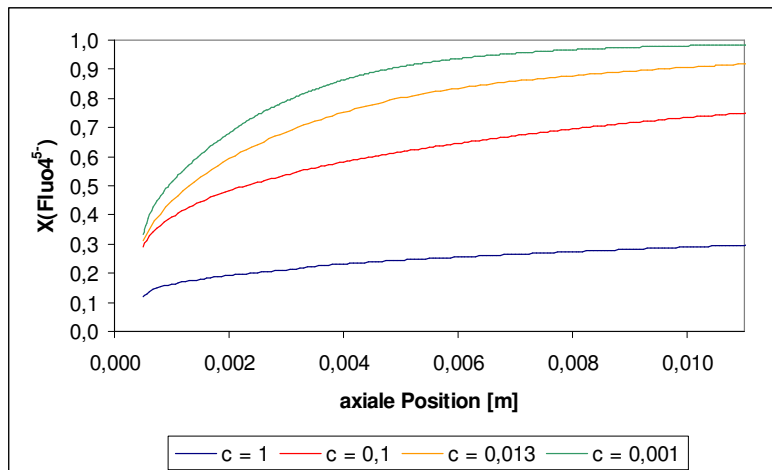


Abb. 10.18 Umsatz der Schlüsselkomponente Fluo4^{5-} während der Bildung des Chelatkomplexes $[\text{CaFluo4}]^{3-}$ ($k = 10^6 \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$) bei der Variation ihrer Anfangskonzentration. Die Anfangskonzentration des zweiten Edukts betrug konstant $c_0(\text{Ca}^{2+}) = 1 \text{ mol/m}^3$. $\text{Re} = 186$, T400-Mikroreaktor.

Insgesamt haben die hier durchgeführten Untersuchungen gezeigt, dass der Umsatz transportlimitierter Reaktionen in Mikroreaktoren deutlich gesteigert werden kann, wenn die Strömungsgeschwindigkeit so weit erhöht wird, dass ein Engulfment-Flow vorliegt und die Mikroreaktoren so klein wie möglich gebaut werden. Um einen vollständigen Umsatz einer Schlüsselkomponente zu erzielen, ist im Fall einer irreversiblen Reaktion zweiter Ordnung zudem die Anfangskonzentration dieser Komponente abzusenken, was allerdings der Prozessintensivierung entgegen läuft.

10.2 Systeme konkurrierender Parallelreaktionen 2. Ordnung

Ausgehend von den gewonnenen Erkenntnissen über das reaktive Strömungsmischen einfacher, irreversibler Reaktionen zweiter Ordnung wurden die numerischen Simulationen auf Systeme unterschiedlich schneller, miteinander um ein Edukt konkurrierender Parallelreaktionen ausgedehnt. Dazu wurden Parallelreaktionen ausgewählt, bei denen zumindest die Reaktion, die zu dem gewünschten Produkt führt, so schnell war, dass sie nach den zuvor festgestellten Kriterien als vollständig transportlimitiert zu bezeichnen war. Neben Umsatz und Ausbeute wurde für die Parallelreaktionen die erhaltene Selektivität als die Kennzahl verwendet, anhand welcher der Einfluss der Transportprozesse auf die Reaktion beurteilt wurde. Die numerischen Untersuchungen wurden am Beispiel einer konkurrierenden Parallelreaktion durchgeführt, die aus zwei irreversiblen Reaktionen zweiter Ordnung bestand:



Für diese Parallelreaktion wurden die Auswirkungen einer Variation der Strömungsgeschwindigkeit, des Verhältnisses der Diffusionskoeffizienten der miteinander konkurrierenden Edukte und des Verhältnisses der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten der beiden Teilreaktionen miteinander verglichen. Ziel der Untersuchungen war es zum einen, weitere Kenntnisse über das komplexe Zusammenspiel der am reaktiven Strömungsmischen beteiligten Teilprozesse zu erlangen und zum anderen die Betriebszustände zu definieren, bei denen für die beschriebene Parallelreaktion hohe Selektivitäten erzielt werden.

Während der Durchführung der Simulationen zeigten sich allerdings numerische Probleme, die zuvor bei der Untersuchung der Systeme irreversibler Reaktionen zweiter Ordnung nicht oder in vernachlässigbarem Maße aufgetreten waren: In den 3-D-Simulationen traten bereits im vorderen Bereich des Mikrokanals, d. h. in dem Bereich der Mischzone, der nur mittels 3-D-Simulationen zu erfassen ist, vgl. Kap. 3/5, negative Konzentrationen in einem nicht mehr vernachlässigbaren Maß auf. Zwar wurden negative Konzentrationen für die Edukte auch bei den Simulationen in den vorangehenden Kapiteln beobachtet, jedoch traten sie dort nur in wenigen Zellen auf, in denen zudem das jeweilige Edukt nicht vorhanden war. Das heißt, dass in diesen Zellen anstatt eines Konzentrationswertes von Null ein negativer Konzentrationswert auftrat, der aber relativ zu der jeweiligen Anfangskonzentration des Edukts um das ca. 10^{-8} -fache kleiner und damit zu vernachlässigen war. Die Simulationen zu dem Parallelreaktionssystem der konkurrierenden Bildung von $[\text{CaFluo4}]^{3-}$ und $[\text{CaGreen}]^{4-}$ lieferten hin-

gegen bei einer Reynolds-Zahl von $Re = 220$ negative Konzentrationswerte, die relativ zu den Anfangskonzentrationen um bis zu drei Größenordnungen größer als die negativen Konzentrationen in den zuvor untersuchten Systemen waren. Darüber hinaus wurden für die genannte Parallelreaktion negative Konzentrationen bei gleichen Reaktorabmessungen wie für die irreversiblen Reaktionssysteme zweiter Ordnung an mehr Rechenpunkten festgestellt als in vorangehenden Simulationen² – vgl. auch Abb. 10.19. Allerdings traten auch bei den Parallelreaktionen negative Konzentrationen nur in den Konzentrationsfeldern der Edukte auf, d. h. in der Lösung der Transportgleichungen mit einem negativen Quellterm für die Stoffmengenänderung durch chemische Reaktion.

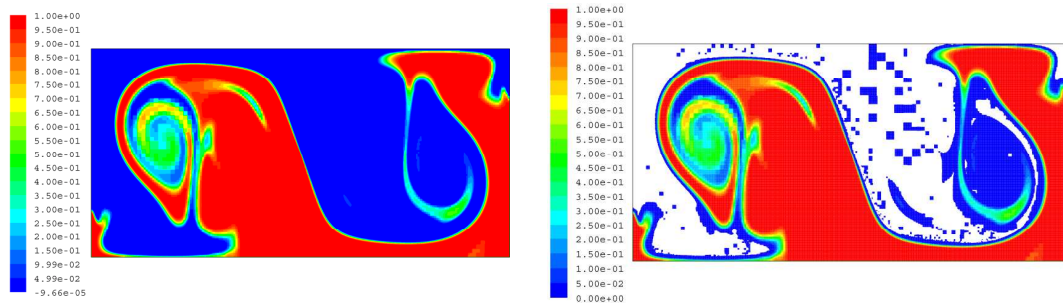


Abb. 10.19 Konzentrationsfeld des Edukts A (Ca^{2+}) in einem T200-Mikroreaktor bei $z = 260 \mu\text{m}$. Links ist das volle Konzentrationsfeld abgebildet, rechts sind die neg. Konzentrationswerte ausgeblendet. Die kleinste Konzentration beträgt $c_{A,\min} = -9,66 \times 10^{-5} \text{ mol/m}^3$ bei $c_{A,0} = 1 \text{ mol/m}^3$. $Re = 220$, $h_{\max} = 4 \mu\text{m}$ und $h_{\min} = 0,25 \mu\text{m}$.

In allen Simulationen, in denen negative Eduktkonzentrationen auftraten, wurden die betragsmäßig größten negativen Konzentrationswerte immer für das Edukt beobachtet, dessen Konzentrationsfeld während der sequentiellen Lösung der Gleichungen zuerst berechnet wurde, unabhängig davon, für wie viele Spezies insgesamt die Transportgleichungen gelöst wurden. Zudem wies dieses Konzentrationsfeld in allen bisher untersuchten Fällen immer mehr Rechenpunkte mit negativen Konzentrationswerten auf als die Konzentrationsfelder der übrigen Edukte.

Im Rahmen weiterer Untersuchungen zur Klärung der Ursache für die auftretenden negativen Konzentrationen zeigte sich im Rahmen von 2-D-Simulationen, bei denen die negativen Konzentrationen des initialen Konzentrationsfelds künstlich auf Null gesetzt wurden und die Zeitschrittweite um zwei Größenordnungen im Vergleich zu den bisher verwendeten Zeitschrittweiten reduziert wurde, dass bereits nach wenigen Zeitschritten ($\Delta t = 10^{-9} \text{ s}$) erneut negative Konzentrationen in einer nicht mehr zu vernachlässigenden Größenordnung auftraten.

Als Ursache für das Auftreten negativer Konzentrationen kommen neben der Steifigkeit des aus den Transportgleichungen mit einer chemischen Reaktion als Quellterm resultierenden Differentialgleichungssystems auch die verwendeten Diskretisierungsschemata zur örtlichen Diskretisierung der Transportgleichungen in Betracht. Insbesondere von dem verwendeten QUICK-Verfahren ist bekannt, dass es zu physikalisch unsinnigen Ergebnissen führen kann – siehe auch Kap. 4. Allerdings zeigte sich, dass das ebenfalls zur Verfügung stehende Second-Order-Upwind-Verfahren in noch größerem Maße zu negativen Konzentrationen führt. Die Verwendung von Diskretisierungsschemata niedrigerer Ordnung stellte auf Grund der dann notwendigen und nicht mehr zu realisierenden höheren Auflösung zur Verminderung numerischer Diffusion keine weitere Option dar.

Unabhängig von dem verwendeten Diskretisierungsschema brachten eine Verringerung der Unterrelaxationsfaktoren, eine weitere Verfeinerung des Rechengitters im Fall der 3-D-Simulationen sowie eine Verringerung der Zeitschrittweite im Fall der 2-D-Simulationen keine Verbesserung hinsichtlich einer Reduktion auftretender negativer Konzentrationen. Ihr Auftreten ist damit letztendlich nicht eindeutig auf eine Ursache zurückführbar. Eine Rolle spielt in diesem Zusammenhang auch die Tatsache, dass die verwendete Diskretisierungsmethode (FVM) nur hinsichtlich der Diskretisierung der Transportterme konservativ ist. Quellterme verletzen die Konservativität des Verfahrens und können zu negativen Konzentrationen führen, insbesondere wenn sie wie im vorliegenden Fall nicht linear sind. Allerdings zeigen die durchgeführten Analysen zur Massenerhaltung der gelösten Spezies, dass in der Mischzone zwischen der einströmenden und ausströmenden Gesamtmasse der gelösten Spezies eine Differenz von weniger als 1% besteht.

Für die Fälle, bei denen negative Konzentrationen in der Größenordnung $c_{\text{neg}}/c_0 < 10^{-8}$ gefunden wurden und bei denen das Konzentrationsfeld unverändert von dem 3-D-Gitter auf das 2-D-Gitter übertragen wurde, zeigte sich im Fortgang der 2-D-Simulationen, dass eine Verringerung der Zeitschrittweite deutlich unter die Zeitschrittwei-

² Anmerkung: Bereits im Rahmen numerischer Simulationen des nichtreaktiven Strömungsmischens wurden bei Verwendung des User-Defined-Scalar-Ansatzes negative Konzentrationen gefunden. Der Einsatz des in FLUENT vorimplementierten Speziestransport-Modells liefert keine negativen Konzentrationen, weil hier FLUENT-interne Algorithmen dafür sorgen, dass keine physikalisch unsinnigen Werte aus der Lösung des Differentialgleichungssystems erhalten werden. Gegebenenfalls werden dazu die Änderungen der Massenbrüche beschränkt.

ten, wie sie sich aus den Gleichungen in Kap. 4 ergeben, und das Abklingen der Sekundärströmung zu einer Verringerung der negativen Konzentrationen führen. Da die negativen Konzentrationen in allen Rechnungen ausschließlich in den Bereichen des jeweiligen Konzentrationsfeldes auftraten, in denen die jeweilige Spezieskonzentration von vornherein Null war, wurde immer dann mit den aus den 3-D-Simulationen erhaltenen Konzentrationsfeldern weitergearbeitet, wenn die auftretenden negativen Konzentrationen relativ zur Anfangskonzentration der Spezies vernachlässigbar klein ($c_{neg}/c_0 < 10^{-8}$) waren und nur an wenigen Rechenpunkten auftraten. Die Verwendung dieser Konzentrationsfelder führt bei der Auswertung der integralen, d. h. der auf Stoffströme quer zur Hauptströmungsrichtung bezogenen Kennzahlen wie Umsatz, Ausbeute und Selektivität zu Abweichungen. Dies muss bei der Interpretation der Ergebnisse berücksichtigt werden.

10.2.1 Variation der Reynolds-Zahl

Die Simulationen zu den Systemen irreversibler Reaktionen zweiter Ordnung zeigten, dass insbesondere die konvektiven Stoffströme maßgeblichen Einfluss auf den Umsatz haben, da sie zum einen die Längenskalen der Konzentrationsfeldstrukturen bestimmen, die durch Diffusion abgebaut werden müssen, und zum anderen die hydrodynamische Verweilzeit vorgeben, die für den diffusiven Abbau der konvektiv erzeugten Strukturen zur Verfügung steht.

Die Veränderung der Selektivität für das Produkt der schnellen Teilreaktion einer konkurrierenden Parallelreaktion unter Variation der Reynolds-Zahl wurde für die Bildung der beiden fluoreszierenden Chelatkomplexe $[\text{CaFluo4}]^{3-}$ und $[\text{CaGreen}]^{4-}$ untersucht:

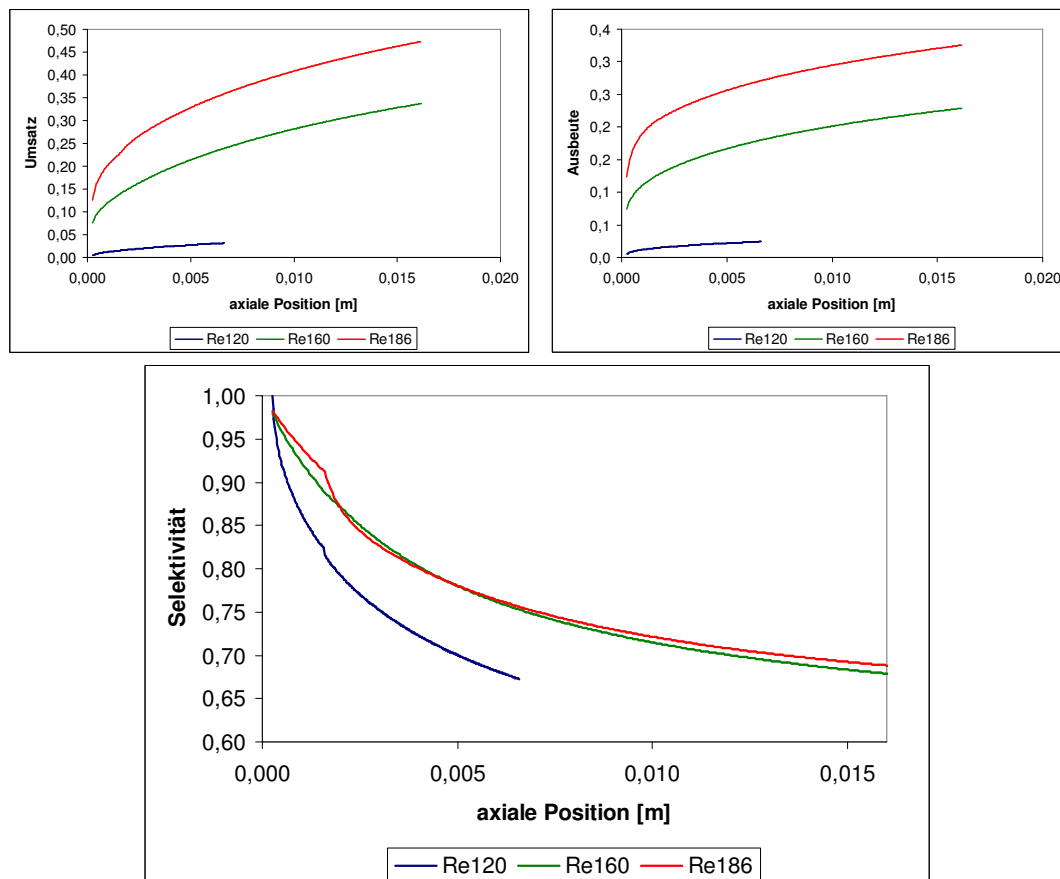
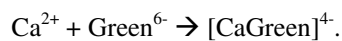
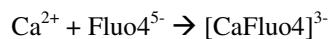


Abb. 10.20 Umsatz Ca(II) -Ion (oben links), Ausbeute $[\text{CaFluo4}]^{3-}$ (oben rechts) und Selektivität für $[\text{CaFluo4}]^{3-}$ unter Variation der Re-Zahl in einem T200-Mikroreaktor.

Für beide Reaktionen stehen in der Literatur die für die numerischen Simulationen benötigten Stoff- und Kinetikdaten zur Verfügung – vgl. Kap. 12 und [Baroud et al. 2003]. Für die Bildung des Komplexes $[\text{CaGreen}]^{4-}$ wurde auf Grund der langsamen Dissoziation des gebildeten Komplexes ($K_d(\text{CaGreen}) = 0,19 \mu\text{M}$) wie im Fall

des $[\text{CaFluo4}]^{3-}$ die Dissoziation vernachlässigt. Gemäß der in [Baroud et al. 2003] angegebenen Reaktionsgeschwindigkeitskonstante ($k = 1,0 \pm 0,47 \times 10^3 \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$) ist die Bildung von $[\text{CaGreen}]^{4-}$ gegenüber der Bildung von $[\text{CaFluo4}]^{3-}$ ($k = 10^6 \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ – vgl. Kap. 12) deutlich langsamer. In den Simulationen wurde dabei mit einem Maximalwert von $k = 1,5 \times 10^3 \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ als Reaktionsgeschwindigkeitskonstante für die Bildung von $[\text{CaGreen}]^{4-}$ gearbeitet. Die Reaktion ist somit schnell genug, um in einem T200-Mikroreaktor bei $Re = 220$ im Hinblick auf die zur Verfügung stehende Verweilzeit ablaufen zu können: Für einen molaren, stöchiometrischen Ansatz der Edukte wird eine Reaktionszeit von $\tau_R([\text{CaGreen}]^{4-}) = 0,002 \text{ s}$ im Mikrokanal erhalten, welche unter der zur Verfügung stehenden hydrodynamischen Verweilzeit von $\tau_h = 0,007 \text{ s}$ in einem T200-Mikroreaktor ($L = 0,01 \text{ m}$, $Re = 220$) liegt. Für die Diffusionskoeffizienten der Edukte wurden die entsprechenden Werte aus der Literatur übernommen, d. h. $D(\text{Ca}^{2+}) = 7,92 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$, $D(\text{Fluo4}^{5-}) = 2 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ und $D(\text{Green}^{6-}) = 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$.

Der Unterschied von drei Größenordnungen in den Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten der Teilreaktionen führt dazu, dass bei einem äquimolaren Ansatz aller drei Edukte im Fall einer homogenen Vermischung kein $[\text{CaGreen}]^{4-}$ gebildet werden kann. Erst bei einer unvollständigen Vermischung der Edukte kann es zur Bildung von $[\text{CaGreen}]^{4-}$ kommen, wenn lokal Ca^{2+} und Green^{6-} gegenüber Fluo4^{5-} im Überschuss vorliegen und somit die Reaktionszeit zur Bildung von $[\text{CaGreen}]^{4-}$ unter der Reaktionszeit für die Bildung des anderen Komplexes liegt.

Auf Grund der in den vorangehenden Simulationen unter Variation der Reynolds-Zahl erhaltenen Ergebnisse wurde vor Beginn der Simulationen erwartet, dass die Erhöhung der Reynolds-Zahl zu einer Verbesserung der Selektivität zu Gunsten der schnelleren Reaktion führt.³

Die Auftragung der integralen Selektivität zu aufeinander folgenden axialen Positionen zeigt, dass durch den Übergang von dem Vortex- zum Engulfment-Flow die erwartete deutliche Steigerung der integralen Selektivität eintritt – vgl. Abb. 10.20. Ferner zeigt sich für den Bereich bis zu der axialen Position bei $z \approx 1,6 \text{ mm}$, dass die Steigerung der Strömungsgeschwindigkeit innerhalb des Engulfment-Flows ebenfalls zu einer Erhöhung der Selektivität führt. Bei $z \approx 1,6 \text{ mm}$ beginnt dann allerdings die Selektivität für $Re = 186$ schlagartig schneller zu sinken als für $Re = 160$.

Die sprunghafte Abnahme der integralen Selektivität tritt im Fall von $Re = 186$ genau zu der axialen Position auf, ab der keine 3-D-Geschwindigkeitsdaten für die Interpolation des 2-D-Geschwindigkeitsfeldes mehr vorliegen. Es wird daher angenommen, dass die sich sprunghaft ändernde Selektivität an dieser Stelle auf Approximationsfehler des Geschwindigkeitsfeldes zurückzuführen ist – siehe auch Kap. 6.

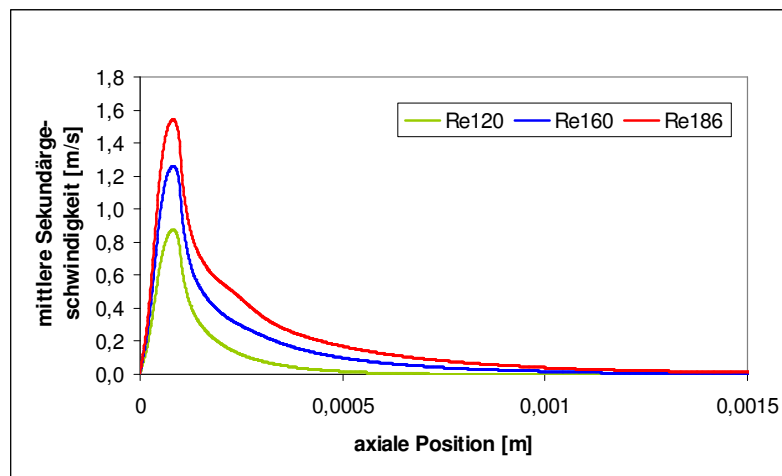


Abb. 10.21 Mittlere Strömungsgeschwindigkeit senkrecht zur axialen Hauptströmungsrichtung. T200-Mikroreaktor.

Die Sekundärströmung ist im Fall von $Re = 186$ beim Verlassen der Mischzone ($z = 1600 \mu\text{m}$) weniger stark abgeklungen als im Fall von $Re = 160$ – vgl. Abb. 10.21. Dementsprechend kann das 2-D-Geschwindigkeitsfeld im axialen Evolutionsmodell für eine Strömung bei $Re = 186$ weniger exakt approximiert werden als für eine Strömung bei $Re = 160$.

Approximationsfehler beeinflussen im axialen Evolutionsmodell die Berechnung des konvektiven und diffusiven Transports für alle Spezies in gleicher Weise ebenso wie die Berechnungen der Konzentrationsänderung durch

³ Das Produkt dieser Reaktion wird in den nachfolgenden Betrachtungen als das Zielprodukt bezeichnet.

chemische Reaktionen, so dass die sich plötzlich ändernde Selektivität nicht direkt in den Approximationsfehlern ihre Ursache haben kann. In einem segregierten System reagieren die Spezies in dem Bilanzvolumen nur an wenigen Stellen miteinander, was übertragen auf numerische Simulationen solcher Systeme bedeutet, dass nicht in allen Kontrollvolumen des 2-D-Rechengebiets eine chemische Reaktion stattfindet. In dem aus der Diskretisierung und Linearisierung der Differentialgleichungen entstandenen algebraischen Gleichungssystem tritt in einigen Gleichungen kein reaktiver Quellterm auf, so dass die Approximationsfehler des Geschwindigkeitsfelds in unterschiedlicher Weise auf die einzelnen Gleichungen wirken. Zudem ist in diesem Zusammenhang zu berücksichtigen, dass durch den gewählten Ansatz, die Konzentrationsfelder der einzelnen Spezies über *User-Defined-Scalars* in FLUENT zu berechnen, eine Kopplung der einzelnen Transportgleichungen über den Quellterm nicht besteht und auch durch die vorgenommene Zwischenspeicherung der Konzentrationswerte nicht vollständig herbeigeführt werden kann. Vor dem Hintergrund der verwendeten Modelle und Vereinfachungen kann es damit dazu kommen, dass die zeitliche Änderung der Spezieskonzentrationen durch die Reaktion gekoppelter Spezies unterschiedlich groß ausfällt und damit die gefundene sprunghafte Änderung in der Selektivität hervorgerufen werden kann. Dies ist insbesondere dann der Fall, wenn sich Berechnungsmethoden für einzelne Terme in den zu Grunde liegenden Differentialgleichungen von einem Zeitschritt auf den nächsten grundlegend ändern. Auf den während der Auswertung aus den lokalen Speziesverteilungen berechneten Gesamtmassenstrom gelöster Spezies werden lediglich Auswirkungen in einem vernachlässigbaren Maße festgestellt – vgl. Abb. 10.22: Für das hier untersuchte Reaktionssystem und eine Strömung mit $Re = 186$ ergibt die Analyse des Gesamtmassenstroms der gelösten Spezies auf aufeinander folgenden Querschnittsflächen senkrecht zur Hauptströmung, dass der kleinste Gesamtmassenstrom nur um 0,8 % niedriger als der maximal auftretende Gesamtmassenstrom ausfällt. Die Auswirkungen der Approximationsfehler auf die Selektivität sind hingegen größer, da diese gemäß der Definition (vgl. Kap. 9) als Quotient aus integralem Umsatz und integraler Ausbeute berechnet wird.

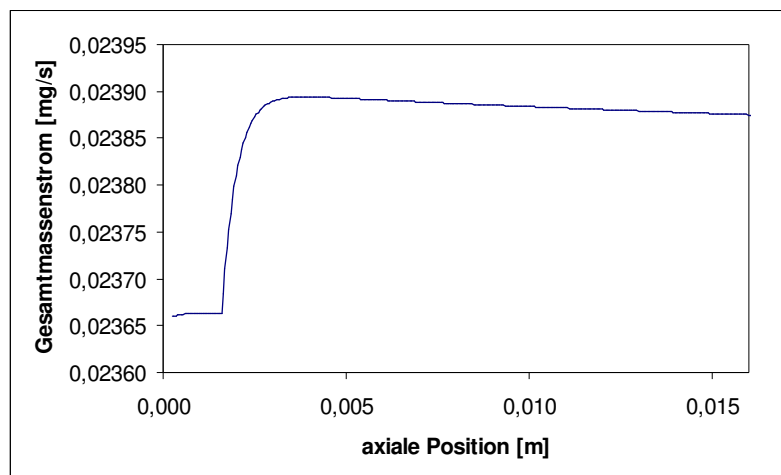


Abb. 10.22 Auswertung des errechneten Gesamtmassenstroms gelöster Spezies auf aufeinander folgenden Querschnitten senkrecht zur axialen Strömungsrichtung. T200-Mikroreaktor, $Re = 186$.

Neben einer Erhöhung der integralen Selektivität bei einer höheren Strömungsgeschwindigkeit ist aus der Auftragung in Abb. 10.20 zu entnehmen, dass für alle drei Strömungen die höchste Selektivität zu Beginn, d. h. für niedrigste Umsätze und kurze hydrodynamische Verweilzeiten gefunden wird. Mit Fortschreiten der Strömung in axialer Richtung sinkt die integrale Selektivität ab, wobei dieses Absinken im Fall von $Re = 120$ deutlich schneller als bei den beiden Engulfment-Strömungen stattfindet.

Das schnelle Absinken der integralen Selektivität im Fall der langsamsten hier untersuchten Strömungsgeschwindigkeit ist darauf zurückzuführen, dass bei $Re = 120$ durch die Strömung keine neue Kontaktfläche erzeugt wird, an der die Edukte der schnellen Reaktion in direkten Kontakt gebracht werden und zum Zielprodukt abreagieren können. Daraus resultiert die zu Beginn vorliegende hohe Selektivität, zumal im vorderen Bereich der Mischzone die Verweilzeit noch nicht ausreichend hoch ist, dass die zweite Reaktion ablaufen kann. Erst ab einer axialen Position von $z \approx 0,9 \text{ mm}$ besitzt die Reaktionslösung eine ausreichende Verweilzeit im Mikrokanal, dass die zweite Reaktion von ihrer Reaktionszeit her über den gesamten Kanalquerschnitt ablaufen kann. Gleichzeitig kommt die Sekundärströmung durch die wirkende Reibung schnell zum Erliegen. Sie ist im Fall von $Re = 120$ bereits bei $z \approx 500 \text{ }\mu\text{m}$ nahezu vollständig abgeklungen (vgl. Abb. 10.21), so dass sich eine fast voll entwickelte, laminare Kanalströmung eingestellt hat. Dies führt zu dem raschen Absinken der Selektivität, weil kein konvektiver Transport von Edukten an die Kontaktfläche mehr stattfindet. Die schnellere Diffusion des Green⁶⁻ begünstigt in diesem Strömungszustand die Bildung des zweiten Produkts. Zudem führt eine voll entwi-

ckelte, laminare Kanalströmung dazu, dass im Wandbereich die hydrodynamische Verweilzeit der Fluidelemente ausreichend groß wird, so dass die Bildung von $[\text{CaGreen}]^{4-}$ bereits zu Beginn des Mikrokanals erfolgen kann. Die schnellere Diffusion des Edukts Green^{6-} begünstigt dabei zusätzlich noch die Bildung dieses Komplexes.

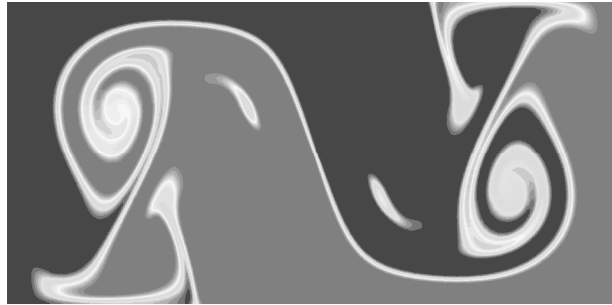


Abb. 10.23 Strömungsmischen eines Spurstoffs. Engulfment-Flow ($\text{Re} = 186$) in einem T200-Mikroreaktor.

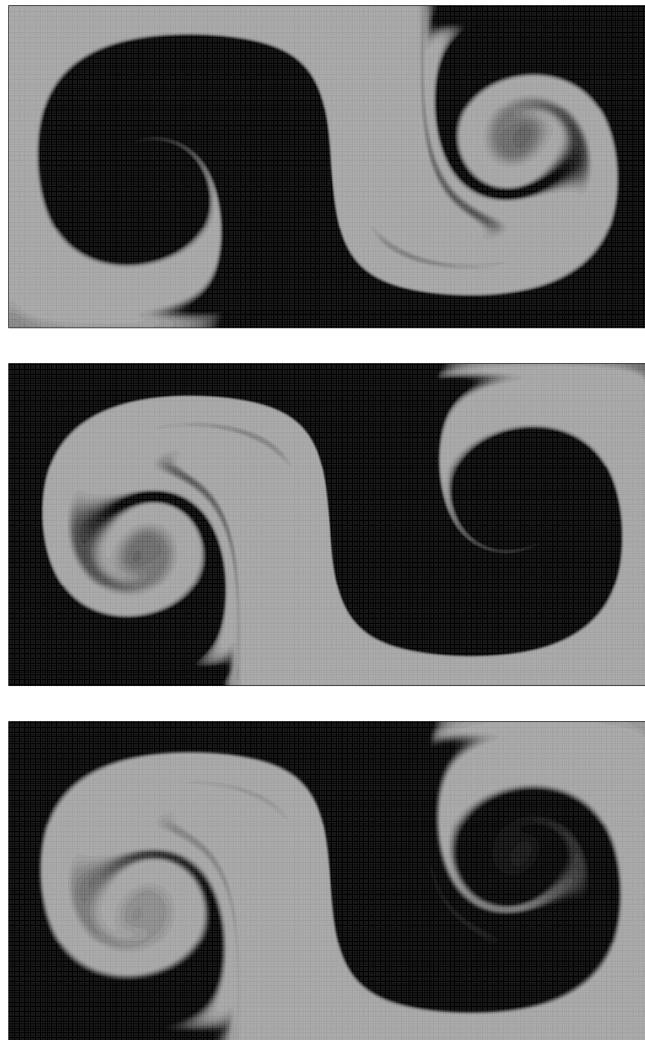


Abb. 10.24 Konzentrationenfelder der Edukte Ca^{2+} (oben), Fluo4^{5-} (Mitte) und Green^{6-} (unten) auf einem Querschnitt senkrecht zur Hauptströmungsrichtung bei $z = 510 \mu\text{m}$. $\text{Re} = 160$, T200-Mikroreaktor. Auf Grund der höheren Diffusivität und der langsameren Reaktion sind die Konzentrationsgradienten im Fall des Edukts Green^{6-} weniger steil und die Profile verschmierter.

Im Fall der Engulfment-Strömungen findet zu Beginn, d. h. im vorderen Bereich des Mikrokanals, ebenfalls die Reaktion direkt an der erzeugten Kontaktfläche statt, so dass die Transportlimitierung durch die langsame Diffusion dort noch nicht sofort zum Tragen kommt und eine hohe Selektivität für das Zielprodukt erhalten wird. Das ebenfalls auftretende Absinken der Selektivität in dem konvektiv besser vermischenden Engulfment-Flow kann erklärt werden, wenn die durch die Wirbelströmung erzeugten Lamellen näher betrachtet werden: Bereits die aus der Simulation des Strömungsmischens von Spurstoffen erhaltenen Konzentrationsfelder zeigen, dass die sich ausbildenden Lamellen der unterschiedlich beladenen Fluidvolumenströme in den Wirbel unterschiedlich breit sind - vgl. Abb. 10.23. Im Fall des reaktiven Strömungsmischens von Reaktionen zweiter Ordnung, bei denen durch die beiden Einlässe die miteinander reagierenden Spezies getrennt voneinander in den Mikrokanal gelangen, führt die ungleichmäßige Aufteilung der gelösten Spezies auf die beiden Wirbel dazu, dass in jedem Wirbel die Edukte eines Einlassvolumenstroms im Überschuss vorliegen. Auf Grund der kurzen Wegstrecken, die in den sich ausbildenden Lamellen durch Diffusion überbrückt werden müssen, läuft zwischen den Edukten selbst bei einer vollständigen Transportlimitierung der Reaktion diese noch so schnell ab, dass bereits nach wenigen hundert Mikrometern im Zentrum der einzelnen Wirbel jeweils nur die Edukte eines Einlassvolumenstroms gefunden werden – vgl. Abb. 10.24. Dabei sei vorausgesetzt, dass die Edukte in gleich großen Stoffströmen in den Reaktor gelangen.

Das Vorliegen eines Überschusses Ca^{2+} gegenüber den beiden anderen Edukten Fluo4^{5-} und Green^{6-} in einem der beiden Wirbel führt dabei zwangsläufig zu einer Verschlechterung der Selektivität, da nach vollständiger Abreaktion des Edukts Fluo4^{5-} mit dem Calcium in dem entsprechenden Wirbel noch ausreichend Ca^{2+} zur Verfügung steht, um mit Green^{6-} reagieren zu können. Wo diese unerwünschte Reaktion stattfindet, zeigt ein Vergleich der Konzentrationsfelder aller drei Edukte zu der axialen Position $z = 500 \mu\text{m}$. Die dabei in dem unteren Bild in der rechten Hälfte von Abb. 10.24 auftretenden Restkonzentrationen an Green(VI) -Ionen existieren dort, weil die hydrodynamische Verweilzeit bis zu dieser Position für $Re = 186$ bzw. $Re = 160$ zu kurz ist, als dass in dem rechten Wirbel bereits eine vollständige Reaktion zwischen Ca(II) - und Green(VI) -Ion stattgefunden haben kann.

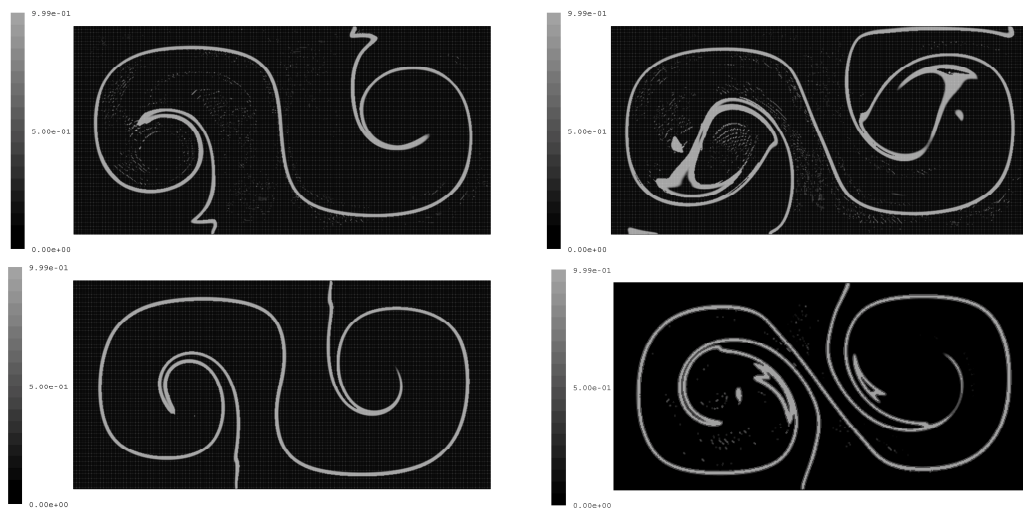


Abb. 10.25 Lokale, differentielle Selektivität für die Reaktion zum Zielprodukt $[\text{CaFluo4}]^{3-}$ bei $Re = 160$ (links) und $Re = 186$ (rechts) zu den axialen Positionen $z = 510 \mu\text{m}$ (oben) und $z = 1500 \mu\text{m}$ (unten).

Dass bereits in den Bereichen der Mischzone ein Absinken der integralen Selektivität festgestellt wird, in denen die mittlere hydrodynamische Verweilzeit noch zu gering ist, als dass der Komplex $[\text{CaGreen}]^{4+}$ gebildet werden könnte, ist durch das Vorliegen einer laminaren Strömung zu erklären. Im Strömungsgebiet existieren bei dieser Strömungsform Bereiche, die eine deutlich höhere Verweilzeit als die mittlere hydrodynamische Verweilzeit besitzen. Zudem finden bereits während des Aufbaus der lamellaren Strukturen die chemische Reaktion und der diffusive Stofftransport statt. Lokal können dadurch und durch die ungleichmäßige Eduktverteilung auf die Wirbel Konzentrations- und Verweilzeitbedingungen geschaffen werden, welche die Bildung des Nebenprodukts begünstigen. Die Bildung von $[\text{CaGreen}]^{4+}$ kann dann in diesen Bereichen stattfinden, wenn durch eine inhomogene Vermischung die ausgehend von den lokalen Konzentrationsverhältnissen berechnete lokale Reaktionszeit für das Produkt $[\text{CaGreen}]^{4+}$ kürzer als die Reaktionszeit für das Zielprodukt ist. Ein solcher Zustand kann dabei in dem vorliegenden Reaktionssystem leicht eintreten, weil das Edukt Green^{6-} auf Grund der eingesetzten Diffusionskoeffizienten schneller diffundiert als das Edukt Fluo4^{5-} .

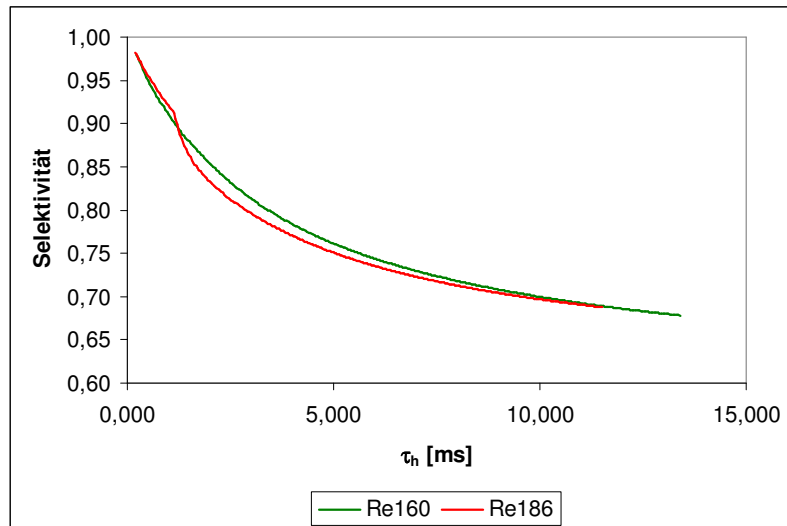


Abb. 10.26 Auftragung der integralen Selektivität der konkurrierenden Parallelreaktion zur Bildung von $[\text{CaFluo4}]^{3-}$ und $[\text{CaGreen}]^{4-}$ bei unterschiedlichen Reynolds-Zahlen gegen die hydrodynamische Verweilzeit; T200-Mikroreaktor.

Dass die Abnahme der Selektivität bei einer Erhöhung der Reynolds-Zahl innerhalb des Engulfment-Flows geringer ausfällt, ist darauf zurückzuführen, dass im Fall von $Re = 186$ mehr Kontaktfläche und feinere Lamellen erzeugt werden. Die Reaktionszone, in der die Edukte im direkten Kontakt stehen und in der die schnelle Reaktion bevorzugt abläuft, ist für $Re = 186$ größer bzw. ihre Fläche nimmt schneller zu (vgl. Abb. 10.25), womit insgesamt günstigere Bedingungen für eine hohe Selektivität geschaffen werden.

Zudem ist zu berücksichtigen, dass auf Grund der unterschiedlichen Reynolds-Zahlen die Edukte auf dem gleichen Querschnitt eine unterschiedliche Verweilzeit besitzen. Die Auftragung der Selektivität über der Verweilzeit zeigt, dass die Unterschiede zwischen den für unterschiedliche Reynolds-Zahlen erhaltenen Selektivitäten – soweit dies beurteilt werden kann – nur noch marginal sind – vgl. Abb. 10.26.

Die Konzentrationsfelder bei $z = 510 \mu\text{m}$ in Abb. 10.24 zeigen, dass innerhalb der Wirbel die Zielreaktion abgeschlossen ist. Die erzeugten Lamellen waren damit fein genug, dass die Reaktion trotz Transportlimitierung ablaufen konnte: Bei $Re = 160$, d. h. einer mittleren hydrodynamischen Verweilzeit von $\tau_h = 0,43 \text{ ms}$ bis zu der Position bei $z = 510 \mu\text{m}$ kann das am schnellsten diffundierende Ca(II) -Ion ca. $1,8 \mu\text{m}$ durch Diffusion zurücklegen. Es legt damit mehr Weg zurück, als die Strecke lang ist, die es bei der zu dieser axialen Position vorliegenden mittleren Lamellendicke von $3,4 \mu\text{m}$ zurücklegen müsste, um die Lamelle zu verlassen. Die Betrachtung wird an dieser Stelle auf das am schnellsten diffundierende Ion bezogen, weil Simulationen des reaktiven Strömungsmischens für die Bildung von $[\text{CaFluo4}]^{3-}$ als einzig ablaufende Reaktion gezeigt haben, dass eine Variation des Diffusionskoeffizienten der am schnellsten diffundierenden Komponente den größten Einfluss auf den Umsatz der Reaktion hat, wohingegen sich dieser unter Variation des Diffusionskoeffizienten der langsamer diffundierenden Komponente nicht ändert.

Die Auswertung der lokalen, differentiellen Selektivität auf dem Querschnitt bei $z = 510 \mu\text{m}$ zeigt, dass auf Grund der ungleichmäßigen Verteilung der Edukte auf die beiden Wirbel die konvektiv erzeugte Kontaktfläche für die Zielreaktion nicht vollständig ausgenutzt wird. Die Bildung des Zielprodukts findet nur noch an der Kontaktfläche konvektiv schlecht vermischter Fluidelemente statt – vgl. Abb. 10.27.

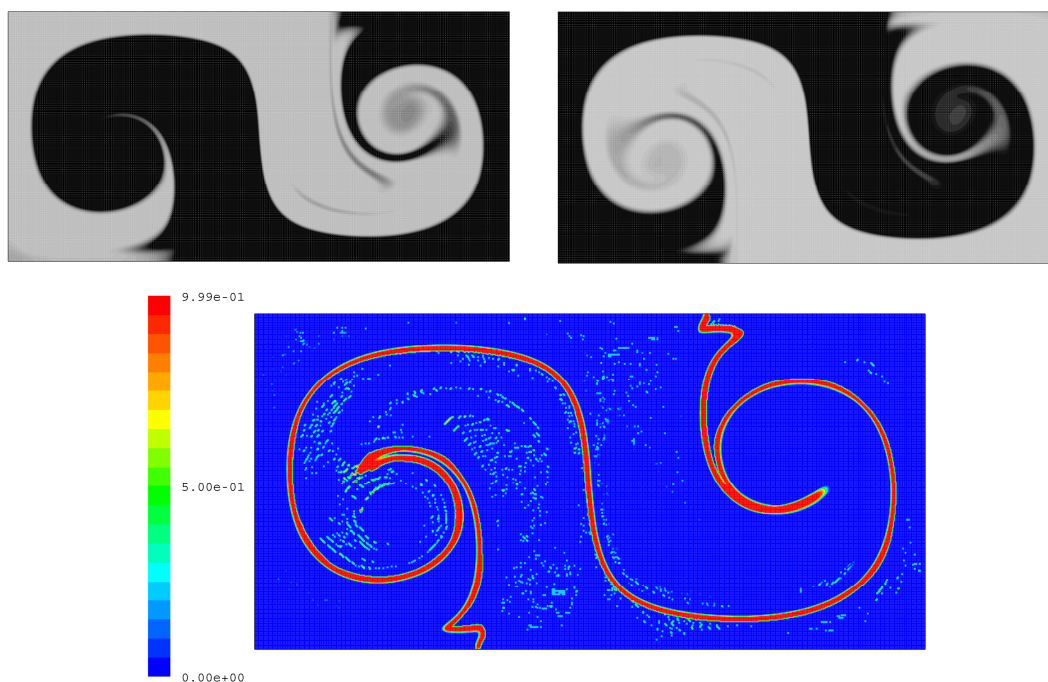


Abb. 10.27 Lokale, differentielle Selektivität für die Reaktion der Edukte zum Zielprodukt $[\text{CaFluo4}]^{3-}$ (unten). Im Vergleich mit den Konzentrationsfeldern der Edukte Ca^{2+} (oben links) und Green^{6-} (oben rechts) ist im Bereich des rechten Wirbels die Zone zu identifizieren, in der ausschließlich das unerwünschte Produkt $[\text{CaGreen}]^{4-}$ gebildet wird. Die lokale Selektivität wurde nur für die Zellen berechnet, in denen die Konzentration der beiden Edukte Ca^{2+} und Fluo4^{5-} strikt positiv und die des Edukts Green^{6-} nicht negativ war. In allen übrigen Zellen wurde die lokale Selektivität auf Null gesetzt. $\text{Re} = 160$, $z = 510 \mu\text{m}$, T200-Mikroreaktor. Anmerkung: Aus Darstellungsgründen wurde der Kontrast der Schwarz-Weiß-Aufnahmen der Konzentrationsfelder erhöht. Daraus resultieren die Unterschiede zu den Aufnahmen in Abb. 10.24.

In der Reaktionszone sinkt die Selektivität der Parallelreaktion für das Zielprodukt für alle drei Reynolds-Zahlen weiter ab, denn die Vermischung erfolgt hier ausschließlich durch Diffusion. Gleichzeitig existieren nur noch wenige bis gar keine feinen, lamellaren Strukturen mehr. Die unterschiedlich mit den reagierenden Spezies beladenen Fluide liegen vielmehr in Hauptphasen mit einer geringen Kontaktfläche zueinander vor. In diesem Zustand der Vermischung ermöglicht die schnellere Diffusion von Green^{6-} gegenüber Fluo4^{5-} trotz der kleineren Reaktionsgeschwindigkeitskonstante die Bildung von $[\text{CaGreen}]^{4-}$ direkt an der Kontaktfläche der unvermischten Zonen: An den Stellen, an denen das Fluo4^{5-} - und das Ca(II) -Ion aufeinandertreffen, wird nahezu ausschließlich das Zielprodukt gebildet. Auf Grund der schnelleren Diffusion und der langsamen Abreaktion ist jedoch Green^{6-} in der Lage, in höheren Konzentrationen in die mit Ca(II) -Ionen beladene Fluidphase hinein zu diffundieren, so dass letztendlich zwei Reaktionsorte existieren:

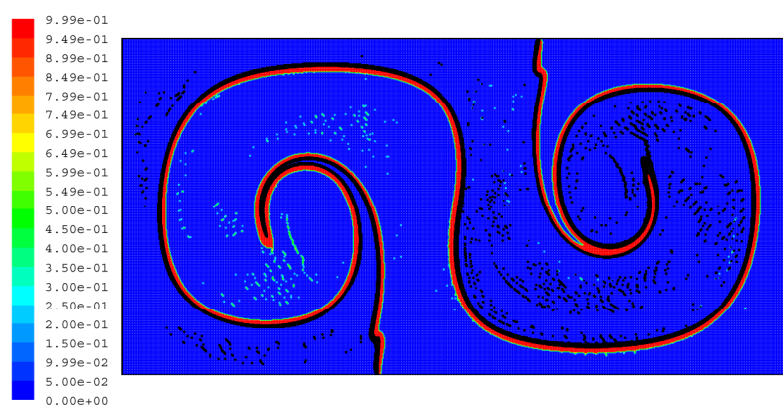


Abb. 10.28 Darstellung der Reaktionszonen $[\text{CaGreen}]^{4-}$ (schwarz) und $[\text{CaFluo4}]^{3-}$ (farbig) über die lokale, differentielle Selektivität. Die schwarze Linie im Fall von $[\text{CaGreen}]^{4-}$ kennzeichnet den Bereich, in dem eine strikt positive lokale Selektivität gefunden wurde – vgl. auch Abb. 10.26. Dieser Bereich umschließt die Hauptphase der Ca(II) -Lösung vollständig. T200-Mikroreaktor, $\text{Re} = 160$, $z = 1000 \mu\text{m}$.

Beim Übergang von der mit Ca(II) -Ionen beladenen Phase in die mit Green^{6-} und Fluo4^{5-} beladene Phase wird zunächst die Reaktionszone durchlaufen, in der das Nebenprodukt $[\text{CaGreen}]^{4-}$ gebildet wird – schwarz gekennzeichnete Zone. Dieser Zone schließt sich das Gebiet an, in dem das Zielprodukt gebildet wird.

Diese Aufteilung in zwei Reaktionszonen existiert, weil das Green(VI) -Edukt dem Fluo4(V) -Edukt vorausseilt und es damit als erstes auf das Calcium(II)-Ion trifft. Dass es trotzdem noch zu einer Bildung des Zielprodukts kommt, liegt allein daran, dass die Bildung des unerwünschten Nebenprodukts deutlich langsamer erfolgt und das Calcium(II)-Ion somit die Chance hat, durch die an Green(VI) reiche Zone in der unmittelbaren Umgebung der Kontaktfläche hindurch zu diffundieren und mit Fluo4(V) das Zielprodukt zu bilden. Die niedrige Reaktionsgeschwindigkeit der Bildung des Nebenprodukts führt allerdings auch dazu, dass die beiden Edukte, aus denen es hervorgeht, am Reaktionsort in vergleichsweise hohen Konzentrationen vorliegen können und somit $[\text{CaGreen}]^{4-}$ in größeren Mengen gebildet wird.

Da alle beteiligten Prozesse vom langsamen Stofftransport durch Diffusion abhängen, sinkt in der Reaktionszone die Selektivität langsamer als im vorderen Bereich der Mischzone, wo die ungleichmäßige, konvektive Vermischung letztendlich für das schnelle Absinken der Selektivität verantwortlich ist.

Die hier durchgeführten Untersuchungen zeigen, dass für den Ablauf einer chemischen Reaktion in einem Mikroreaktor bei einer inhomogenen Vermischung zum Beginn der Reaktion nicht ein einzelner Teilprozess über den Verlauf der Reaktion entscheidet, sondern vielmehr ein komplexes Zusammenspiel der einzelnen Teilprozesse die Produktverteilung beeinflusst. Die Analyse des Parallelreaktionssystems hinsichtlich der erzielten integralen Selektivität sowie die Berechnung einer lokalen, differentiellen Selektivität haben dazu beigetragen, dieses Zusammenspiel der einzelnen Teilprozesse durch die Variation der Strömungsgeschwindigkeit genauer zu verstehen. Dabei hat sich gezeigt, dass der bisher für die Vermischung als geeignet empfundene Strömungsbereich von $138 \leq Re < 240$ bei einer Parallelreaktion auf Grund der ungleichmäßigen Vermischung der Edukte und der sich im Zusammenspiel mit den chemischen Reaktionen ausbildenden Konzentrationsfelder in den sich ausbildenden Wirbeln nicht zwangsläufig zu hohen Selektivitäten führt. Die Entwicklung der integralen Selektivität mit Fortschreiten der Strömung in Richtung des Auslasses zeigt an, dass die konvektive Vermischung intensiviert werden muss, um durchgängig hohe Selektivitäten zu erzielen. Als Maßnahmen dazu stehen zum einen die Erhöhung der Strömungsgeschwindigkeit und zum anderen das wiederholte Anfachen der Sekundärströmung durch eine immer wiederkehrende Umlenkung der Strömung zur Verfügung. Beide Maßnahmen versprechen eine Erhöhung der letztendlich am Reaktorauslass erreichbaren Selektivität und sollten somit Gegenstand weiterer Forschungen werden.

10.2.2 Variation der Diffusionskoeffizienten

Die Analyse der differentiellen Selektivität hat im Rahmen der Variation der Reynolds-Zahl einen Hinweis darauf gegeben, wie die Produktverteilung neben unterschiedlichen Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten auch durch unterschiedliche Diffusionskoeffizienten der Edukte bestimmt wird. Um diesen Einfluss genauer beschreiben zu können, wurde für die bisher untersuchte Parallelreaktion (PR_I und PR_II) mittels numerischer Simulationen untersucht, welchen Einfluss eine Variation des Verhältnisses der Diffusionskoeffizienten auf die integrale Selektivität hat.

Die numerischen Simulationen wurden für den T200-Mikroreaktor bei $Re = 186$ durchgeführt. Für die Edukte der beiden parallel ablaufenden Reaktionen wurden äquimolare Anfangskonzentrationen gewählt: $c_{i,0} = 1 \text{ mol/m}^3$. Um zu gewährleisten, dass die Edukte in beiden Reaktionen theoretisch die Chance haben, innerhalb der hydrodynamischen Verweilzeit von $\tau_h = 0,014 \text{ s}$ abzureagieren, wurde für $k_{PR_I} = 10^4 \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ und für $k_{PR_II} = 10^3 \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ eingesetzt. Die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante der schnellsten Reaktion ist hier damit um zwei Größenordnungen kleiner als im Fall des Reaktionssystems, das zur Analyse der Selektivität unter Variation der Strömungsgeschwindigkeit eingesetzt wurde. Bei der ersten Simulation besaßen die Edukte die gleiche Diffusivität ($D = 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$). Dieser Fall wird nachfolgend als System I bezeichnet. Bei der zweiten Simulation (System II) wurden alle Parameter beibehalten, lediglich der Diffusionskoeffizient des Edukts C wurde verfünffacht, d. h. $D_A = D_B = 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ aber $D_C = 5 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$. Dahinter steht die Überlegung, dass nur im Fall einer Erhöhung der Diffusivität des Edukts C, welches in der langsamen Reaktion reagiert und mit einem weiteren Edukt (A) um ein drittes (B) konkurriert, ein direkter Einfluss im Sinne einer Verschlechterung der Selektivität zu erwarten ist. Eine Erniedrigung der Diffusivität des Edukts C gegenüber dem Edukt A in dem durch PR_I und PR_II gegebenen Reaktionssystem würde hingegen zu Gunsten einer hohen Selektivität ausfallen.

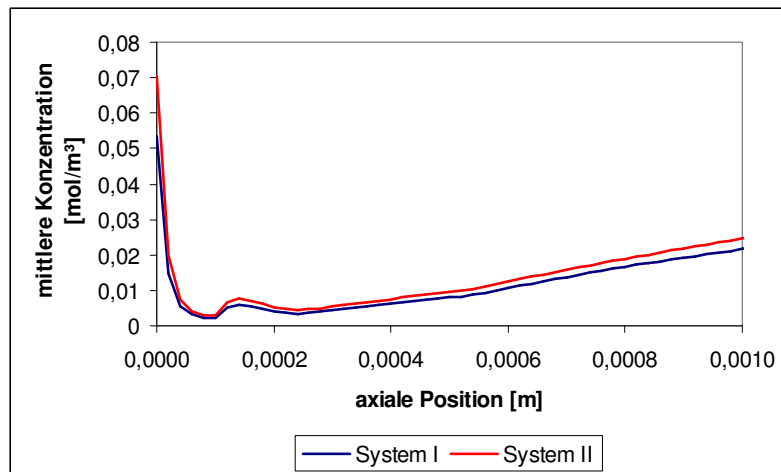


Abb. 10.29 Querschnittsgemittelte Konzentration des Produkts Q aus PR II. Dargestellt ist der Bereich der Mischzone, in dem die adaptive Verfeinerung des 3-D-Rechengitters eine volle Auflösung des Konzentrationsfeldes garantiert. T400-Mikroreaktor, $Re = 186$.

In Abb. 10.31 wurde die integrale Selektivität zu aufeinander folgenden Querschnitten senkrecht zur Strömung aufgetragen. Der dabei deutlich zu erkennende Anstieg der Selektivität im Fall des Systems II zu Beginn der Mischzone ist auf der Basis der kinetischen Daten und der mittleren hydrodynamischen Verweilzeit der Reaktionslösung im Reaktor in diesem Bereich des Mikrokanals nicht zu erklären. In den Wandzonen sowie in den Wirbeln im Vereinigungsbereich der beiden Einlassvolumenströme, also in Bereichen hoher Verweilzeit, führt jedoch die fünffach schnellere Diffusion des Edukts C dazu, dass mehr von dem Nebenprodukt gebildet wird – die Auftragung der mittleren Konzentration dieses Produkts für die beiden Reaktionssysteme unterschiedlicher Edukt diffusivität bestätigt dies – vgl. Abb. 10.29. In dem Bereich der Mischzone, in dem die Kontaktfläche zwischen den unterschiedlich beladenen Eduktvolumenströmen schnell vergrößert wird, steigt die Selektivität für das Zielprodukt an, da direkt an der neu geschaffenen Kontaktfläche zunächst die schnellere der beiden Reaktionen stattfindet. Nachdem die Neubildung von Kontaktfläche ihr Maximum erreicht hat, beginnen die diffusiven Transportprozesse an Einfluss zu gewinnen – vgl. Abb. 10.30. Da das Edukt C schneller diffundiert als das Edukt A, kommt es auf Grund der nicht homogenen, konvektiven Vermischung zu einer Abnahme der Selektivität.

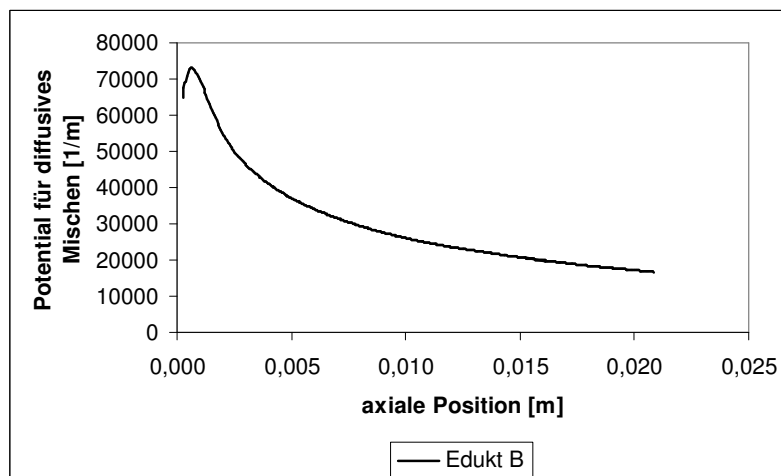


Abb. 10.30 Potential für diffusives Mischen des Edukts B im Parallelreaktionssystem PR I / PR II. T400-Mikroreaktor, $Re = 186$, $D(B) = 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$.

Die Auftragung der integralen Selektivitäten in Abb. 10.31 zeigt, dass die Erhöhung der Diffusivität des Edukts C aus der langsameren Reaktion insgesamt zu einer deutlichen Verschlechterung der integralen Selektivität führt. Dabei wird bereits eine unterschiedliche Selektivität im Bereich der Mischzone erhalten, in dem die konvektive Vermischung dominiert. Das heißt, die unterschiedlichen Diffusionskoeffizienten und der damit stattfindende unterschiedliche diffusive Stofftransport haben bereits hier Einfluss auf die Selektivität der Reaktion.

Die Erhöhung der Reaktionszeit für die erste Teilreaktion PR_I (vgl. Abb. 10.33) bei einer Erhöhung des Diffusionskoeffizienten des Edukts *C* zeigt an, dass am Reaktionsort eine der beiden Eduktkonzentrationen *A* oder *B* im Fall des Systems II niedriger als im Fall des Systems I ist. Dies lässt sich direkt aus der Auftragung der lokalen Diffusions- und Reaktionszeiten ablesen, denn die lokale Reaktionszeit wird nur für die Rechenpunkte berechnet, an denen alle Edukte der jeweiligen Reaktion einen positiven Konzentrationswert besitzen. Da das Edukt *A* nur in der ersten Teilreaktion verbraucht wird und die Diffusionskoeffizienten der Edukte *A* und *B* unverändert blieben, kann die Erhöhung der Reaktionszeit für die Reaktion PR_I in System II nur dadurch erklärt werden, dass die lokale Konzentration des Edukts *B* in der Reaktionszone im Mittel abgenommen hat. Diese Abnahme ist eine Folge der in größerem Umfang stattfindenden zweiten Reaktion. Diese ist wie die erste transportlimitiert, so dass ein beschleunigter diffusiver Stofftransport insgesamt zu einer Beschleunigung dieser Reaktion führt, wobei diese Beschleunigung dazu führt, dass die Edukte *B* und *C* zum Zeitpunkt der Reaktion in höheren Konzentrationen miteinander vermischt vorliegen, wodurch die lokale, querschnittsgemittelte Reaktionszeit der zweiten Reaktion im System II niedriger ausfällt als die der entsprechenden Reaktion im System I. Interessanterweise sind die Auswirkungen eines beschleunigten diffusiven Stofftransports des Edukts *C* bereits im Bereich der Mischzone feststellbar. Die erhöhte Diffusivität des Edukts *C* führt dazu, dass dieses Edukt im Fall des zweiten Systems in einer hohen Konzentration schneller bzw. tiefer als im Fall des ersten Systems in die Fluidelemente mit dem Edukt *B* eindringt. Für den Bereich der Mischzone, in dem die mittlere Verweilzeit der Fluidelemente kürzer ist als die Reaktionszeit der zweiten Reaktion, d. h. den Bereich, in dem die zweite Reaktion noch nicht stattgefunden hat, liegen damit lokal höhere Konzentrationen der beiden Edukte in der unmittelbaren Nähe der Kontaktzone vor.

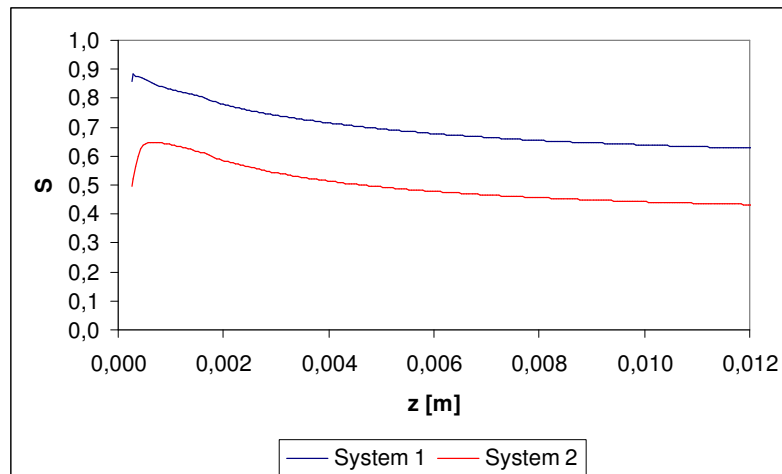


Abb. 10.31 Selektivität einer konkurrierenden Parallelreaktion irreversibler Teilreaktionen zweiter Ordnung unter Variation der Diffusivität des Edukts aus der langsamen Teilreaktion, das nicht an beiden Reaktionen teilnimmt – Edukt *C*. T200-Mikroreaktor bei $Re = 186$. System I ist das System gleicher Diffusivität aller Edukte. In System II wurde die Diffusivität des Edukts *C* verfunffacht.

Dass die Diffusionszeiten mit dem Fortschreiten der Reaktion unabhängig von dem gewählten Verhältnis der Diffusionskoeffizienten immer weiter auseinander laufen, liegt daran, dass trotz kontinuierlicher Verschlechterung der Selektivität diese immer noch zu Gunsten des Zielprodukts ausfällt. Damit nimmt die Konzentration der an dieser Reaktion beteiligten Edukte schneller ab, als die des Edukts *C*, so dass letztendlich das Konzentrationsfeld des Edukts *C* größere Konzentrationsgradienten aufweist als die entsprechenden Konzentrationsfelder der anderen Edukte.

Es ist somit festzuhalten, dass die Erhöhung des Diffusionskoeffizienten des Edukts *C* im Fall des Systems II dazu führt, dass die Transportlimitierung dieser Reaktion abnimmt und dadurch ein Teil des Nachteils abgebaut wird, den sie gegenüber der schnelleren Reaktion im Hinblick auf die Mikrokinetik besitzt: An der Kontaktfläche zwischen den Fluidelementen unterschiedlicher Zusammensetzung eilt bei unterschiedlicher Diffusivität der beiden Edukte *A* und *C* (System II) das Edukt *C* dem Edukt *A* in Richtung des Edukts *B* voraus, wenn für beide Edukte der gleiche Konzentrationsgradient vorliegt. Die langsamere zweite Reaktion versetzt das Edukt *C* zudem in die Lage, im Vergleich zum Edukt *A* tiefer bzw. mit höherer Konzentration in die Fluidelemente einzudringen, in denen das Edukt *B* gelöst ist, so dass insgesamt eine niedrigere Selektivität erhalten wird.

Dass die unterschiedlichen Diffusivitäten die lokalen Reaktionszeiten bestimmen, ist auch daran zu erkennen, dass die Reaktionszeiten für die erste Reaktion beider Systeme sich erst dann zu unterscheiden beginnen, wenn die konvektive Quervermischung abgeklungen ist und nur noch diffusive Quervermischung stattfindet – vgl. Abb. 10.32.

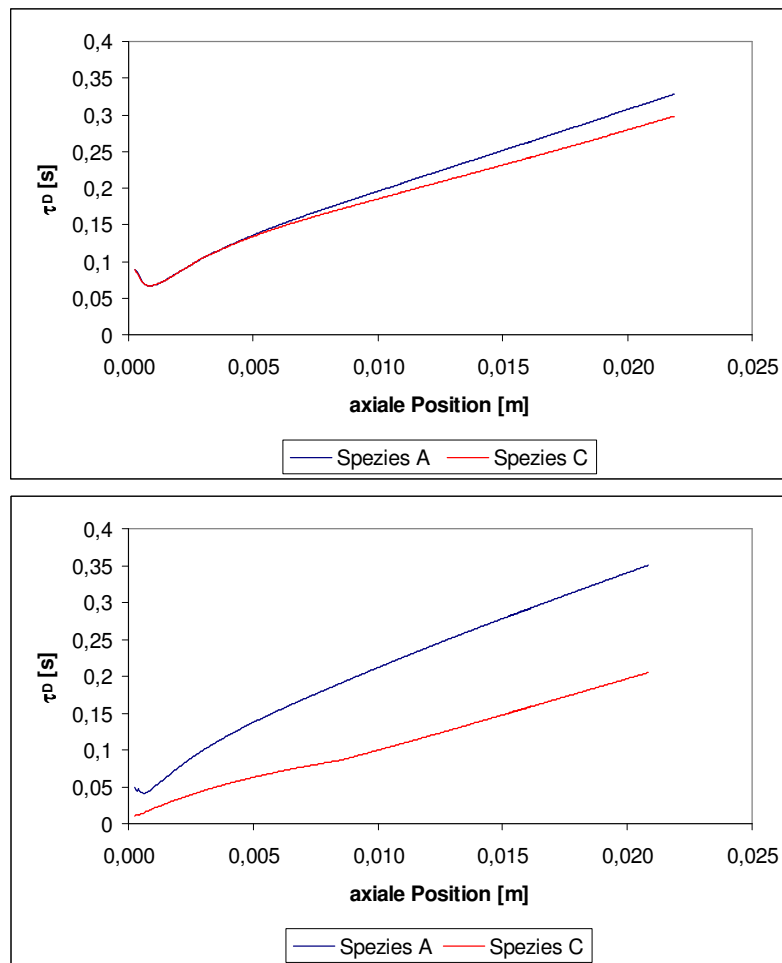


Abb. 10.32 Diffusionszeiten der Edukte A und C in dem durch PR I und PR II gegebenen Parallelreaktionssystem. Aufgetragen ist lokale, querschnittsgemittelte Diffusionszeit für das System I (oben) und das System II (unten). T200-Mikroreaktor bei $Re = 186$.

Neben dem Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten hat damit auch das Verhältnis der Diffusivitäten der in wässriger Lösung miteinander reagierenden Spezies in bestimmten Fällen einen entscheidenden Einfluss auf die erreichbare Selektivität. Dieses Ergebnis unterstreicht die Bedeutung des Zusammenspiels aller Zeit- bzw. Längenskalen im Hinblick auf die erreichbare Selektivität.

Für ein Reaktionssystem wie das hier untersuchte gilt: Benötigt das Edukt A länger, um an den Reaktionsort zu gelangen, als das Edukt C mehr an Zeit benötigt, um mit dem Edukt B zu reagieren, wird das unerwünschte Produkt Q gebildet. Ist hingegen die Diffusionszeit der Edukte A und B kürzer als der Zeitbedarf des Edukts C für die Reaktion mit B, so wird das Produkt P gebildet. Dieses Zusammenspiel von Diffusions- und Reaktionszeiten entlang der Kontaktfläche entscheidet über die Selektivität der konkurrierenden Parallelreaktion und zeigt, dass im Fall des Systems II eine noch intensivere konvektive Vermischung notwendig ist, um eine ähnlich hohe Selektivität wie für das System I zu erreichen, denn allein durch eine Verbesserung der konvektiven Vermischung können günstigere Bedingungen für die diffusive Vermischung und die Reaktion der beiden Edukte A und B geschaffen werden.

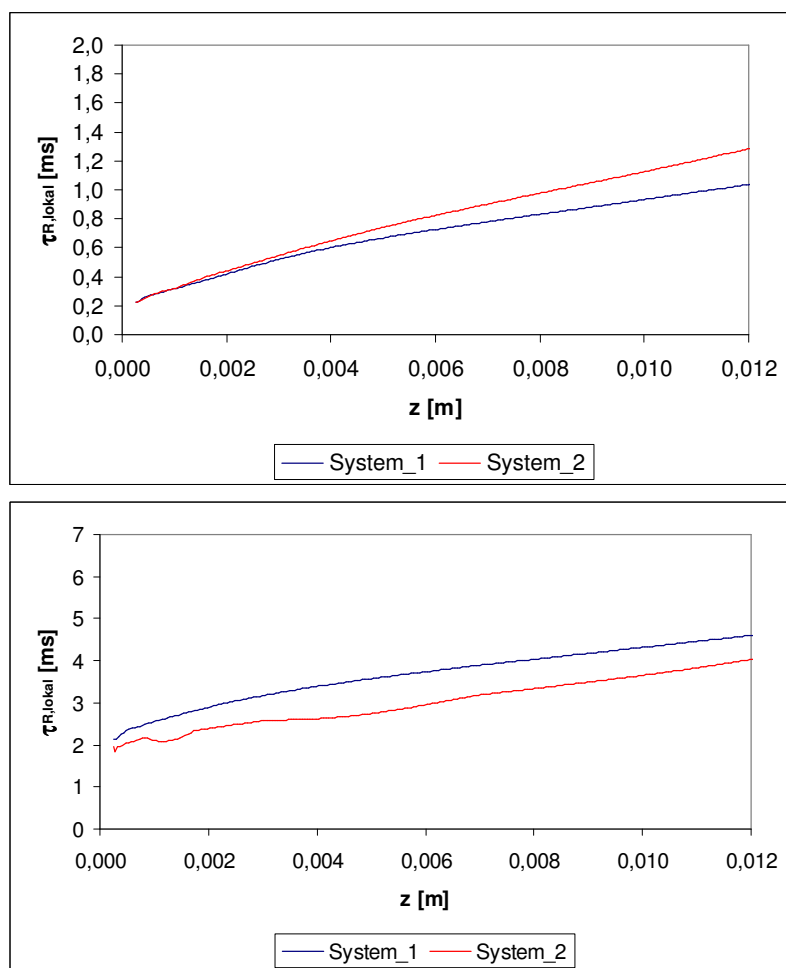


Abb. 10.33 Variation des Diffusionskoeffizienten des Edukts C der langsameren Reaktion PR II. Aufgetragen sind die lokalen Reaktionszeiten der Reaktion PR I (oben) und PR II (unten). T200-Mikroreaktor, $Re = 186$, $k_{RI} = 10^4 \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$, $k_{RII} = 0,1 k_{RI}$.

10.2.3 Variation des Verhältnisses der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten

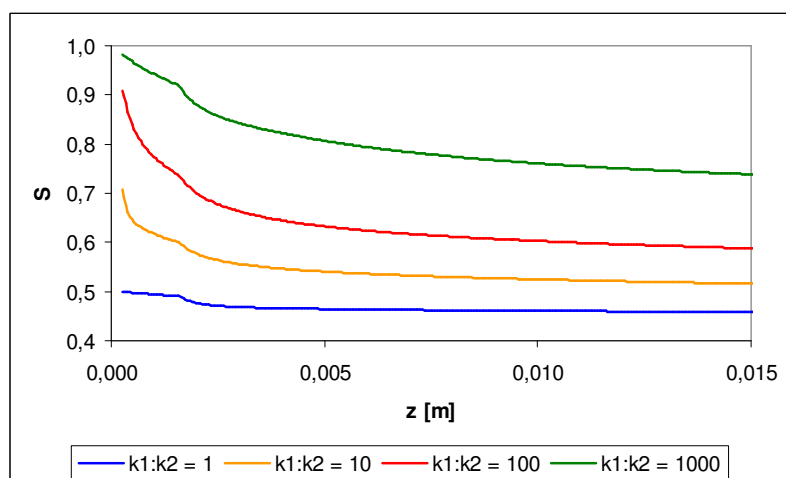


Abb. 10.34 Vergleich der integralen Selektivität unter Variation des Verhältnisses der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten einer konkurrierenden Parallelreaktion irreversibler Reaktionen zweiter Ordnung. T200-Mikroreaktor, $Re = 186$.

Abschließend wurde für eine konkurrierende Parallelreaktion irreversibler Reaktionen zweiter Ordnung untersucht, wie sich eine Veränderung des Verhältnisses der Geschwindigkeitskonstanten auf die integrale Selektivität für die Bildung des Produkts der schnelleren Reaktion auswirkt. Dazu wurde das zuvor bei der Variation der Reynolds-Zahl verwendete Reaktionssystem einer konkurrierenden Bildung von $[\text{CaFluo4}]^{3-}$ und $[\text{CaGreen}]^{4-}$ erneut aufgegriffen. Alle Stoffeigenschaften wurden ebenso unverändert übernommen wie die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante der $[\text{CaFluo4}]^{3-}$ -Bildung. Lediglich die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante der zweiten Reaktion wurde variiert.

Die Auftragung der zu den verschiedenen Verhältnissen der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten erhaltenen integralen Selektivitäten zu aufeinander folgenden Querschnitten in Strömungsrichtung zeigt, dass eine Verbesserung der Selektivität bei einer Verlangsamung der zweiten gegenüber der ersten Reaktion vorliegt, und zwar auch dann noch, wenn alle für die Untersuchung verwendeten Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten zu Reaktionen gehören, die gemäß der Ergebnisse aus den vorangehenden Untersuchungen als transportlimitiert zu klassifizieren sind – vgl. Abb. 10.34. Das heißt, dass trotz einer Transportlimitierung auch das Verhältnis der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten in einer Parallelreaktion noch Einfluss auf die Selektivität hat. Diese ist für das Zielprodukt $[\text{CaFluo4}]^{3-}$ dann am größten, wenn die Bildungsreaktion dieses Produkts gegenüber der zweiten Reaktion deutlich schneller ist.

11. Auswirkungen axialer Dispersion auf homogen vermischte Reaktionslösungen im Mikrokanal

Die Ausbildung einer voll entwickelten laminaren Kanalströmung im Mikrokanal führt zu einer Verbreiterung der Verweilzeitverteilung der einzelnen Fluidelemente, wobei die Fluidelemente im Zentrum der Strömung die geringste und die in der Nähe einer festen Wand die höchste Verweilzeit besitzen. Diese Verbreiterung der Verweilzeitverteilung wird als axiale Dispersion bezeichnet und wurde bereits von [Taylor 1953] und [Aris 1956] untersucht. Auf Grund der axialen Dispersion weisen die Spezies auf Querschnitten senkrecht zur Strömungsrichtung unterschiedliche Verweilzeiten auf, was für eine durch ein Rohr oder einen Mikrokanal strömende, zu Beginn homogen bis auf die molekulare Ebene vermischte Reaktionslösung zur Folge hat, dass in radialer Richtung die Reaktion unterschiedlich weit fortgeschritten ist. Dadurch entstehen senkrecht zur Hauptströmungsrichtung Konzentrationsgradienten, die zu einem diffusiven Stofftransport in dieser Richtung führen. Durch diesen Stofftransport werden Edukte, die im Zentrum der Strömung auf Grund der kurzen Verweilzeit in höherer Konzentration vorliegen, mit den Zwischen- und Endprodukten der Reaktion in Kontakt gebracht, die aus wandnahen Bereichen stammen. Für Reaktionssysteme, deren Selektivität durch eine unvollständige Vermischung absinkt, bedeutet das Auftreten axialer Dispersion ebenfalls eine Verschlechterung der Selektivität.

Im Rahmen dieses Kapitels wird anhand von Simulationsergebnissen der Einfluss der durch eine laminare Rohrströmung hervorgerufenen axialen Dispersion auf eine konsekutive Parallelreaktion bewertet. Für die Analyse wurde angenommen, dass mit Eintritt der Reaktionslösung in den Rohrreaktor die miteinander reagierenden Spezies homogen verteilt vorliegen. Die konsekutive Parallelreaktion ist für die Untersuchung des Einflusses einer auftretenden axialen Dispersion auf die Selektivität und Ausbeute einer chemischen Reaktion besonders geeignet, weil bei dieser Reaktion das Produkt der ersten (schnellen) Reaktion zu einem Edukt in einer nachfolgenden Reaktion wird und mit einem Edukt der ersten Reaktion um den Reaktionspartner konkurriert. Der Einfluss einer inhomogenen Vermischung auf ein solches Reaktionssystem im Hinblick auf eine Verschlechterung der Selektivität wurde bereits von [Roessler und Rys 2001] untersucht. Die Autoren gingen dabei jedoch nicht von einem System mit einer homogenen Anfangsverteilung der Edukte aus, bei dem es durch die herrschenden Strömungsverhältnisse im Reaktor und die Reaktionen selbst zu einer Verschlechterung der lokalen, querschnittsgemittelten Mischgüte kommt. Darüber hinaus ermöglichen numerische Simulationen die einfache Variation von Diffusionskoeffizienten und Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten, die experimentell in dem nachfolgend dokumentierten Ausmaß nicht einfach zu verwirklichen sind.

11.1 Reaktionssystem und numerische Simulationen

Der Einfluss der durch eine laminare, voll entwickelte Kanalströmung hervorgerufenen axialen Dispersion auf die Selektivität einer konsekutiven Parallelreaktion der Form



wurde in einem Rohrreaktor untersucht. In diesem ist das parabolische Strömungsprofil der laminaren Kanalströmung durch

$$w(r_k) = w_{\max} \left(1 - \left(\frac{r_k}{R_K} \right)^2 \right) \quad (11.1)$$

gegeben. Darin ist $w(r_k)$ die lokale und $w_{\max}$ die maximale Strömungsgeschwindigkeit in axialer Richtung, wobei $w_{\max}$ im Zentrum des Rohres vorliegt. Der Radius r_k bezeichnet den Radius, welcher kleiner oder gleich dem Innenradius R_K des Rohrreaktors ist.

Bei den beiden Reaktionen handelt es sich um irreversible Reaktionen zweiter Ordnung, von denen angenommen wurde, dass die miteinander reagierenden Edukte als gelöste Substanzen in wässriger Lösung vorliegen. Für das Lösungsmittel Wasser wurden folgende physikalische Eigenschaften übernommen: $\rho = 998,2 \text{ kg/m}^3$, $\nu = 1 \times 10^{-6} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$, $T = 298 \text{ K}$. Für die Spezies wurden künstliche Stoffeigenschaften gewählt – vgl. Tab. 11.1. Als Reaktionsgeschwindigkeitskonstante wurde für die erste Reaktion $k_1 = 1000 \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ und für die zweite Reaktion $k_2 = 100 \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ eingesetzt. In Anlehnung an den T200-Mikroreaktor wurde ein Rohrreaktor mit einem

Durchmesser von $d = 200 \mu\text{m}$ und einer Länge von $L = 0,03 \text{ m}$ gewählt. Mit den genannten Anfangskonzentrationen und den angegebenen Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten ergibt sich damit für die erste Reaktion eine Reaktionszeit, die bei einer Strömung von $Re = 186$ und folglich einer mittleren Strömungsgeschwindigkeit von $U = 0,93 \text{ m/s}$ 32mal kleiner ist als die mittlere hydrodynamische Verweilzeit.

Tab. 11.1 Stoffdaten

Spezies	molare Masse	Diffusionskoeffizient	Anfangskonzentration
A	0,01 kg/mol	$10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$	$c_0 = 1 \text{ mol/m}^3$
B	0,01 kg/mol	$10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$	$c_0 = 1 \text{ mol/m}^3$
P	0,02 kg/mol	$2 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$	-
Q	0,03 kg/mol	$1 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$	-

Als Randbedingungen am Einlass wurden eine voll entwickelte Rohrströmung und eine homogene Verteilung der Edukte angenommen. An festen Wänden wurde mit einer Haftbedingung hinsichtlich der Strömung und einer Neumann-Bedingung hinsichtlich des Speziestransports gearbeitet. Eine Neumann-Randbedingung wurde auch am Auslass für die Berechnung des Speziestransports eingesetzt; für die Strömung wurde dort mit der gleichen Dirichlet-Randbedingung wie am Einlass gearbeitet. Auf Grund des durch die voll entwickelte Rohrströmung bereits fest vorgegebenen Geschwindigkeitsfelds der Strömung wurden während der Simulation nur die Speziestransportgleichungen gelöst, wobei diese auf Grund der gewählten stationären Randbedingungen, der vorliegenden Strömung und der Reaktorgeometrie in ihre parabolisierte Form überführt wurden. Dies erlaubte in Kombination mit der Rotationssymmetrie des Konzentrationsfeldes bezüglich der Rohrachse die Überführung des Problems auf ein 1-D-Problem. Die aus dieser Überführung letztendlich resultierende Transportgleichung für die Spezieskonzentration besteht aus drei Termen: einem zeitabhängigen Term, einem diffusiven Term und einem die chemische Reaktion beschreibenden Quellterm.

In den einzelnen Simulationsreihen wurde ausgehend von der in Tab. 11.1 beschriebenen Standardkonfiguration

1. das Verhältnis der Diffusionskoeffizienten der Edukte A und B bzw. des Edukts A und des Intermediats P variiert,
2. das Verhältnis der Eingangskonzentration der beiden Edukte A und B variiert,
3. das Verhältnis der beiden Geschwindigkeitskonstanten variiert,
4. die Re-Zahl und damit die mittlere Strömungsgeschwindigkeit variiert,

Die Auswertung der integralen Selektivität erfolgte dabei jeweils auf 15 aufeinander folgenden Schichten im Abstand von $\Delta z = 0,002 \text{ m}$. Die Selektivität wurde auf das Edukt B bezogen, welches an beiden Reaktionen teilnahm. Zielprodukt der Reaktion ist die Spezies P.

11.2 Variation der Diffusionskoeffizienten

In einer idealen Pfropfenströmung käme es auf Grund der Tatsache, dass es sich bei der zweiten Reaktion um eine Reaktion handelt, bei der einer der beiden Reaktanden mit dem Edukt weiterreagiert, aus dem er gebildet wurde, nahezu ausschließlich zur Bildung des Zielproduktes P, da seine Bildung zehnmal schneller erfolgt als die des Produkts Q. Auf Grund der hohen Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten wäre die Bildung des Produkts P bereits weitestgehend abgeschlossen, bevor die Verweilzeit der Strömung im Rohrreaktor ausreichend wäre, damit die zweite Reaktion ablaufen könnte.

In einer realen, laminaren Kanalströmung besitzen die Fluidelemente, die gleichzeitig eine Querschnittsfläche senkrecht zur Strömungsrichtung durchtreten, in radialer Richtung unterschiedliche Verweilzeiten. Damit ist in radialer Richtung gesehen die chemische Reaktion unterschiedlich weit fortgeschritten. In der nahezu ruhenden Strömung in Wandnähe sind die Edukte A und B der ersten Reaktion fast vollkommen verbraucht, und es liegt eine hohe Konzentration des Produkts P vor. Für eine Querschnittsposition zu Beginn des Rohrreaktors hat dagegen im Zentrum der Strömung noch keine Reaktion bzw. die erste Reaktion nur in geringem Maße stattgefunden. Damit existieren in radialer Richtung Konzentrationsgradienten, die durch diffusiven Stofftransport in dieser Richtung ausgeglichen werden. Die Bezeichnung dieses Vorgangs als Rückvermischung rührt daher, dass durch ihn Spezies unterschiedlicher Verweilzeit miteinander in Kontakt gebracht werden und abreagieren. Läuft die Quervermischung dabei hinreichend schnell ab, so dass die hohen Konzentrationen der Edukte im Zentrum der Strömung mit der hohen Produktkonzentration in Wandnähe in Kontakt kommen, bevor die Bildung des Produktes auch in den Fluidelementen im Zentrum der Strömung abgeschlossen ist, sinkt die zu Beginn des Rohrreaktors, d. h. für geringe Umsätze in Wandnähe erreichte, hohe Selektivität für das Produkt der ersten Reaktion ab. Entscheidend für das Absinken der Selektivität sind die Größe der auftretenden Rückvermischung,

welche durch die Strömungsgeschwindigkeit (Verweilzeit) und die Diffusionskoeffizienten der Edukte bestimmt wird, sowie das Verhältnis aus der Reaktionszeit der ersten Reaktion zur Diffusionszeit der Edukte. Für ein zu Beginn homogen vermisches Reaktionssystem gilt: Ist die Reaktionszeit so schnell, dass die erste Reaktion abgeschlossen ist, bevor eine Quervermischung stattfinden kann, wird trotz axialer Dispersion kein Absinken der Selektivität beobachtet.

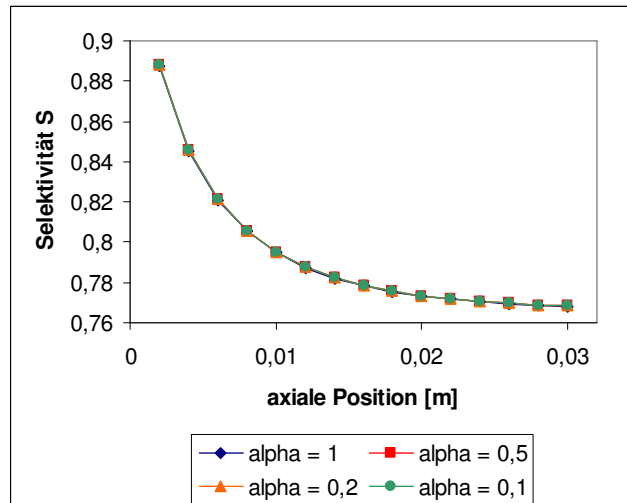


Abb. 11.1 Selektivität der Parallelreaktion für das Produkt P , Variation des Verhältnisses der Diffusionskoeffizienten der Edukte A und B .

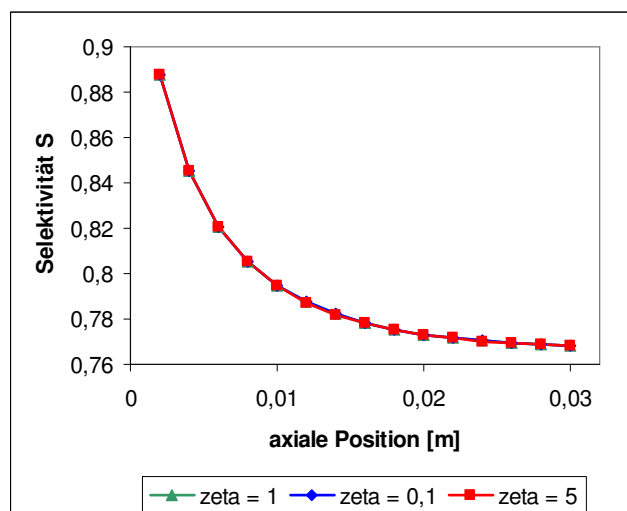


Abb. 11.2 Selektivität der Parallelreaktion für das Produkt P , Variation des Verhältnisses der Diffusionskoeffizienten der Spezies A und P .

Die Geschwindigkeit, mit der die Rückvermischung stattfindet, hängt bei von dem lokalen Mischungs Zustand unabhängigen, konstanten Diffusionskoeffizienten von der Größe der Konzentrationsgradienten und damit von der Verweilzeitdifferenz der einzelnen Fluidelemente sowie von dem Verhältnis der Diffusionskoeffizienten der Spezies ab. Die numerischen Simulationen zur Analyse der Auswirkungen einer Variation des Verhältnisses der Diffusionskoeffizienten (vgl. Tab. 11.2) zeigen in diesem Zusammenhang, dass zumindest für die hier untersuchten Fälle kein Einfluss auf die Selektivität besteht – vgl. Abb. 11.1 und Abb. 11.2. Das heißt, die hier vorgenommenen Veränderungen der Geschwindigkeit, mit der die Rückvermischung stattfindet, sind zu klein, als dass sie Einfluss auf die Selektivität haben. Diese Aussage kann getroffen werden, weil nur das Verhältnis der Diffusionskoeffizienten verändert wurde, die Rückvermischung in dem gewählten System allein durch den diffusiven Stofftransport in radialer Richtung stattfindet und die Strömungsgeschwindigkeit und damit das Maß, in dem axiale Dispersion auftritt, ebenso konstant gehalten wurden wie das Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten. Das zu den gegebenen Parametern gefundene Absinken der Selektivität zeigt, dass der diffusive Stofftransport in radialer Richtung gegenüber der Geschwindigkeit der ersten Reaktion ausreichend schnell ist, so dass das Edukt B und das Edukt P in ausreichend hoher Konzentration aufeinander treffen. Interessanterweise wird aber auch

dann keine Veränderung in der Selektivität beobachtet, wenn das Edukt *A* und das Edukt *B* gleich große Diffusionskoeffizienten besitzen. Unter diesen Umständen bewegen sich nämlich die beide Edukte mit gleich hohen Konzentrationswerten, da sie miteinander zuvor reagiert haben und ein äquimolarer Ansatz der beiden Edukte gewählt wurde, mit der gleichen Geschwindigkeit in Richtung der an Produkt *P* reichen Fluidelemente. Zur Bildung des Produkts *Q* kann es in dieser Situation aber immer noch kommen, wenn am Ort des Zusammentreffens der drei Spezies *A*, *B* und *P* die Konzentrationen von *B* und *P* so hoch sind, dass auf Grund der Konzentrationsverhältnisse die Bildungsgeschwindigkeit des Produkts *Q* schneller als die des Produkts *P* ist. Dies ist gemäß den vorliegenden Ergebnissen unter den gegebenen Bedingungen der Fall.

Tab. 11.2 Diffusionskoeffizientenvariation der Edukte

$D_A = 1 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$	$D_B = 1 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$	$\alpha = 1,0$
$D_A = 1 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$	$D_B = 5 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$	$\alpha = 0,5$
$D_A = 1 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$	$D_B = 2 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$	$\alpha = 0,2$
$D_A = 1 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$	$D_B = 1 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$	$\alpha = 0,1$
$D_A = 1 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$	$D_P = 1 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$	$\zeta = 1,0$
$D_A = 1 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$	$D_P = 1 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$	$\zeta = 0,1$
$D_A = 1 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$	$D_P = 5 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$	$\zeta = 5,0$

Die hier durchgeführten Variationen des Verhältnisses der Diffusionskoeffizienten zeigen zudem, dass durch die Zunahme der Rückvermischung mit Fortschreiten der Strömung in Richtung des Reaktorauslasses die Selektivität deutlich abnimmt und einen Wert erreicht, der im Rahmen der Variation der Strömungsgeschwindigkeit für alle hier untersuchten Strömungen gefunden wird. Ein niedrigerer Wert wird nur bei der Variation des Verhältnisses der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten für die Selektivität gefunden. Das führt zu dem Schluss, dass für das vorliegende Anfangskonzentrationsverhältnis und das Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten die hier am Reaktorauslass gefundene Selektivität den maximalen Einfluss der axialen Dispersion auf die Selektivität in dem untersuchten Strömungsbereich wiedergibt. Für höhere Anfangskonzentrationen ist ein weiteres Absinken der Selektivität zu erwarten.

11.3 Variation der Anfangskonzentrationen

Tab. 11.3 Anfangskonzentrationsvariation der Edukte

$c_{A,0} = 1 \text{ mol m}^{-3}$	$c_{B,0} = 1,0 \text{ mol m}^{-3}$	$\beta = 1,0$
$c_{A,0} = 1 \text{ mol m}^{-3}$	$c_{B,0} = 0,5 \text{ mol m}^{-3}$	$\beta = 0,5$
$c_{A,0} = 1 \text{ mol m}^{-3}$	$c_{B,0} = 0,2 \text{ mol m}^{-3}$	$\beta = 0,2$
$c_{A,0} = 1 \text{ mol m}^{-3}$	$c_{B,0} = 0,1 \text{ mol m}^{-3}$	$\beta = 0,1$

Die Auswertung der integralen Selektivität bei Variation des Verhältnisses der Einlasskonzentrationen (vgl. Tab. 11.3) zeigt, dass eine Erniedrigung der Konzentration des Eduktes, das an beiden Reaktionen teilnimmt, zu einer deutlichen Verbesserung der Selektivität führt – vgl. Abb. 11.3. Gleichzeitig sinkt die integrale Selektivität weitaus geringer ab als im Fall eines äquimolaren Ansatzes. Der Überschuss des Edukts *A* gegenüber dem Edukt *B* wirkt sich auf beide Reaktionen der konsekutiven Parallelreaktion aus. Zum einen führt er in den Fluidelementen in Wandnähe, d. h. in den Fluidelementen mit hoher Verweilzeit, zu einem vollständigen Umsatz des Edukts *B* mit einer resultierenden niedrigen Konzentration des Produkts *P*. Zum anderen sorgt der Überschuss des Edukts *A*, das mindestens genauso schnell diffundiert wie das Edukt *B*, dafür, dass auf Grund der lokalen Konzentrationsverhältnisse immer die erste Reaktion abläuft. Ein Überschuss des Edukts *A* macht dabei die erste Reaktion der konsekutiven Parallelreaktion zu einer Reaktion quasi-erster Ordnung, womit sie unabhängig vom Mischzustand und damit unabhängig von der axialen Dispersion wird. Dies erklärt die deutliche Verbesserung der Selektivität bei einer Verminderung der Anfangskonzentration des Edukts *B*, wobei diese Selektivitätserhöhung jedoch zu Lasten der Leistung des Reaktors geht.

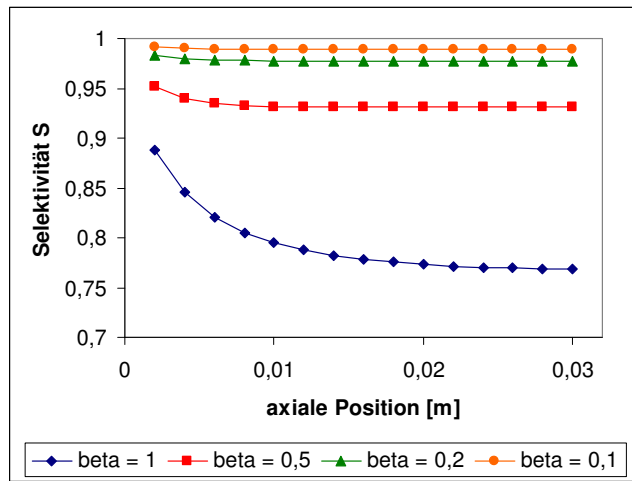


Abb. 11.3 Selektivität der Parallelreaktion für das Produkt P , Variation des Verhältnisses der Eingangskonzentrationen der Edukte A und B .

11.4 Variation der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten

Durch die Variation der Anfangskonzentrationen der beiden Edukte A und B konnte gezeigt werden, dass durch eine Verringerung der Konzentration des Eduktes, das an beiden Reaktionen teilnimmt, eine Verbesserung der Selektivität erreicht wird. Die Verringerung einer Anfangskonzentration ist dabei gleichbedeutend mit einem Eingriff in die Mikrokinetik der Reaktionen. Solch ein Eingriff kann im Rahmen numerischer Simulationen auch einfach durch die Variation des Verhältnisses der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten der beiden Teilreaktionen RI und RII vorgenommen werden – vgl. Tab. 11.4. Dabei ist zu erwarten, dass mit einer Zunahme der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten der zweiten Reaktion (RII) mehr von dem Endprodukt Q gebildet wird. Gleichzeitig wird der Einfluss der Rückvermischung abnehmen, d. h. die zu Beginn des Reaktors vorliegende Selektivität wird weniger stark in Strömungsrichtung absinken. Dieser Effekt tritt allerdings auch dann auf, wenn die zweite Reaktion deutlich langsamer als die erste Reaktion ist, weil in diesem Fall trotz radialer Quervermischung immer die erste Reaktion ablaufen wird, womit insgesamt auch die Bildung des Produkts Q zurückgeht.

Tab. 11.4 Variation des Verhältnisses der Geschwindigkeitskonstanten

$k_1 = 1 \times 10^3 \text{ m}^3 (\text{mol s})^{-1}$	$k_2 = 1 \times 10^2 \text{ m}^3 (\text{mol s})^{-1}$	$\gamma = 0,1$
$k_1 = 1 \times 10^3 \text{ m}^3 (\text{mol s})^{-1}$	$k_2 = 2 \times 10^2 \text{ m}^3 (\text{mol s})^{-1}$	$\gamma = 0,2$
$k_1 = 1 \times 10^3 \text{ m}^3 (\text{mol s})^{-1}$	$k_2 = 5 \times 10^2 \text{ m}^3 (\text{mol s})^{-1}$	$\gamma = 0,5$
$k_1 = 1 \times 10^3 \text{ m}^3 (\text{mol s})^{-1}$	$k_2 = 1 \times 10^3 \text{ m}^3 (\text{mol s})^{-1}$	$\gamma = 10$
$k_1 = 1 \times 10^3 \text{ m}^3 (\text{mol s})^{-1}$	$k_2 = 5 \times 10^1 \text{ m}^3 (\text{mol s})^{-1}$	$\gamma = 0,05$

Die Auswertung der entsprechenden Simulationen unter Variation des Verhältnisses der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten bestätigt das erwartete Verhalten hinsichtlich der Selektivität für das Produkt P , wenn die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante der zweiten Reaktion gegenüber der ersten erhöht bzw. verringert wird – vgl. Abb. 11.4.

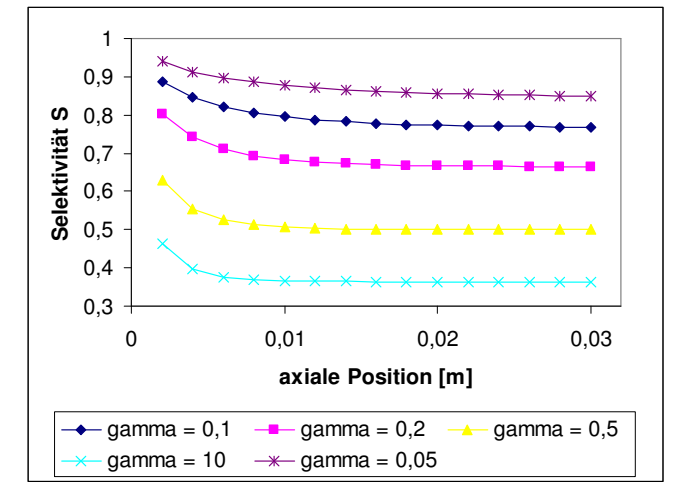


Abb. 11.4 Selektivität der Parallelreaktion für das Produkt P . Variation des Verhältnisses der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten.

11.5 Variation der Reynolds-Zahl

Durch eine Reduzierung der Strömungsgeschwindigkeit wird der Geschwindigkeitsunterschied zwischen den nahezu ruhenden Fluidelementen an den festen Wänden des Rohrreaktors und der sich mit maximaler Geschwindigkeit in axialer Richtung bewegendenden Fluidelementen im Zentrum der Strömung kleiner. Das heißt, die Verweilzeitverteilung wird enger, und es tritt weniger axiale Dispersion auf. Dennoch ist auch die langsame, laminare Strömung nicht identisch mit einer Pfropfenströmung. Sie weist weiterhin ein parabolisches Geschwindigkeitsprofil auf, d. h. es kommt auch bei den langsameren Strömungsgeschwindigkeiten zu einer axialen Dispersion.

Die Auftragung der integralen Selektivität in Abb. 11.5 zeigt, dass durch die Reduzierung der Reynolds-Zahl von Beginn des Rohrreaktors an eine geringere Selektivität vorliegt, und diese, bezogen auf die axiale Position der Querschnitte, zu denen sie ausgewertet wird, schneller absinkt als im Fall einer hohen Reynolds-Zahl. Dieses Verhalten ist im Wesentlichen auf die Erhöhung der Gesamtverweilzeit bei Abnahme der Strömungsgeschwindigkeit zurückzuführen. Bis zum Erreichen der ersten Querschnittsposition, zu der die integrale Selektivität ausgewertet wird, hat bei einer niedrigen Strömungsgeschwindigkeit die Diffusion in radialer Richtung mehr Zeit, die auf Grund der gewählten Randbedingungen von Beginn an vorliegenden Konzentrationsgradienten auszugleichen. Darüber hinaus wirkt sich die Erhöhung der Verweilzeit auch günstig auf den Ablauf der langsameren zweiten Reaktion der Parallelreaktion aus: Bei einer sehr hohen laminaren Strömungsgeschwindigkeit können unter Umständen die Fluidelemente im Zentrum der Strömung den Reaktorauslass erreichen, ohne dass ihre Verweilzeit im Reaktor für den Ablauf der zweiten Reaktion ausreichte. Gleichzeitig steht bei hohen laminaren Strömungsgeschwindigkeiten insgesamt weniger Verweilzeit für den diffusiven Stofftransport in radialer Richtung zur Verfügung, so dass letztendlich für eine hohe Reynolds-Zahl höhere Anfangsselectivitäten und ein, auf die axiale Fortschrittsrichtung bezogenes, langsames Absinken der Selektivität beobachtet wird. Bei einer sehr langsamen Strömung hingegen reicht die Verweilzeit aller Fluidelemente im Rohrreaktor dafür aus, dass in ihnen die zweite Reaktion ablaufen kann und dass diffusiver Stofftransport in radialer Richtung in einem weitaus größeren Maß ablaufen kann. Dies führt insgesamt zu den festgestellten niedrigen Selektivitäten für die niedrigen Reynolds-Zahlen.

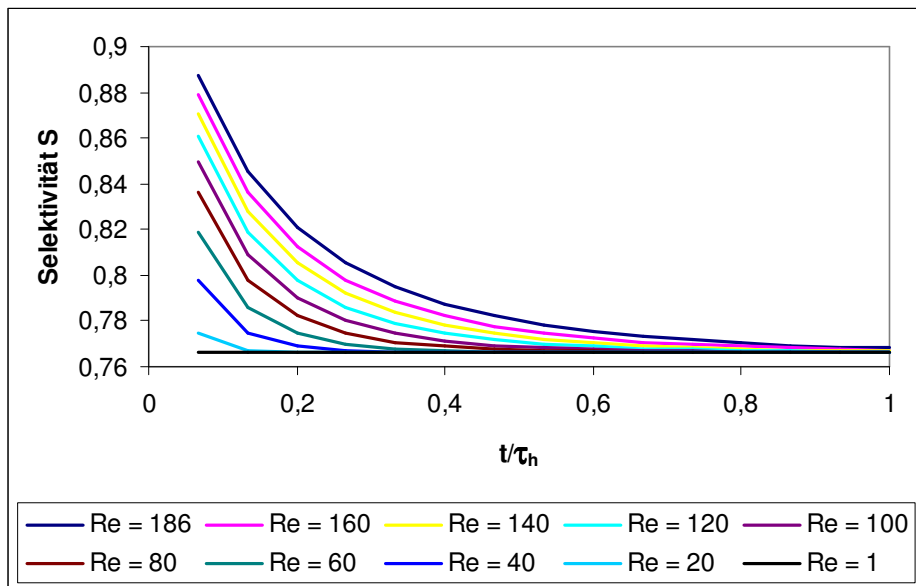


Abb. 11.5 Selektivität der Parallelreaktion für das Produkt P , Variation der Reynolds-Zahl

Die hier durchgeführten einfachen Analysen zeigen insgesamt, dass lediglich eine Erniedrigung der Einlasskonzentrationen für die gegebene konsekutive Parallelreaktion zu einer Verbesserung der Selektivität in einem laminar durchströmten Rohrreaktor führt, in dem eine homogene Vermischung der Edukte bei ihrem Eintritt vorliegt. Da die Erniedrigung der Konzentration des Edukts, das an beiden Reaktionen teilnimmt, zu einer Erniedrigung der Reaktorleistung führt, ist die Aufrechterhaltung einer homogenen Quervermischung bei gleichzeitiger Realisierung einer sehr kurzen hydrodynamischen Verweilzeit die einzig effektive Maßnahme, um Selektivitätsverluste abzufangen und eine hohe Raumzeitausbeute zu realisieren. Zur Realisierung dieser Maßnahmen sind Mikroreaktoren mit kurzen Kanallängen und einer wiederholten Umlenkung der Strömung zur erneuten Anfachung von quervermischenden Sekundärströmungen erforderlich. Dies führt zur Geometrie eines mäanderförmigen bzw. Zickzack-Mikromischers. Diese Reaktionen besitzen das Potential, dass die in ihnen auftretende Quervermischung das Auftreten einer axialen Dispersion verhindert. Der T-Mikroreaktor nimmt in solch einem Reaktorkonzept dann die Rolle eines Vereinigungselements ein und leistet einen ersten Beitrag zu einer homogenen Vermischung in Querrichtung.

12. Vergleich numerische Simulation – Experiment

Durch den Vergleich zwischen den aus einem Experiment und einer numerischen Simulation gewonnenen Konzentrationsfeldern des Produkts einer irreversiblen Reaktion zweiter Ordnung soll überprüft werden, inwieweit die durchgeführten numerischen Simulationen das reaktive Strömungsmischen im T-Mikroreaktor richtig abbilden. Der Einsatz einer Reaktion zweiter Ordnung garantiert dabei, dass alle bisher betrachteten Teilprozesse des reaktiven Strömungsmischens berücksichtigt werden.

Um den Vergleich zwischen Experiment und Simulation sinnvoll anstellen zu können, müssen neben dem Reaktionsmechanismus bzw. der Gesamtkinetik der Reaktion die Diffusionskoeffizienten aller miteinander reagierenden Spezies bekannt sein. Im Hinblick auf das Experiment selbst muss die Quantifizierung der Produktkonzentrationen mittels konfokaler, laserinduzierter Fluoreszenz (LIF) lokal hoch aufgelöst möglich sein. Diese Anforderung ergibt sich aus den technischen Möglichkeiten zur Verfolgung chemischer Reaktionen im T-Mikroreaktor am IUV in Bremen (AK Rübiger).

12.1 Experimentelle Durchführung und numerische Simulation

Ausgehend von den genannten Anforderungen wird die Komplexbildungsreaktion des fluoreszierenden Farbstoffs $[CaFluo4]^{3-}$ für den Vergleich zwischen Experiment und numerischer Simulation eingesetzt.



Bei der Bildung des Komplexes handelt es sich um eine Reaktion zweiter Ordnung, die so schnell gegenüber der Dissoziation abläuft, dass die Gesamtreaktion als irreversibel aufgefasst werden kann. Für die Bildung des von seiner Bindungsstruktur zu $[CaFluo4]^{3-}$ identischen Komplexes $[CaFluo3]^{3-}$ konnten [Eberhard und Erne 1989] in ihren Experimenten unter Verwendung einer Stopped-Flow-Technik die Bildungsgeschwindigkeitskonstante nur zu dem oben angegebenen Wert abschätzen. Von [Naraghi 1997] wurde die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante der $[CaFluo3]^{3-}$ -Bildung angegeben mit $k_{hin} = 7,1 \pm 0,31 \times 10^5 \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ und die der Dissoziationsreaktion mit $k_{rück} = 369 \pm 25 \text{ s}^{-1}$.

Der von [Eberhard und Erne 1989] abgeschätzte Wert wird in den nachfolgend beschriebenen numerischen Simulationen auch für die Bildung des Komplexes $[CaFluo4]^{3-}$ verwendet, denn dieser ist bezüglich der bindenden funktionellen Gruppen des Liganden identisch zu dem Komplex $[CaFluo4]^{3-}$, von dem er sich nur in den funktionellen Gruppen am Chromophor, einem Xanthenrest, unterscheidet – vgl. Abb. 12.1. Die unterschiedlichen funktionellen Gruppen haben dabei nur Auswirkung auf die Wellenlänge und Intensität der Fluoreszenz des Komplexes – vgl. [Gee et al. 2000]: Durch das Ersetzen der zwei Chloridreste am Chromophor des Fluo3⁵⁻-Liganden durch Fluoridreste im Fall des Fluo4⁵⁻-Liganden wird die Fluoreszenzintensität des Chelatbildners bei $\lambda = 488 \text{ nm}$ deutlich erhöht. Die Spektralverschiebung beim Übergang von Fluo3⁵⁻ zu Fluo4⁵⁻ beträgt $\lambda = 12 \text{ nm}$ in Richtung des UV-Spektrums der elektromagnetischen Strahlung. Ursache für diese Veränderungen in der Fluoreszenz des Komplexes ist der stärkere induktive Effekt, den das Fluorid auf das Chromophor ausübt [Minta et al. 1989]. Darüber hinaus erhöhen die veränderten Substituenten die Acidität der OH-Gruppe am Chromophor. Die unterschiedlichen Substituenten beeinflussen jedoch nicht die Bindung der beiden Liganden an das Calcium-Ion, womit die Assoziationsgeschwindigkeitskonstante der Reaktion zwischen Ca^{2+} und Fluo3⁵⁻ auch für die Bildung des Komplexes $[CaFluo4]^{3-}$ verwendet werden kann.

Mit Hilfe der abgeschätzten Geschwindigkeitskonstante für die Chelatbildung und der vom Hersteller Molecular ProbesTM Inc. angegebenen Dissoziationskonstante $K_d = 345 \text{ nM}$ wird die oben angegebene Geschwindigkeitskonstante der Rückreaktion erhalten.

Die sich aus der in den Experimenten verwendeten Überschusskonzentration des Edukts Ca^{2+} ($c_0(Ca^{2+}) = 1 \text{ mol}/\text{m}^3$ gegenüber $c_0(Fluo4^{5-}) = 0,013 \text{ mol}/\text{m}^3$) im Mikrokanal ergebende Reaktionszeit von $\tau_R = 2 \times 10^{-6} \text{ s}$ liegt deutlich unter den hydrodynamischen Verweilzeiten aller im Rahmen dieser Arbeit eingesetzten Mikroreaktoren und Strömungsgeschwindigkeiten ($Re < 240$), so dass bei homogener Vermischung die Reaktion in allen Reaktoren vollständig ablaufen kann. Auf Grund der hohen Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten und der im vorangehenden Kapitel definierten Kennzeichen ist die hier betrachtete Reaktion vollständig transportlimitiert. Tatsächlich zeigt eine Abschätzung der Reaktionszeit gegen die sich für $Sc = 10^4$ (Fluo4⁵⁻- Ion) ergebende Diffusionszeit, dass die Längenskala, auf der Segregation auftritt, im Bereich von $l_s = 1,4 \times 10^{-8} \text{ m}$ liegen muss, damit Diffusion und Reaktion gleich schnell ablaufen. In den vorangehenden Untersuchungen wurden

aber jeweils weitaus größere Längenskalen der Segregation nach Abschluss des konvektiven Mischens gefunden. Damit ist eine Transportlimitierung der Reaktion zu erwarten, wodurch dem Strömungsmischen bei der Wahl dieses Reaktionssystems eine besondere Bedeutung zukommt und sich dieses System für die Beurteilung der Berechnung der Transportprozesse im axialen Evolutionsmodell eignet.

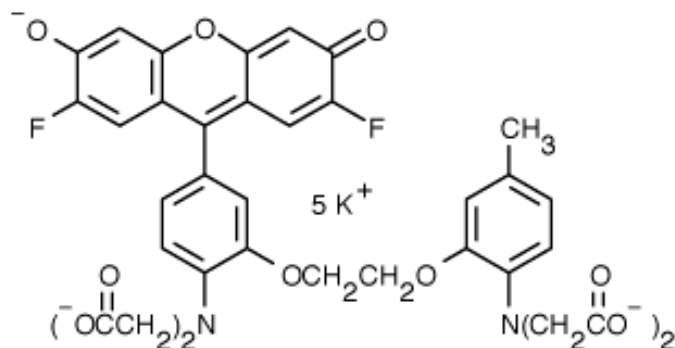


Abb. 12.1 Strukturformel des fluoreszierenden Chelatbildners Fluo4⁵⁻

Die gewählte Reaktion kann experimentell gut untersucht werden, weil der gebildete Chelatkomplex mit einer ausreichenden Quantenausbeute im Bereich des sichtbaren Lichts fluoresziert, wenn er mittels eines Lasers angeregt wird. Darüber hinaus sind die Anregungswellenlänge und die Wellenlänge der emittierenden elektromagnetischen Strahlung hinreichend verschieden. Die lokale Intensität des Fluoreszenzlichts ist zudem von der lokalen Konzentration des Komplexes abhängig, was erlaubt, das lokal erhaltene Fluoreszenzsignal anhand von Kalibrierkurven in Konzentrationswerte umzurechnen – vgl. Abb. 12.2.

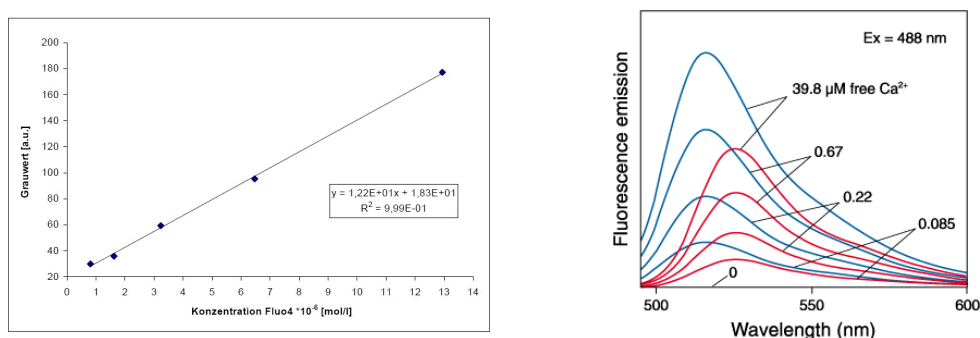


Abb. 12.2 Kalibrierkurven der Konzentrationsabhängigkeit des Fluoreszenzsignals. Links: Kalibrierungsgerade zu einer konstanten Calciumionenkonzentration unter Variation der Konzentration des Chelatliganden (Fluo4⁵⁻) (Quelle: IUV Bremen). Rechts: Fluoreszenzintensität zu konstanter Chelatligandkonzentration (Fluo3, rot und Fluo4, blau) und variabler Calciumionenkonzentration (Quelle: www.invitrogen.com, [invitrogen detection technologies 2005]). Die Grauwertangaben im linken Diagramm sind als Fluoreszenzintensität zu verstehen.

Zu beachten ist, dass die im Experiment gemessene Fluoreszenzintensität in unterschiedlicher Art und Weise von den lokalen Konzentrationen der Edukte abhängt – vgl. Abb. 12.3. Die hier für Fluo3 gezeigte Abhängigkeit des Fluoreszenzsignals von der lokalen Konzentration dieses Edukts ist wegen der chemischen Ähnlichkeit der Moleküle auch für Fluo4 zu erwarten. Die Beeinflussung des erhaltenen Fluoreszenzsignals durch unterschiedliche Calciumionenkonzentrationen ist zu berücksichtigen, weil auf Grund des Zusammenwirkens von Transportprozessen und chemischer Reaktion in der Reaktionszone Calcium nicht zwangsläufig mit der Maximalkonzentration, d. h. der Anfangskonzentration, vorliegt: Die Reaktionsfront wandert wegen der höheren Diffusivität der Calcium(II)-Ionen in die mit Fluo4(V)-Ionen beladenen Fluidelemente hinein. Dabei wird durch den Überschuss an Calciumionen Fluo4⁵⁻ nahezu vollständig umgesetzt. Die Calciumkonzentration an der Reaktionsfront sinkt damit sukzessive in Folge des Hineinwanderns in die andere Flüssigphase. Dies hat Einfluss auf die zu messende Fluoreszenzintensität, insbesondere dann, wenn die Anfangskonzentration des Ca²⁺-Ions zu $c_0 = 1 \text{ mol/m}^3$ gewählt wird. Sinkt die Konzentration des Ions ausgehend von dieser Anfangskonzentration nur geringfügig, so wird ein Konzentrationsbereich erreicht, in dem das Fluoreszenzsignal starken Veränderungen durch die lokale Calciumionenkonzentration unterliegt – vgl. Abb. 12.2.

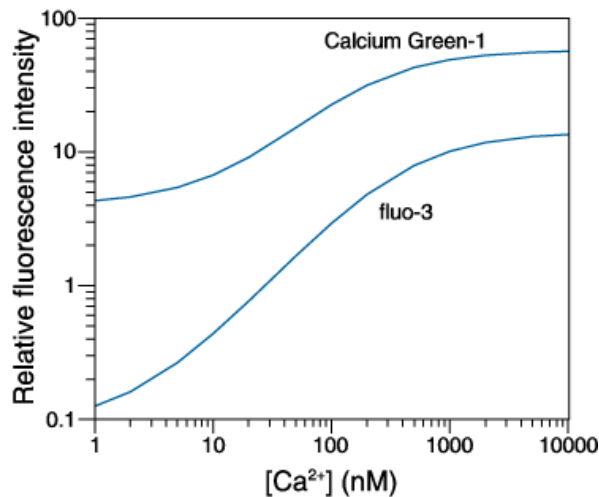


Abb. 12.3 Abhängigkeit der Fluoreszenzintensität des zu $[\text{CaFluo4}]^{3-}$ ähnlichen Chelatkomplexes $[\text{CaFluo3}]^{3-}$ von der Calciumionenkonzentration (Quelle: www.invitrogen.com, [invitrogen detection technologies 2005]).

Im Rahmen von experimentellen Untersuchungen (AK Warnecke, Universität Paderborn) wurde zudem festgestellt, dass das erhaltene Fluoreszenzsignal des $[\text{CaFluo4}]^{3-}$ -Komplexes auch von der Konzentration an im Reaktionssystem vorliegendem EDTA abhängt. EDTA bzw. das chemisch Calciumionen in gleicher Weise bindende EGTA (vgl. Abb. 12.4) werden der Fluo4⁵⁻-Ausgangslösung zugesetzt, um eventuell vorhandene Verunreinigungen durch Calciumionen abzufangen. EGTA und EDTA sind wie Fluo4⁵⁻ Chelatliganden, die jedoch eine höhere Affinität zu Calcium(II)-Ionen besitzen als Fluo4⁵⁻.

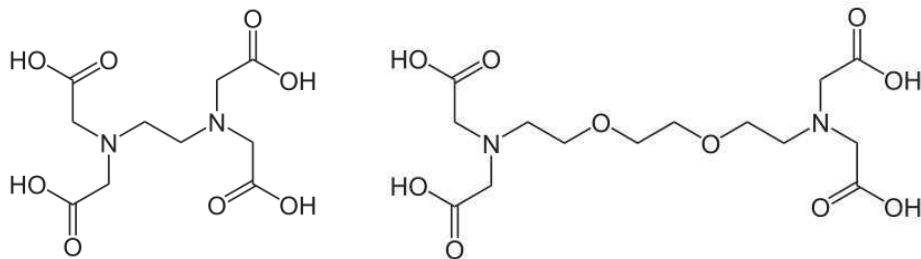


Abb. 12.4 Strukturformel der Moleküle EDTA (links) und EGTA (rechts). Beide Moleküle binden Calciumionen über ihre Carboxylgruppen, wenn diese deprotoniert vorliegen, sowie über das freie Elektronenpaar des Stickstoffs. Die Moleküle unterscheiden sich nur im Molekülgerüst zwischen den funktionellen, bindenden Gruppen.

Die Ergebnisse der Untersuchungen zur Fluoreszenzsignalstärke in Abhängigkeit von der EDTA-Konzentration sind in Abb. 12.5 aufgetragen. Auf Grund der chemischen Ähnlichkeit zwischen EGTA und EDTA ist eine ähnliche Abhängigkeit des Fluoreszenzsignals von der EGTA-Konzentration zu erwarten.

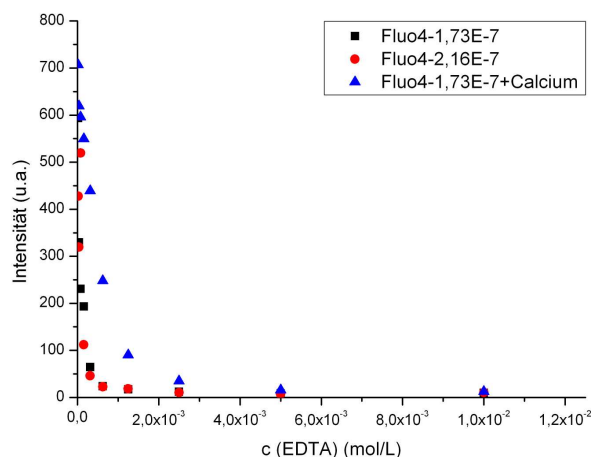


Abb. 12.5 Abhängigkeit der Fluoreszenzintensität des freien Chelatliganden Fluo4⁵⁻ und des Chelatkomplexes [CaFluo4]³⁻ in Abhängigkeit der Konzentration von EDTA. Ergebnisse AK Warnecke, Universität Paderborn.

Im Experiment entsteht [CaFluo4]³⁻ in basischer, wässriger Lösung ($pH = 8,2$), wobei der pH-Wert der Lösung durch die Zugabe von Tris-Puffer (Trishydroxymethylaminomethan, $D = 6,6 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$) zu beiden Ausgangslösungen eingestellt wird. Der Tris-Puffer selbst wird durch Vorlage von $V = 25 \text{ mL}$ einer wässrigen Lösung von Tris ($c = 0,2 \text{ mol/L}$), anschließender Zugabe von Salzsäure ($V = 22,9 \text{ mL}$, $c_0 = 0,1 \text{ mol/L}$) und Auffüllen auf ein Volumen von $V = 100 \text{ mL}$ auf den Ziel-pH-Wert eingestellt. Die Einhaltung eines basischen Milieus ist für die Fluoreszenz insofern von entscheidender Bedeutung, als in basischer Lösung die OH-Gruppe am Chromophor deprotoniert wird, was zu einer deutlichen Erhöhung der Fluoreszenzintensität führt (Minta et al. 1989) – vgl. auch Abb. 12.1. Darüber hinaus sind im alkalischen Milieu die Säuregruppen des Chelatbildners deprotoniert und stehen damit erst für die Reaktion mit dem Calcium-Ion zur Verfügung.

Tab. 12.1 Übersicht der Stoffeigenschaften und Konzentrationen zu der [CaFluo4]³⁻-Bildung

	Diffusion	Konzentration	Ladung	Reaktionspartner	Gegenion Edukt
Ca ²⁺	$7,92 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ [1] $1,6 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ [2]	1 mol/m ³	2+	Fluo4 ⁵⁻ , EGTA	Cl ⁻
Cl ⁻	$2,03 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ [1]	2 mol/m ³	1-		Ca ²⁺
K ⁺	$1,96 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ [1]	0,065 mol/m ³	1+		Fluo4 ⁵⁻
Fluo4 ⁵⁻	$\approx 2 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ [2]	0,013 mol/m ³	5-	Ca ²⁺	K ⁺
EGTA ⁴⁻	$3 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ [3]	0,063 mol/m ³	4-	Ca ²⁺	-
TRIS-Puffer	$6,6 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ [4]	-	-	-	-

Quellen: [1] = Newman 1991; [2] = Song et al. 2003; [3] = Hellam und Podolsky 1969; [4] = Pohl 2001.

Die Anfangskonzentration an Calcium(II)-Ionen betrug im Experiment wie bereits erwähnt $c_0 = 1 \text{ mol/m}^3$. Als Calcium-Quelle diente dabei CaCl₂. Dieses Salz ist stark hygroskopisch, d. h. es lagert Kristallwasser ein. Um eine definierte Einwaage vornehmen zu können, wurde mit nichtgetrocknetem CaCl₂ gearbeitet, d. h. als Salz wurde CaCl₂·6H₂O verwendet. Das gelöste Kristallwasser wurde bei der Einwaage berücksichtigt. Der Chelatligand Fluo4⁵⁻ wurde mit einer Anfangskonzentration von $c_0 = 0,013 \text{ mol/m}^3$ in den Mikroreaktor eingebracht. Diese Konzentration stellt, wie entsprechende Kalibrierungen im Vorfeld gezeigt haben, die maximal mögliche Konzentration dar, bei der zu konstanter Ca²⁺-Ionenkonzentration noch ein linearer Zusammenhang zwischen dem detektierten Fluoreszenzsignal und der Fluo4⁵⁻- respektive der [CaFluo4]⁵⁻-Konzentration gefunden wird – vgl. Abb. 12.2.

Da das experimentell verwendete K₅Fluo4-Salz produktionsbedingt mit Ca²⁺-Ionen verunreinigt war, wurde zu der entsprechenden Ausgangslösung gerade so viel EGTA⁴⁻ (Ethylenglykoltetraacetat, $c = 0,5 \text{ mol/m}^3$, $V = 0,5 \text{ ml}$ der Lösung auf $V = 4 \text{ ml}$ Fluo4-Lösung) gegeben, dass die Ca²⁺-Verunreinigungen abgefangen wurden. Dazu ist auf Grund des sich einstellenden Gleichgewichts eine im Vergleich zu der Calcium(II)-Verunreinigung in der Ausgangslösung höhere Konzentration EGTA einzusetzen – vgl. auch [Patton et al. 2004]. Der pH-Wert wurde bei der EGTA-Zugabe ständig kontrolliert, um $pH = 8,2$ aufrechtzuerhalten.

EGTA wurde als Chelatbildner eingesetzt, weil es gegenüber Fluo4⁵⁻ eine höhere Affinität zu Calcium(II)-Ionen besitzt, d. h. der gebildete Chelatkomplex stabiler ist: $K_D = 2 \text{ nM}$ [Hellam und Podolsky 1969]. Die Bildungsreaktion des $[\text{CaEGTA}]^{2-}$ -Komplexes verläuft jedoch langsamer als die Bildung des $[\text{CaFluo4}]^{3-}$ -Komplexes – vgl. auch Tab. 12.2.

Tab. 12.2 Übersicht der kinetischen Daten der (reversiblen) Bildungsreaktion von $[\text{CaFluo4}]^{3-}$ und $[\text{CaEGTA}]^{2-}$

$[\text{CaFluo4}]^{3-}$	$k_{\text{hin}} \approx 1 \times 10^6 \text{ m}^3/(\text{mol s})$, $k_{\text{rück}} \approx 345 \text{ s}^{-1}$ [5, 6] $K_D = 3,45 \times 10^{-4} \text{ mol/m}^3$ [6]
$[\text{CaEGTA}]^{2-}$	$k_{\text{hin}} = (3-10) \times 10^3 \text{ m}^3/(\text{mol s})$, $k_{\text{rück}} = (0,5-1,5) \text{ s}^{-1}$ [7] $K_D \approx 2,0 \times 10^{-4} \text{ mol/m}^3$ [8]

Quellen: [5] = Eberhard und Erne 1989; [6] = www.invitrogen.com, [invitrogen detection technologies 2005]; [7] = Dargan und Parker 2003; [8] = Hellam und Podolsky 1969

Anmerkung:

Das thermodynamische Gleichgewicht einer konkurrierenden Parallelreaktion zwischen der Bildung von $[\text{CaFluo4}]^{3-}$ und $[\text{CaEGTA}]^{2-}$ liegt auf der Seite des $[\text{CaEGTA}]^{2-}$ -Komplexes. Die geringe Verweilzeit im Mikroreaktor sorgt jedoch dafür, dass hauptsächlich der $[\text{CaFluo4}]^{3-}$ -Komplex gebildet wird. $[\text{CaEGTA}]^{2-}$ kann nur bei Vorlage freier EGTA⁴⁻ neben Fluo4⁵⁻ in der Lösung auf Grund unzureichender Vermischung entstehen oder wenn das Gemisch nach Verlassen des Reaktors ausreichend Zeit zur Einstellung des thermodynamischen Gleichgewichts erhält.

Ausgehend von den Ergebnissen der numerischen Simulationen zu den irreversiblen Reaktionen zweiter Ordnung bzw. zu den Parallelreaktionen wurde sowohl für das Experiment als auch für die Simulation eine Strömung mit $Re = 186$ gewählt. Auf Grund der technischen Gegebenheiten am IUUV in Bremen wurde ein T400-Mikroreaktor verwendet. Im Unterschied zum Experiment wurden in der numerischen Simulation zunächst nur die unmittelbar an der Bildung des Farbstoffes beteiligten Spezies in den genannten Anfangskonzentrationen berücksichtigt. Ferner wurde in der Simulation die Dissoziationsreaktion vernachlässigt, weil diese gegenüber der Komplexbildung langsam ist. Ein entsprechender Vergleich der Simulationsergebnisse mit und ohne Berücksichtigung der Dissoziationsreaktion zeigt, dass ihre Vernachlässigung im vorliegenden Fall gerechtfertigt ist – vgl. Abb. 12.6. Die Gesamtreaktion wird damit in den Simulationen vereinfacht als irreversible Reaktion zweiter Ordnung aufgefasst.

Die zur Lösung der Speziesgleichungen benötigten Diffusionskoeffizienten wurden aus der Literatur übernommen – vgl. Tab. 12.1, wobei hinsichtlich der Angabe des Diffusionskoeffizienten für das Ca(II)-Ion Unsicherheiten bestehen, denen im Rahmen der hier durchgeführten Untersuchungen begegnet wurde, indem beide Diffusionskoeffizienten in separaten Rechnungen verwendet und die Ergebnisse miteinander verglichen wurden.

Das Experiment wurde bei Raumtemperatur durchgeführt. Diese Temperatur wurde auch für die numerischen Simulationen als Bezugstemperatur bei der Angabe der Dichte, Viskosität etc. angenommen.

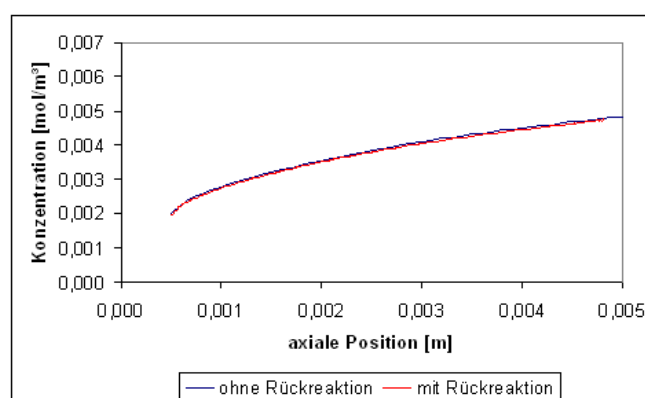


Abb. 12.6 Vergleich der Simulationen zur Bildung von $[\text{CaFluo4}]^{3-}$ mit und ohne Berücksichtigung der Rückreaktion – mittlere Konzentration des fluoreszierenden Chelatkomplexes $[\text{CaFluo4}]^{3-}$ für den Bereich hinter der Querschnittfläche, ab der auf allen weiteren Querschnitten in Hauptströmungsrichtung keine Rückströmung mehr auftritt. 2-D-Simulation, T400-Mikroreaktor, $Re = 186$.

Da aus der numerischen Simulation nur Konzentrationsfelder erhalten werden, müssen die lokalen Farbstoffkonzentrationen zunächst in Fluoreszenzintensitäten umgerechnet werden, um einen visuellen Vergleich zwischen Experiment und Simulation zu ermöglichen. Die Umrechnung erfolgt unter Verwendung des experimentell gefundenen linearen Zusammenhangs zwischen der lokalen Konzentration des Chelatkomplexes $[\text{CaFluo4}]^{3-}$ und dem resultierenden Fluoreszenzsignal – vgl. auch Abb. 12.2:

$$I = 12,2 c_{[\text{CaFluo4}]^{3-}} + 18,3 \quad (12.1)$$

Diese Kalibrierfunktion wurde experimentell ermittelt, indem zu einem konstanten Volumen mit einer konstanten Konzentration an Ca^{2+} -Ionen ($c_0 = 1 \text{ mol/m}^3$) in einer Konzentrationsreihe gleiche Volumina unterschiedlich konzentrierter Fluo4^{5-} -Lösungen gegeben wurden. In allen so erhaltenen Reaktionslösungen lag der Chelatligand als Unterschusskomponente vor, so dass mit Abschluss der Reaktion das eingesetzte Fluo4^{5-} vollständig abreagiert war. Für das so ermittelte Fluoreszenzsignal konnte direkt ein Konzentrationswert angegeben werden, denn auf Grund der Stöchiometrie der Reaktion entsprach die Konzentration des fluoreszierenden Komplexes der Anfangskonzentration des eingesetzten Fluo4^{4-} . Im Konzentrationsbereich von $c_0 = 10^{-3} \text{ mol/m}^3$ bis $c_0 = 13 \times 10^{-3} \text{ mol/m}^3$ für den Chelatliganden wurde der in Gl. (12.1) angegebene lineare Zusammenhang gefunden.

12.2 Qualitativer und quantitativer Vergleich zwischen Experiment und Simulation

Der Vergleich der unter den genannten Randbedingungen erhaltenen Konzentrationsfelder bzw. Fluoreszenz zeigt eine Übereinstimmung zwischen Experiment und numerischer Simulation – vgl. Abb. 12.7. Die Aufnahmen wurden jeweils zur gleichen axialen Position ($z = 0,01 \text{ m}$) gemacht. Diese befindet sich weit hinter der Mischzone, welche bei dem eingesetzten T400-Mikroreaktor und der verwendeten Strömungsgeschwindigkeit bei $z \approx 0,002 \text{ m}$ endet. An dieser Position liegt keine Sekundärströmung mehr vor, und die Strömung ist in eine voll entwickelte Kanalströmung übergegangen. Der Stofftransport quer zur axialen Hauptströmung findet nur noch in Form von Diffusion statt.

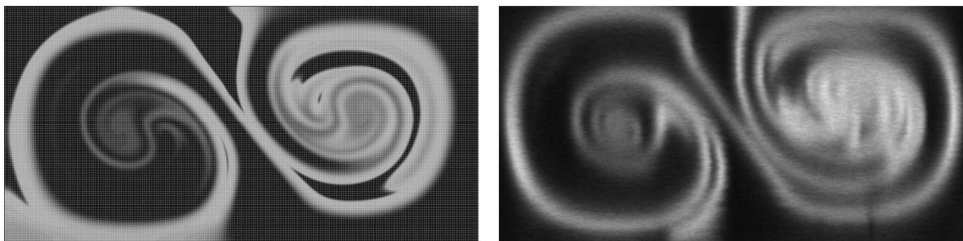


Abb. 12.7 Fluoreszenzsignal von $[\text{CaFluo4}]^{3-}$ bei $z = 0,01 \text{ m}$ in einem T400-Mikrokanal, $\text{Re} = 186$. Links das Fluoreszenzsignal, das aus der Simulation unter Verwendung des Hybridansatzes aus 3-D- und 2-D-Simulationen erhalten wird, rechts das aus dem Experiment (IUV Bremen) erhaltene Fluoreszenzsignal.

Der quantitative Vergleich querschnittsgemittelter Konzentrationen des fluoreszierenden Komplexes zeigt hingegen deutliche Abweichungen zwischen Numerik und Experiment – vgl. Abb. 12.8. Bereits zu Beginn des Mikrokanals wird für die Simulation eine deutlich höhere mittlere Konzentration des Fluoreszenzfarbstoffes erhalten. Im Vergleich dazu setzt die Reaktion im Experiment später ein und verläuft in der Anfangsphase langsamer als in der Simulation. In der Reaktionszone des Mikrokanals zeigen beide Konzentrationskurven dann ein ähnliches Anstiegsverhalten.

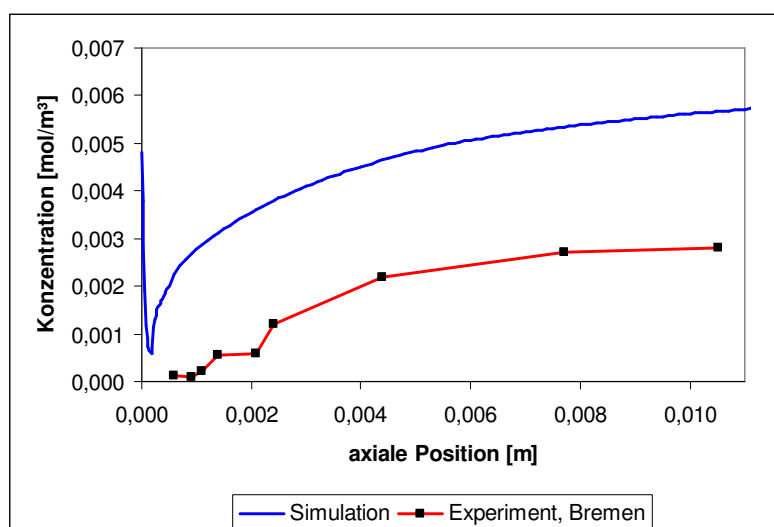


Abb. 12.8 Quantitativer Vergleich zwischen Experiment und Simulation. Die rote Kurve zeigt die mittlere Konzentration des Chelatkomplexes $[\text{CaFluo4}]^3$, wie sie aus dem Experiment erhalten wurde. Die blaue Kurve gibt die mittlere Konzentration wieder, wie sie aus der numerischen Simulation hervorgeht. T400-Mikroreaktor, $\text{Re} = 186$.

Das schnellere Ablaufen der Reaktion in der Simulation kann prinzipiell dadurch zu Stande kommen, dass entweder für die Bildungsreaktion des Komplexes bei der Simulation gegenüber dem Experiment eine zu hohe Reaktionsgeschwindigkeitskonstante gewählt wurde, oder aber die Transportlimitierung in der Simulation nicht in dem Maße berücksichtigt wurde, wie sie im Experiment real vorlag. Da die Bildungsreaktion des Komplexes sehr schnell ist und die vorangehenden Untersuchungen gezeigt haben, dass bei Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten und Strömungsgeschwindigkeiten in der gleichen Größenordnung, wie sie hier vorliegen, die Reaktion voll transportlimitiert ist, ist trotz aller Unsicherheiten bezüglich der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten davon auszugehen, dass die Transportlimitierung in der Simulation schwächer ausfiel als im Experiment und damit die Reaktion in der Simulation schneller abließ. Diese Überlegung setzt hier voraus, dass die gefundenen Abweichungen durch die Simulation verursacht werden. Der umgekehrte Ansatz wird nachfolgend betrachtet.

Ausgehend von der Annahme, dass als einzige Stofftransportvorgänge Konvektion und Fick'sche Diffusion für die Vermischung in Querrichtung verantwortlich sind, und unter Berücksichtigung der Tatsache, dass die numerischen Simulationen des nichtreaktiven Strömungsmischens in der Mischzone sowohl experimentell als auch über Benchmark-Simulationen qualitativ validiert wurden, ist der erste Ansatzpunkt für eine zu gering ausfallende Transportlimitierung in der Simulation die Wahl falscher Diffusionskoeffizienten. Sind diese zu hoch gewählt, so wird die tatsächlich vorliegende Transportlimitierung vermindert. Aus diesem Grund wurden in weiteren Simulationen die Diffusionskoeffizienten der Edukte variiert – vgl. Tab. 12.3.

Tab. 12.3 Variation der Diffusionskoeffizienten der Edukte

V1	V2	V3
$D(\text{Ca}^{2+}) = 1,6 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$	$D(\text{Ca}^{2+}) = 7,92 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$	$D(\text{Ca}^{2+}) = 7,92 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$
$D(\text{Fluo4}^{5-}) = 2,0 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$	$D(\text{Fluo4}^{5-}) = 2,0 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$	$D(\text{Fluo4}^{5-}) = 1,0 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$

In der untersuchten Reaktion ist Ca^{2+} die am schnellsten diffundierende Spezies. Das Ersetzen ihres Diffusionskoeffizienten durch einen langsameren, ebenfalls in der Literatur angegebenen Wert (vgl. Song et al. 2003 und Newman 1991) führte ebenso wie die Halbierung des Diffusionskoeffizienten des Chelatliganden (Fluo4^{5-}) lediglich für den Bereich des Mikrokanals zu einer Annäherung der beiden Konzentrationskurven, in denen der Stofftransport in Querrichtung diffusionsdominiert ist – vgl. Abb. 12.9. Dabei führte nur die Verringerung des Ca^{2+} -Diffusionskoeffizienten zu einer Annäherung der Konzentrationskurven. Die Halbierung des Diffusionskoeffizienten des Chelatliganden blieb ohne Einfluss auf den Verlauf der mittleren Produktkonzentration. Dies zeigt, dass im vorliegenden Fall die Transportlimitierung der Reaktion im Bereich der diffusionsdominierten Quervermischung maßgeblich durch die schneller diffundierende Überschusskomponente und weniger durch die langsamer diffundierende Komponente bestimmt wird.

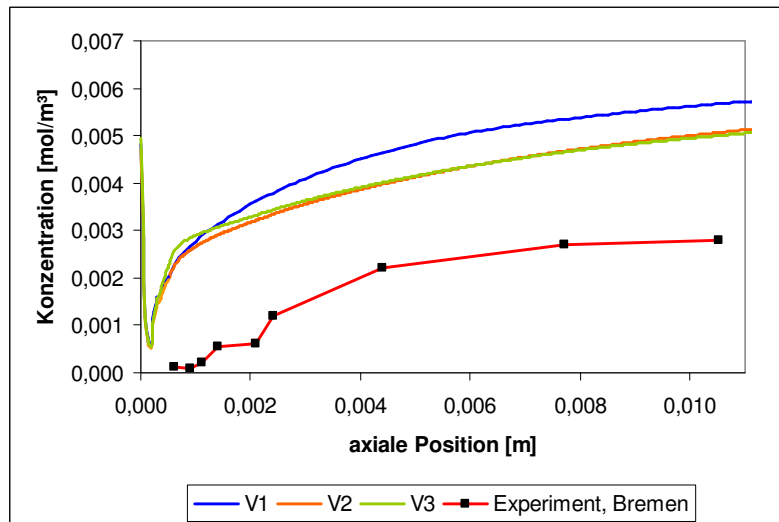


Abb. 12.9 Vergleich der Entwicklung der mittleren Produktkonzentration $[\text{CaFluo4}]^{3-}$ in Hauptströmungsrichtung zwischen Experiment und Simulation unter Variation der Diffusionskoeffizienten der Edukte.

Im Bereich der Mischzone führt die Veränderung der Diffusionskoeffizienten zu keiner Annäherung der Konzentrationskurven, denn die Konvektion dominiert hier den Stofftransport quer zur Hauptströmungsrichtung. Die Änderungen der Diffusionskoeffizienten sind somit ohne Auswirkung auf die Entwicklung der mittleren Produktkonzentration in diesem Bereich des Mikroreaktors – vgl. Abb. 12.9. Die Dominanz der Konvektion als quervermischender Stofftransportprozess im Bereich der Mischzone erklärt auch die schnelle Zunahme der mittleren Produktkonzentration in diesem Bereich.

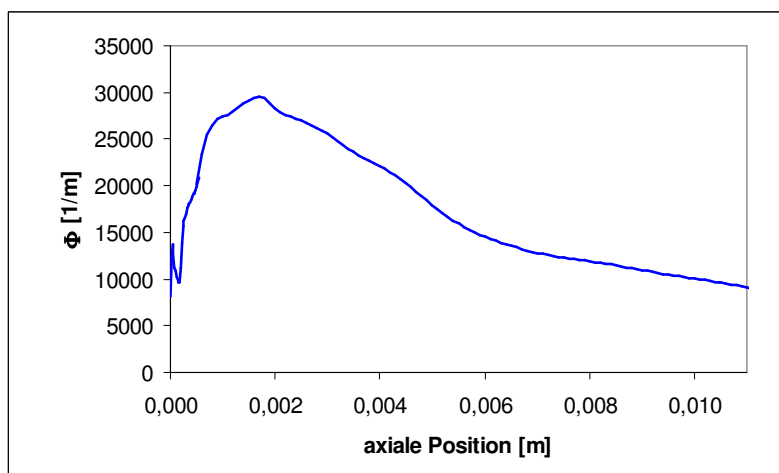


Abb. 12.10 Potential für diffusives Mischen des Edukts Fluo4^{5-} in einem T400-Mikrokanal bei $Re = 186$.

Die konvektive Quervermischung führt bei $Re > 138$ zu einer kontinuierlichen Vergrößerung der Kontaktfläche zwischen den unterschiedlich beladenen Fluidströmen. Zu erkennen ist dies an der schnellen Zunahme des Potentials für diffusives Mischen für das Edukt Fluo4^{5-} – vgl. Abb. 12.10. Neben der Zunahme der Kontaktfläche sorgt die Quervermischung für eine Verringerung der Dicke der einzelnen Fluidlamellen und verbessert somit die Bedingungen für die sich der konvektiven Vermischung anschließende diffusive Vermischung. Auf Grund der hohen Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten reagieren die Edukte unmittelbar bei ihrem Zusammentreffen an der neu geschaffenen Kontaktfläche ab, woraus letztendlich die gefundene schnelle Zunahme der Produktkonzentration resultiert.

Die Ergebnisse aus den Simulationsrechnungen zu unterschiedlichen Diffusionskoeffizienten zeigen, dass die Ursache für die gefundenen Abweichungen im Bereich der Mischzone und damit im Einflussbereich des konvektiven Mischens zu suchen ist. Transportprozesse, die auf Zeitskalen stattfinden, die größer als die des konvektiven Transports sind, beeinflussen die Entwicklung der Produktkonzentration nur unwesentlich, was insofern

von Bedeutung ist, als die Diffusion als langsamster Stofftransportprozess als der limitierende und damit den Umsatz bestimmende Transportprozess identifiziert wurde.

Ausgehend von den bei der Variation des Diffusionskoeffizienten erhaltenen Ergebnissen ist zu erwarten, dass die Berücksichtigung weiterer Transportprozesse, deren Zeitskalen über denen der konvektiven Quervermischung liegen, nicht zu einer Verringerung der gefundenen Abweichungen zwischen den Konzentrationskurven beiträgt. Die Vernachlässigung der Mehrkomponentendiffusion sowie elektromigrativer Effekte ist somit vertretbar, denn diese Prozesse nehmen erst einen Einfluss auf den Verlauf der Konzentrationskurven im Bereich der Reaktionszone, wo die Vermischung auf deutlich größeren Zeitskalen stattfindet.

In vorangehenden Arbeiten zur Strömungssimulation nicht reaktiver Farbstoffe in der Mischzone erfolgte lediglich eine qualitative Validierung, vgl. auch [Bothe et al. 2006], bei der jedoch eine Übereinstimmung zwischen Experiment und Numerik erzielt wurde. Darüber hinaus wurden von [Dreher et al. 2009] und [Soleymani et al. 2008] für den Bereich $138 < Re < 240$ die gleichen Strömungsformen unabhängig von den eigenen Arbeiten gefunden. Unter Berücksichtigung dieser Ergebnisse und der lediglich geringen Abweichungen, die im Rahmen von Benchmark-Tests zwischen den Ergebnissen gefunden wurden, die mit unterschiedlichen Simulationswerkzeugen erhalten wurden, vgl. Abb. 12.11, ist eine fehlerhafte Simulation des konvektiven Stofftransports weitestgehend auszuschließen, zumal für die reine Strömungssimulation keine zusätzlichen Modelle eingesetzt werden, sondern lediglich die Navier-Stokes-Gleichungen mit den in Kap. 4 genannten Randbedingungen gelöst werden.

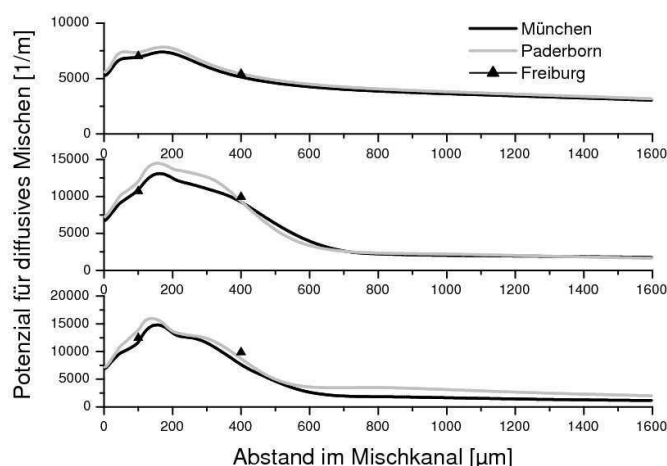


Abb. 12.11 Ergebnisse des durchgeführten Benchmark-Tests. Als mittlere Strömungsgeschwindigkeit wurden $Re = 120$ (oben), $Re = 186$ (Mitte) und $Re = 240$ (unten) untersucht. Die verwendeten Programme waren Fluent, CFD-ACE+ (Universität Freiburg) und der Forschungscode MGlet (Arbeitskreis Manhart, Technische Universität München).

Damit verbleiben auf der numerischen Seite lediglich Modellfehler bzw. die vorgenommenen Parametereinstellungen als Ursache für die gefundenen Abweichungen. Dabei haben nur solche Veränderungen der verwendeten Modelle und Parameter einen Einfluss auf den Konzentrationsverlauf, die sich so stark auf die Reaktion auswirken, dass sie einer Verlangsamung der bisher angenommenen Kinetik um mindestens zwei Größenordnungen entsprechen – vgl. dazu die Ergebnisse in Kap. 10.

Die bisher nicht erfolgte Berücksichtigung von interionischen Wechselwirkungen, die zu einer Verringerung der effektiven Ionenkonzentrationen (Aktivitäten) einer nicht mehr ideal verdünnten Lösung auf der Basis der Debye-Hückel-Theorie [Debye und Hückel 1923] führen, kann damit als Ursache für die Abweichungen ausgeschlossen werden. Die sich bei den gewählten Ausgangskonzentrationen über die Aktivitätskoeffizienten der einzelnen Spezies ergebende Reduzierung der effektiven Konzentrationen ist zu gering, als dass sie eine Verringerung der Reaktionsgeschwindigkeit um eine Größenordnung herbeiführen würde. Das Ergebnis einer entsprechenden numerischen Simulation bestätigt dies – vgl. Abb. 12.12. Es zeigt sich, dass die Verringerung der Anfangskonzentration der Überschusskomponente zur Modellierung eines durch Wechselwirkungen der Spezies untereinander von Eins abweichenden Aktivitätskoeffizienten zu keiner Veränderung in der in Strömungsrichtung erfolgenden Entwicklung der Produktkonzentration führt.

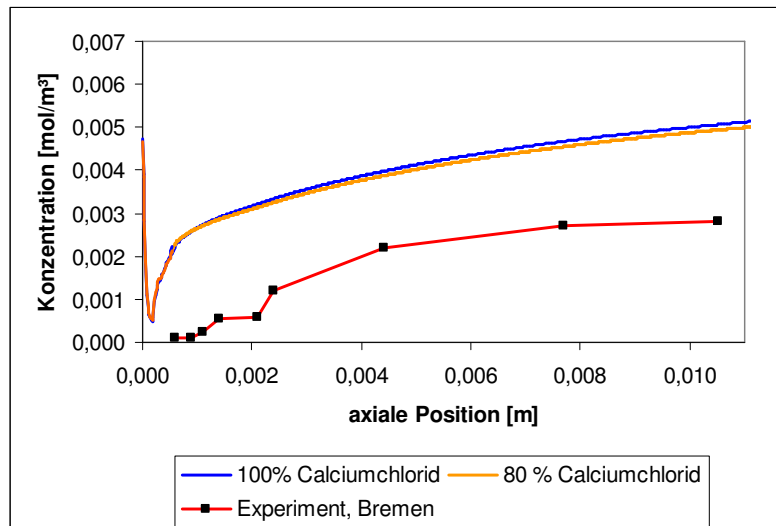


Abb. 12.12 Vergleich zwischen Experiment und Simulation. Simulationsergebnis mit 80 % $c_0(\text{CaCl}_2)$ und $D(\text{CaCl}_2) = 7,92 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ bei sonst gegenüber der ersten Konfiguration gleichen Stoff- und Kinetikparametern.

Da eine Berücksichtigung lokaler Aktivitätskoeffizienten, wie sie sich nach der Debye-Hückel-Theorie bzw. den Arbeiten von [Guggenheim 1935] und Scatchard [Scatchard 1936] ergeben, während einer Simulation nicht zu realisieren war, wurde ausgehend von den Arbeiten von [Rodil und Vera 2001] die Anfangskonzentration des Calcium-Ions um 1/5 reduziert. Der Diffusionskoeffizient von Calcium wurde zu $D(\text{Ca}^{2+}) = 7,92 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ gewählt; für den Diffusionskoeffizienten des zweiten Edukts wurde $D(\text{Fluo4}^{5-}) = 2,0 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ eingesetzt.

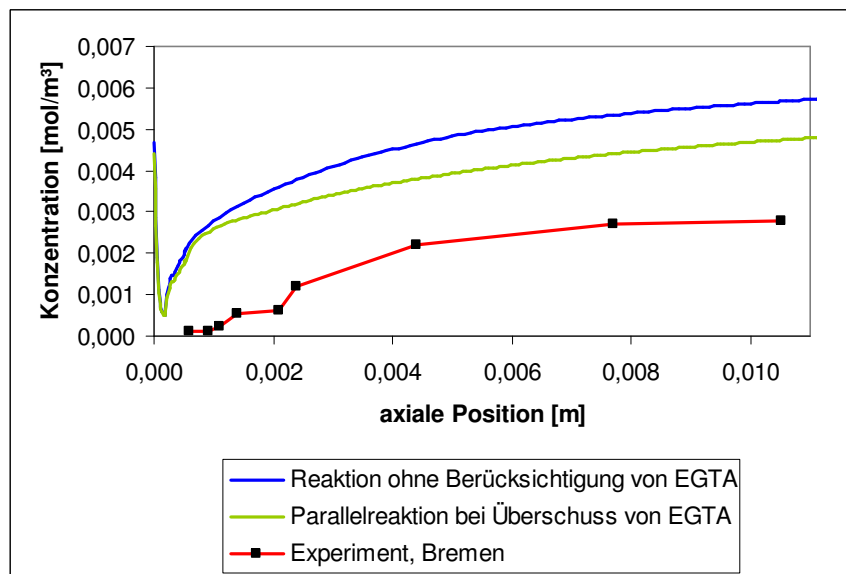


Abb. 12.13 Vergleich der Konzentrationsverläufe $[\text{CaFluo4}]^{3-}$ zwischen den experimentellen Daten aus Bremen und einer Simulation, bei der eine mögliche konkurrierende Parallelreaktion mit zwischen Fluo4^{5-} und EGTA^{4-} um Ca^{2+} berücksichtigt wurde.

Die Berücksichtigung eines Überschusses an EGTA in der Fluo4^{5-} -Ausgangslösung während einer Simulation führt die beiden Konzentrationskurven für das Produkt, wie sie aus Simulation und Experiment erhalten werden, im Bereich der Mischzone nicht zusammen. Die Bildung von $[\text{CaEGTA}]^{2-}$ ist unter den gegebenen Konzentrationswerten zu langsam, als dass sie bereits in der vorderen Hälfte der Mischzone stattfinden könnte, in der massiv neue Kontaktfläche durch die Konvektion gebildet wird. Die zur Verfügung stehende Verweilzeit der Edukte in diesem Bereich, in welchem die aus dem Experiment und den Simulationen erhaltenen Konzentrationskurven deutlich auseinander laufen, ist zu kurz. Das heißt, zu Beginn der Mischzone tritt die $[\text{CaEGTA}]^{2-}$ -Bildung nicht in Konkurrenz zur Bildung des Zielerprodukts. Es ist aus der Auftragung der Konzentrationskurven in Abb. 12.13 zu erkennen, dass, sobald die hydrodynamische Verweilzeit für die konkurrierende $[\text{CaEGTA}]^{2-}$ -Bildung ausrei-

chend ist, diese Reaktion maßgeblichen Einfluss auf die Bildung des Zielprodukts hat. Sie vermindert deren Umsatz, was sich im Abknicken der Konzentrationskurve zur x-Achse deutlich zeigt.

Tab. 12.4 Stoffdaten der Simulation unter Berücksichtigung aller Einflussfaktoren

	Diffusion	Konzentration
Ca^{2+}	$7,92 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$	$0,8 \text{ mol/m}^3$
Fluo4^{5-}	$1 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$	$0,013 \text{ mol/m}^3$
EGTA^{4-}	$3 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$	$0,063 \text{ mol/m}^3$

Die Simulation wurde mit $D(\text{Ca}^{2+}) = 7,92 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ und $D(\text{Fluo4}^{5-}) = 2,0 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ durchgeführt. Um den Einfluss eines Überschusses an EGTA bewerten zu können, wurde angenommen, dass das verwendete $\text{K}_3\text{Fluo4}$ sowie die daraus angesetzte Lösung vollständig frei von Calcium-Ionen waren. Unter dieser Annahme gelangt das eingesetzte EGTA mit seiner Anfangskonzentration in den Reaktor, womit das erhaltene Simulationsergebnis den maximal möglichen Einfluss der eingesetzten Stoffmenge an EGTA auf die Bildung von $[\text{CaFluo4}]^{3-}$ darstellt:

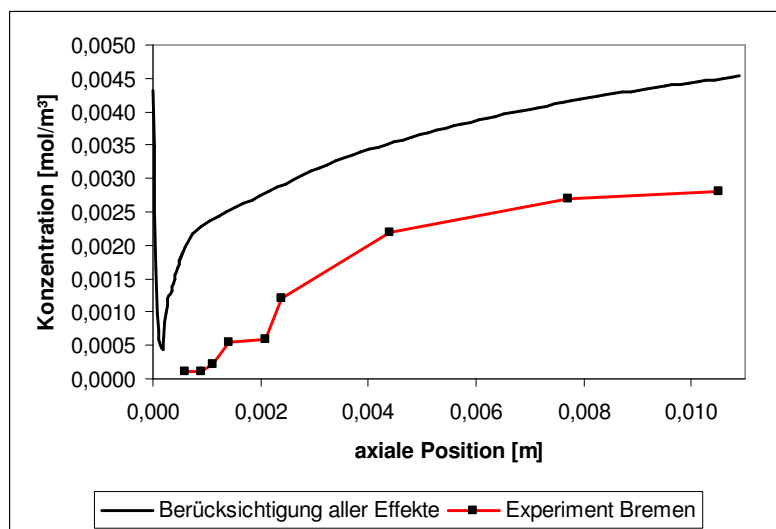


Abb. 12.14 Vergleich der Konzentrationsverläufe $[\text{CaFluo4}]^{3-}$ zwischen den experimentellen Daten aus Bremen und einer Simulation, bei der alle zuvor untersuchten, möglichen Einflüsse auf den Verlauf der aus der Simulation erhaltenen Konzentrationskurve berücksichtigt wurden – vgl. auch Tab. 12.4.

Insgesamt haben die durchgeführten Parameteranpassungen für die numerischen Untersuchungen zu einer realistischen Beschreibung des Reaktionssystems im T-Mikroreaktor keine verbesserte Übereinstimmung zwischen Simulation und Experiment herbeigeführt. Sie haben lediglich zu einer Annäherung der Konzentrationskurven im Bereich der Reaktionszone geführt, in welcher der Stofftransport in Querrichtung nur durch Diffusion stattfindet. Die eigentliche Ursache für die Abweichungen liegt aber in den Vorgängen der Mischzone begründet, so dass auch die Kombination aller hier vorgenommenen Parameteranpassungen (vgl. Tab. 12.4) in einer Simulation zu keiner verbesserten Übereinstimmung der Produktkonzentrationsentwicklung zwischen Experiment und Simulation führt.

Für diese abschließende Simulation wurde sowohl für das 3-D-Gitter, von dem das Anfangskonzentrationsfeld für die Simulation mit dem axialen Evolutionsmodell gewonnen wurde, als auch für die Simulation mit dem axialen Evolutionsmodell selbst ein Gitter verwendet, das noch einmal gegenüber den zuvor verwendeten Gittern verfeinert wurde. Die kleinste Gitterzellenweite betrug damit $h_{\min} = 0,3125 \mu\text{m}$; dies ist gleichzeitig die Gitterzellenweite des uniformen 2-D-Rechengitters.

Die aus dieser Simulation erhaltene Konzentrationskurve für den Farbstoff zeigt trotz gleichzeitiger Berücksichtigung aller bisher untersuchten Einflussfaktoren immer noch eine deutliche Abweichung vom experimentell ermittelten Konzentrationsverlauf.

Auf Grund der durch die Parametervariation in den Simulationen nicht erzielten Übereinstimmung wird nun abschließend das Experiment selbst betrachtet.

Ein erstes Indiz für mögliche Fehler auf Seiten des Experiments liefert die ebenfalls experimentell ermittelte Konzentrationskurve von $[\text{CaFluo4}]^{3-}$, die bei $Re = 220$ unter sonst beibehaltenen Randbedingungen aufgenommen wurde – vgl. Abb. 12.15.

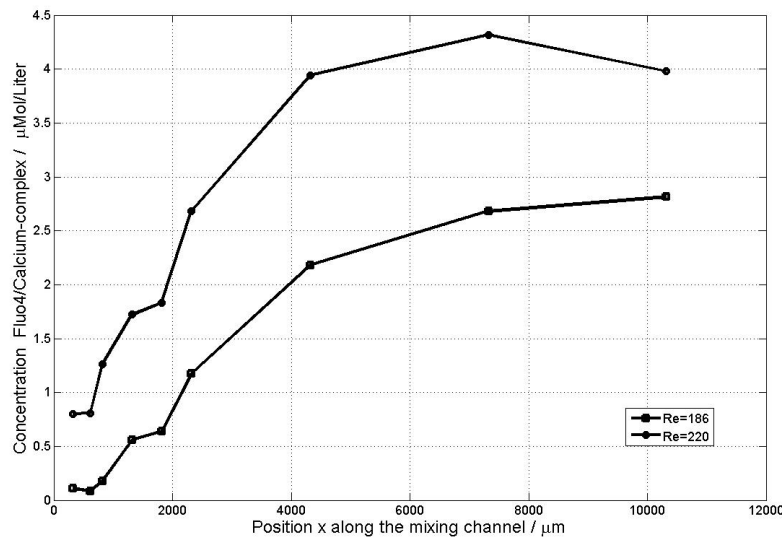


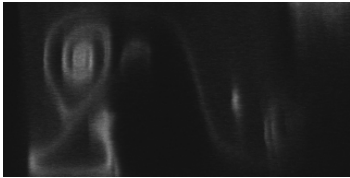
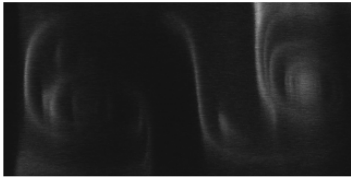
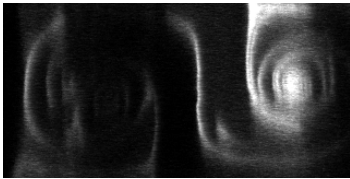
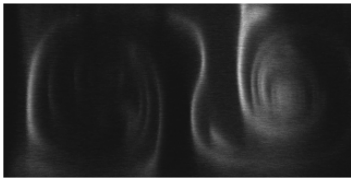
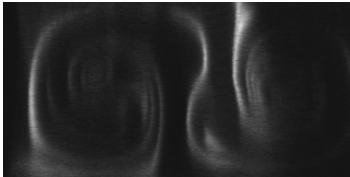
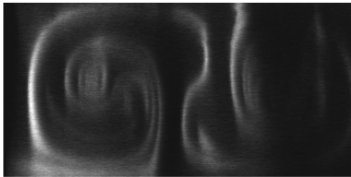
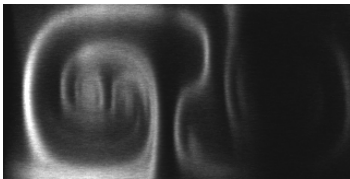
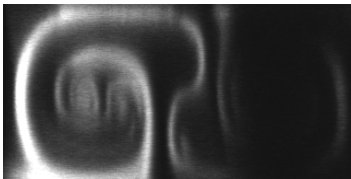
Abb. 12.15 Experimentell ermittelte Konzentrationskurven $[\text{CaFluo4}]^{3-}$ bei $Re = 186$ und $Re = 220$, bereitgestellt vom IUUV, Universität Bremen.

Bei einer Reaktion, für die eine irreversible Kinetik zweiter Ordnung auf der Basis numerischer Simulationen bestätigt wurde, kann die Konzentrationskurve des Produkts entlang des Mikrokanals nicht absinken. Dass eventuell technische Probleme bei der Aufnahme der Fluoreszenzsignale auftraten, zeigen die experimentell gewonnenen Aufnahmen der Fluoreszenzintensität, die mittels konfokaler Mikroskopie auf ausgewählten Querschnitten senkrecht zur axialen Hauptströmungsrichtung aufgenommen wurden.

Ein Vergleich der Aufnahmen zu aufeinander folgenden Querschnitten zeigt, dass zum Teil von Querschnitt zu Querschnitt auf wechselnden Kanalhälften die höchste Fluoreszenzintensität auftritt – vgl. Tab. 12.5. Dies ist auf Grund der sowohl numerisch als auch experimentell bereits festgestellten Strömungscharakteristik im Bereich $138 < Re < 240$ sowie der langsamen Diffusion des fluoreszierenden Chelatkomplexes nicht möglich. Die Aufnahmen zeigen zudem, dass trotz der teilweise sehr deutlich zu erkennenden Unterschiede in der Fluoreszenzintensität die Fluoreszenz sich an nahezu den gleichen Stellen auf aufeinander folgenden Querschnitten zeigt. D. h. ein Transport der fluoreszierenden Moleküle von einer Kanalhälfte in die andere hat zwischen den Positionen, zu denen die Aufnahmen aufgenommen wurden, nicht stattgefunden.

Insbesondere die hohe gemessene Fluoreszenz in der rechten Bildhälfte zum Querschnitt $z = 1020 \mu\text{m}$ und das auf den nachfolgenden Abbildungen zu sehende Abschatten dieses Bereiches deutet auf massive Probleme bei der Aufnahme der Fluoreszenzintensität hin. Vorangehende Simulationen und Experimente mit Spurstoffen haben nämlich gezeigt, dass die durch die Doppelwirbel gebildeten Strukturen stehen bleiben und nur durch Diffusion verschmieren, nicht aber vollständig verschwinden. Dieses Verhalten trifft auch auf die hier untersuchte irreversible Reaktion zweiter Ordnung zu. Selbst wenn bei dieser Reaktion die Rückreaktion nicht vernachlässigbar sein sollte, lassen sich die lokal wechselnden Fluoreszenzintensitäten auf den aufeinander folgenden Querschnittsaufnahmen immer noch nicht erklären.

Tab. 12.5 Aufnahmen der experimentell gemessenen Fluoreszenzintensität. Aufnahmen bereitgestellt durch das IUV, Universität Bremen. T400-Mikroreaktor, $Re = 186$.

520 μm		720 μm	
1020 μm		1520 μm	
2020 μm		2520 μm	
4520 μm		7520 μm	

Die beispielsweise in der Aufnahme von $z = 2520 \mu\text{m}$ zu erkennenden Schatten auf der rechten Seite der Aufnahme deuten darauf hin, dass zu niedrige Fluoreszenzintensitäten im Experiment gemessen wurden. Aus diesen Intensitäten wurde jedoch das Konzentrationsfeld für den jeweiligen Querschnitt berechnet, das die Grundlage für die Berechnung der mittleren Konzentration zu diesem Querschnitt bildet. Mithin sind die berechneten mittleren Konzentrationen zu niedrig.

Ein weiteres Indiz für Fehler bei der Aufnahme der Fluoreszenzintensität im Experiment zeigt ein Vergleich zwischen der erhaltenen Konzentrationskurve und einer Aufnahme des T400-Mikroreaktors bei $Re = 186$ auf einem waagerechten Schnitt auf halber Höhe des Mikrokanals. Im Experiment steigt die Konzentrationskurve erst nach ca. $600 \mu\text{m}$ in axialer Richtung signifikant an. Auf der Querschnittsaufnahme ist jedoch bereits mit dem Beginn der Mischzone ein deutlich zu erkennendes Fluoreszenzsignal zu sehen – vgl. Abb. 12.16¹.

¹ Die Aufnahme zeigt deutlich den sich bei $Re = 186$ im Kopfbereich ausbildenden Doppelwirbel. Dieser auch in den numerischen Simulationen gefundene Doppelwirbel erklärt, warum von der axialen Position $z = 0 \mu\text{m}$ an auf den untersuchten Querschnitten Produkt vorliegt.

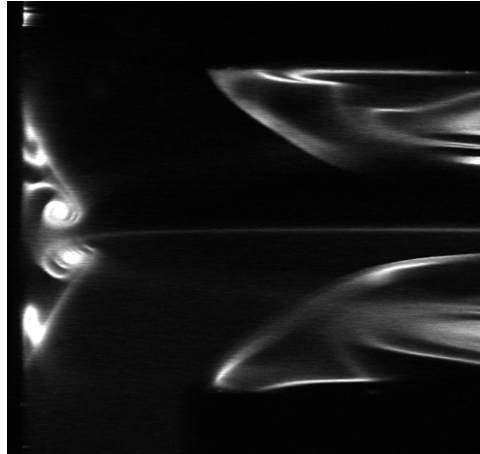


Abb. 12.16 Experiment: Fluoreszenzsignal von $[\text{CaFluo4}]^{3-}$ im Kopfbereich eines T400-Mikroreaktors bei $\text{Re} = 186$; AK Rübinger, Universität Bremen.

Im Bereich des Doppelwirbels ist die Produktkonzentration auf Grund der guten Durchmischung und der hohen Verweilzeit der Fluidelemente gegenüber dem eigentlichen Vereinigungsbereich der beiden Fluidströme deutlich erhöht. Der in Abb. 12.16 gezeigte waagerechte Schnitt durch den Mikroreaktor zeigt auch, dass im Vereinigungsbereich, d. h. zwischen der axialen Position $z \approx 50 \mu\text{m}$ und $z = 200 \mu\text{m}$, bereits Produkt vorliegt. Das Produkt zeigt sich als schwach leuchtende Linie auf halber Breite des Mikrokanals. Seine experimentell nachgewiesene Existenz erklärt, warum auf allen in der Simulation ausgewerteten Querschnitten eine strikt positive mittlere Produktkonzentration gefunden wurde.

Letztendlich ist als Ursache für die gefundene Abweichung zwischen Experiment und Simulation die technische Auswertung des Experimentes selbst zu nennen. Sie muss vor einem erneuten Vergleich zwischen Simulation und Experiment verbessert werden, so dass sie in der Lage ist, die real vorliegenden Konzentrationsfelder richtig abzubilden.

13. Zusammenfassung und Ausblick

Ziel der vorliegenden Arbeit war die computergestützte Analyse der beim reaktiven Flüssig/flüssig-Strömungsmischen in T-Mikroreaktoren auftretenden Längen- und Zeitskalen sowie ihres Zusammenspiels im Hinblick auf die Ausbeute und die Selektivität von irreversiblen Reaktionen zweiter Ordnung. Die mittels numerischer Simulationen vorgenommenen Analysen wurden dabei für einzelne chemische Reaktionen sowie Parallelreaktionen in einer stationären, laminaren Strömung durchgeführt. Während der mit FLUENT ausgeführten Simulationen, bei denen die Masse-, Impuls- und Speziesbilanz gelöst wurden, wurden die Makro- bzw. die Mikrokinetik betreffende Randbedingungen variiert. Die Folgen dieser Variationen wurden bei der Auswertung der aus den Simulationen erhaltenen Speziesverteilungen über integrale wie lokale Größen und Kennzahlen quantifiziert und hinsichtlich des Zusammenspiels der am reaktiven Strömungsmischen beteiligten Teilprozesse qualifiziert.

Ausgangspunkt für die durchgeführten Parametervariationen in den Simulationen waren Ergebnisse aus den Analysen des Flüssig/flüssig-Strömungsmischens in der Mischzone von T-Mikroreaktoren. Bei der Mischzone handelt es sich um den Bereich des T-Mikroreaktors, in dem die Quervermischung im Wesentlichen durch Konvektion erfolgt. Da dieser Bereich lediglich ca. 10 % des gesamten T-Mikroreaktors ausmacht, chemische Reaktionen aber über seine volle Länge stattfinden, wurde das für die Analyse des reaktiven Strömungsmischens verwendete Bilanzgebiet in dieser Arbeit auf den gesamten Mikroreaktor ausgedehnt. Damit war es möglich, auch für die sich der Mischzone anschließende Reaktionszone das Zusammenspiel zwischen dem dann durch die Diffusion dominierten Stofftransport und den chemischen Reaktionen zu untersuchen, wobei der Gesamtprozess in diesem Bereich des Mikroreaktors weiterhin durch die zuvor erreichte konvektive Vermischung bestimmt wird.

Die Vergrößerung des Bilanzgebiets unter der gleichzeitigen Forderung einer vollständigen Auflösung aller relevanten Längenskalen machte die Entwicklung und Implementierung eines mathematischen Modells notwendig, um die benötigte Auflösung mit der zur Verfügung stehenden Rechnerkapazität zu erreichen. Das zum Einsatz gekommene Modell nutzt aus, dass sich in einem T-Mikroreaktor bald nach der Vereinigung der Einlassvolumenströme im Fall einer stationären, laminaren Strömung eine auf den Auslass gerichtete, rückströmungsfreie Strömung mit einer ihr überlagerten Sekundärströmung ausbildet. Diese Strömung erlaubt es, die örtliche Entwicklung der Spezieskonzentrationsfelder in Richtung der Hauptströmung als zeitliche Entwicklung aufzufassen: Unter geeigneten stationären Randbedingungen wird die Speziesgleichung in ihre parabolisierte Form überführt und anschließend auf einem 2-D-Rechengitter im Rahmen einer transienten Simulation unter Einhaltung der notwendigen Gitterauflösung gelöst. Die für die einzelnen Zeitschritte auf dem 2-D-Bilanzgebiet aus der Simulation erhaltenen Speziesverteilungen entsprechen dabei auf Grund der Ort-Zeit-Analogie des Modells den Speziesverteilungen auf Querschnitten im realen Mikrokanal.

Um den Einfluss verschiedener Mischzustände und das daraus resultierende Zusammenspiel der am reaktiven Mischprozess beteiligten Teilprozesse auf die Ausbeute und Selektivität chemischer Reaktionen zweiter Ordnung bewerten zu können, wurden die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten so gewählt, dass die chemischen Reaktionen schnell gegenüber allen Transportprozessen waren. Die numerische Lösung der diese Systeme beschreibenden Differentialgleichungen führt allerdings zu steifen algebraischen Gleichungssystemen, die nicht mehr ohne weiteres im Rahmen von direkten numerischen Simulationen zu lösen sind. Deshalb wurde neben dem axialen Evolutionsmodell ein weiteres bestehendes Modell erweitert und in die Lösungsroutinen integriert. Dieses Modell erlaubt die numerische Untersuchung quasi-instanter Reaktionen zweiter Ordnung für eine einzelne Reaktion sowie für ein Folgereaktionssystem.

Zur Validierung der entwickelten Modelle wurden numerische Analysen sowohl hinsichtlich der Gitterunabhängigkeit der erhaltenen Lösung als auch hinsichtlich der Güte der Übertragung der Simulationen von einem 3-D-Rechengitter auf das 2-D-Rechengitter vorgenommen. Dabei konnte die prinzipielle Anwendbarkeit beider Modelle unter den gewählten Randbedingungen gezeigt werden. Der die Validierung abschließende Vergleich der numerisch berechneten Speziesverteilungen, wie sie aus dem Hybridansatz erhalten werden, mit den entsprechenden experimentellen Ergebnissen zeigte eine qualitative Übereinstimmung von Simulation und Experiment im Fall der schnellen Bildungsreaktion eines Chelatkomplexes. Die bei dem quantitativen Vergleich der jeweils erhaltenen Speziesverteilungen festgestellten Abweichungen können sowohl auf die Vereinfachungen in den für die numerische Simulation verwendeten Modellen als auch auf Unsicherheiten bei den Experimenten zurückgeführt werden. Prinzipiell zeigte sich jedoch bei allen vor dem Hintergrund einer Validierung durchgeführten Analysen, dass die eingesetzten Modelle in der Lage sind, die makrokinetischen wie mikrokinetischen Effekte einer Parametervariation auf das reaktive Strömungsmischen irreversibler Reaktionen zweiter Ordnung richtig abzubilden.

Die mit den genannten Modellen durchgeführten numerischen Untersuchungen irreversibler Reaktionssysteme zweiter Ordnung zeigen, dass bei hohen Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten der Umsatz im Mikroreaktor vollständig durch die Transportprozesse bestimmt wird. Dabei ist zwar die Diffusion auf Grund des verwendeten Lösungsmittels Wasser der langsamste Transportprozess, der jedoch maßgeblich durch die erzielte konvektive Vermischung bestimmt wird. So zeigte sich, dass durch eine Verkleinerung des Mikroreaktors bzw. eine Erhöhung der Strömungsgeschwindigkeit der Umsatz schneller Reaktionen erhöht werden kann. Da jedoch keine der hier untersuchten Strömungsgeschwindigkeiten zu einer homogenen Vermischung der Edukte führt, spielt in allen Fällen die Diffusion als bis auf die molekulare Ebene hinunter vermischender Transportprozess hinsichtlich des erzielbaren Umsatzes und der Selektivität von Parallelreaktionssystemen eine entscheidende Rolle. So wurde während der durchgeführten Untersuchungen festgestellt, dass die Verkürzung der Verweilzeit durch eine Erhöhung der Strömungsgeschwindigkeit zu einer Verschlechterung des Umsatzes führen kann, weil durch die Verweilzeitverkürzung die Zeit verringert wird, die dem System zum diffusiven Ausgleich konvektiv erzeugter Konzentrationsgradienten zur Verfügung steht. Chemischen Reaktionen, deren Umsatz im Fall einer vollständigen Transportlimitierung allein durch die Geschwindigkeit der Vermischung bis auf die molekulare Ebene bestimmt wird, sind damit unmittelbar von dieser Verweilzeitverringerung betroffen. Die Erhöhung der Reynoldszahl erweist sich jedoch nicht nur bezüglich der Zielsetzung eines gesteigerten Umsatzes als sinnvoll, sondern sie führt bei einer Parallelreaktion insgesamt zu höheren Selektivitäten. Im Rahmen der durchgeführten numerischen Untersuchungen wurde jedoch auch beobachtet, dass die höchsten Selektivitäten unabhängig von der Strömungsgeschwindigkeit im Anfangsbereich des Mikrokanals vorliegen. Das festgestellte Absinken der Selektivität in Richtung des Auslasses konnte letztendlich bezüglich der untersuchten Strömungsformen auf eine nicht vollständige konvektive Vermischung im Bereich der Mischzone zurückgeführt werden. Dabei konnte in diesem Zusammenhang bereits in der Mischzone auch ein deutlicher Einfluss der Diffusivitäten der einzelnen Spezies auf die Selektivität beobachtet werden. So zeigte eine Variation der Diffusionskoeffizienten der beiden um ein und dasselbe Edukt konkurrierenden Edukte eines Parallelreaktionssystems, dass mit einer Reduzierung der Diffusionszeit der unerwünschten, aber langsameren Reaktion die Selektivität insgesamt sinkt.

Weitere Untersuchungen zum reaktiven Strömungsmischen irreversibler Reaktionen zweiter Ordnung zeigten ferner, dass eine deutliche Erhöhung des Umsatzes der Schlüsselkomponente bei einer hohen Reynoldszahl auch bereits dadurch erzielt werden kann, dass die Anfangskonzentration dieser Schlüsselkomponente gegenüber den Reaktionspartnern reduziert wird. Darüber hinaus wurde durch die numerischen Simulationen das Ergebnis erhalten, dass die Verkleinerung der Reaktorabmessungen hinsichtlich einer Steigerung der Raumzeitausbeute einer irreversiblen Reaktion zweiter Ordnung besonders effektiv ist, denn durch die Verkleinerung der Reaktorabmessungen wird bei einer linearen Zunahme der zur Verwirklichung eines bestimmten Strömungszustandes benötigten Leistung eine quadratische Zunahme der Raumzeitausbeute erzielt.

Aus weiteren Parametervariationen im Rahmen der numerischen Simulationen des reaktiven Strömungsmischens eines Parallelreaktionssystems wurde das Ergebnis erhalten, dass trotz einer vollständigen Transportlimitierung der miteinander konkurrierenden chemischen Reaktionen auch das Verhältnis der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten weithin großen Einfluss auf die Selektivität der Parallelreaktion hat. Je schneller die unerwünschte Nebenreaktion gegenüber der erwünschten und schneller ablaufenden Zielreaktion ist, desto schlechter fällt die Selektivität aus.

Die für die segregiert in den Mikrokanal eintretenden Reaktionslösungen im Rahmen der Parametervariationen gefundenen Abhängigkeiten wurden ebenfalls bei den Analysen des Verhaltens einer konsekutiven Parallelreaktion in einem von einer voll entwickelten, laminaren Strömung durchströmten Rohrreaktor erhalten, in dem die Edukte von Beginn an homogen vermischt vorlagen. Lediglich der Einfluss einer Diffusionskonstantenvariation konnte nicht beobachtet werden.

Insgesamt zeigen die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Simulationen, dass in T-Mikroreaktoren Umsatz und Selektivität irreversibler, schneller Reaktionen maßgeblich von den Transportprozessen auf allen Längenskalen abhängen. Die Auswirkungen der konvektiven Vermischung segregiert vorliegender Systeme auf die Homogenisierung auf molekularer Ebene durch Diffusion sowie die chemische Reaktion sind dabei so komplex, dass für die hier untersuchten schnellen und damit transportlimitierten Reaktionen eine Beschreibung des gesamten Reaktionssystems auf der Basis einfacher Modelle idealisierter Reaktoren nicht möglich ist.

Der Schwerpunkt zukünftiger Arbeiten auf dem Gebiet numerischer Simulationen des reaktiven Strömungsmischens in Mikroreaktoren wird zum einen auf der Entwicklung und Implementierung weiterer mathematischer Modelle liegen, mit denen das Flüssig/flüssig-Strömungsmischen mit chemischer Reaktion auch in komplexen Reaktoren und für komplexe Strömungsformen untersucht werden kann. Der im Rahmen dieser Arbeit entwickelte Hybridansatz als Kombination direkter numerischer Simulation auf einem 3-D-Rechengitter und der numerischen Lösung parabolisierter Speziesgleichungen ist ausschließlich auf rohr- und kanalartige, gerade Reaktoren anwendbar, die stationär und laminar durchflossen werden. Die Analyse des reaktiven Strömungsmischens in diesen Reaktoren hat jedoch gezeigt, dass eine einfache Umlenkung der Strömung nicht ausreicht, um die

Edukte einer schnellen chemischen Reaktion vollständig und mit hoher Selektivität umzusetzen. Wie bereits in computergestützten Analysen des nichtreaktiven Strömungsmischens in Zickzack-Mischern festgestellt wurde, führt eine wiederholte Umlenkung der Strömung dazu, dass Sekundärströmungen quer zur Hauptströmungsrichtung wiederholt angefacht werden und damit letztendlich die konvektive Vermischung verbessert wird. Ziel künftiger Arbeiten wird es daher sein, unter Auflösung aller relevanten Längenskalen numerische Simulationen des reaktiven Flüssig/flüssig-Strömungsmischens in solchen Reaktoren mit einer komplexen Geometrie durchzuführen.

Während in dieser Arbeit fast ausschließlich irreversible Reaktionen untersucht wurden, sind in zukünftigen Arbeiten auch die wesentlich häufiger in der Praxis vorkommenden reversiblen Reaktionssysteme zu untersuchen, wenngleich diese hinsichtlich des Einflusses verschiedener Systemparameter auf Umsatz und Selektivität schwerer zu interpretieren sind. Die Ausdehnung der numerischen Simulationen auf andere Reaktionssysteme, bei denen beispielsweise die miteinander reagierenden Spezies nicht ideal verdünnt vorliegen, erfordert zudem eine Erweiterung der bestehenden Modelle, so dass beispielsweise ionische Wechselwirkungen berücksichtigt werden.

Ein weiterer, wesentlicher Punkt zukünftiger Arbeiten wird auch die Lösung der Energiebilanz im Rahmen des Flüssig/flüssig-Strömungsmischens reaktiver Systeme sein. Neben der viskosen Erwärmung, die in Systemen mit geringer Wärmekapazität und hoher Viskosität des Lösungsmittels bzw. der Hauptphase zu berücksichtigen sein wird, führt insbesondere die Reaktionswärme zu inhomogenen Temperaturfeldern. Lokale Temperaturveränderungen haben ihrerseits nicht nur Einfluss auf die Geschwindigkeit, mit der die chemischen Reaktionen ablaufen, sondern sie wirken auch auf das Strömungsverhalten des Fluids und den diffusiven Stofftransport zurück.

Literaturverzeichnis

Abel, E., Stadler, F., 1926. *Revision der Kinetik der HJO_3 -HJ-Reaktion*. Zeitschrift für Physikalische Chemie 122: 49-80

Agre, C., Dinga, G., Pflaum, R., 1956. *Reactions of Acids with Diamines*. The Journal of Organic Chemistry 21: 561-564.

Anderson, D. A., Tannehill, J. C., Pletcher, R. H., 1984. *Computational Fluid Mechanics and Heat Transfer*. Series in Computational Methods in Mechanics and Thermal Sciences, Hemisphere Publishing Corporation, Washington, New York, London.

Aoki, N., Hasebe, S., Mae, K., 2004. *Mixing in microreactors: effectiveness of lamination segments as a form of feed on product distribution for multiple reactions*. Chemical Engineering Journal 101: 323-331.

Aris, R., 1956. *On the Dispersion of a Solute in a Fluid Flowing through a Tube*. Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical. 235: 67-77.

Atkins, P. W., 2001. *Physikalische Chemie*. Dritte, korrigierte Auflage. Wiley-VCH Verlag, Weinheim.

Baerns, M., Hofmann, H., Renken, A., 1999. *Chemische Reaktionstechnik*. Lehrbuch der Technischen Chemie. 3., durchgesehene Auflage, Band 1. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.

Baldyga, J., Bourne, J. R., Hearn, S. J., 1997. *Interaction between chemical reactions and mixing on various scales*. Chemical Engineering Science 52: 457-466.

Baldyga, J., Bourne, J. R., 1999. *Turbulent mixing and chemical reactions*. John Wiley & Sons Ltd, Chichester.

Bardow, A., Göke, V., Koß, H. J., Marquardt, W., 2006. *Ternary Diffusivities by Model-Based Analysis of Raman Spectroscopy Measurements*. AIChE Journal 52: 4004-4015.

Baroud, C. N., Okkels, F., Ménétrier, L., Tabeling, P., 2003. *Reaction-diffusion dynamics: Confrontation between theory and experiment in a microfluidic reactor*. Physical Review E 67, 060104 (R).

Bayer, T., Jenck, J., Matlosz, M., 2004. *IMPULSE – Ein neuartiger Ansatz für die Prozessentwicklung*. Chemie Ingenieur Technik 76: 528-533.

Bazylak, A., Sinton, D., Djilali, N., 2005. *Improved fuel utilization in microfluidic fuel cells: A computational study*. Journal of Power Sources 143: 57-66.

Bird, R. B., Stewart, W. E., Lightfoot, E. N., 2002. *Transport Phenomena*. John Wiley & Sons Inc. New York.

Bothe, D., Stemich, C., Warnecke, H.-J., 2004. *Theoretische und experimentelle Untersuchungen der Mischvorgänge in T-förmigen Mikroreaktoren – Teil 1: Numerische Simulation und Beurteilung des Strömungsmischens*. Chemie Ingenieur Technik 76: 1480-1484.

Bothe, D., Stemich, C., Warnecke, H.-J., 2006. *Fluid mixing in a T-shaped micro-mixer*. Chemical Engineering Science 61: 2950 – 2958.

Bothe, D., Warnecke, H.-J., 2007. *Berechnung und Beurteilung strömungsbasierter komplex-laminarer Mischprozesse*. Chemie Ingenieur Technik 79: 1001-1014.

Bothe, D., Stemich, C., Warnecke, H.-J., 2008. *Computation of scales and quality of mixing in a T-shaped microreactor*. Computers and Chemical Engineering 32: 108-114.

Bothe, D., 2010. *Evaluating the Quality of a Mixture: Degree of Homogeneity and Scale of Segregation*. In: Micro and Macro Mixing, Analysis, Simulation and Numerical Calculation. H. Bockhorn, D. Mewes, W. Peukert, H.-J. Warnecke. Springer-Verlag Berlin Heidelberg.

Bourne, J. R., Rys, P., Suter, K., 1977. *Mixing effects in the bromination of resorcin*. Chemical Engineering Science 32: 711-716.

Bourne, J. R., 2003. *Mixing and the Selectivity of Chemical Reactions*. Organic Process Research & Development 7: 471-508.

Bourne, J. R., 2008. *Comments on the iodide/iodate method for characterising micromixing*. Chemical Engineering Journal 140: 638-641.

Cerbelli, S., Garofalo, F., Giona, M., 2008. *Steady-state performance of an infinitely fast reaction in a three-dimensional open Stokes flow*. Chemical Engineering Science 63: 4396-4411.

Chella, R., Ottino, J. M., 1984. *Conversion and selectivity modifications due to mixing in unpremixed reactors*. Chemical Engineering Science 39: 551-567.

Dahmen, W., Reusken, A., 2008. *Numerik für Ingenieure und Naturwissenschaftler*. Springer Verlag Berlin Heidelberg.

Danckwerts, P. V., 1952. *The definition and measurement of some characteristics of mixtures*. Applied Scientific Research, Section A, Vol. 3: 279-296.

Danckwerts, P. V., 1958. *The effect of incomplete mixing on homogenous reactions*. Chemical Engineering Science 8: 93-102.

Dargan, S. L., Parker, I., 2003. *Buffer kinetics shape the spatiotemporal patterns of IP₃-evoked Ca²⁺ signals*. The Journal of Physiology 553: 775-788.

David, R., Lintz, H.-G., Villermux, J., 1984. *Untersuchung der Durchmischung in kontinuierlich betriebenen Reaktoren mit Hilfe von chemischen Reaktionen*. Chemie Ingenieur Technik 56: 104-110.

Debye, P., Hückel, E., 1923. *Zur Theorie der Elektrolyte. I. Gefrierpunkterniedrigung und verwandte Erscheinungen*. (engl. Titel: On the Theory of Electrolytes. I. Freezing Point Depression and Related Phenomena). Physikalische Zeitschrift 24: 185-206.

Delsman, E.R., de Croon, M. H. J. M., Elzinga, G. D., Cobden, P. D., Kramer, G. J., Schouten, J. C., 2005. *The Influence of Differences Between Microchannels on Microreactor Performance*. Chemical Engineering & Technology 28: 367-375.

de Mas N, Günther A, Kraus T, Schmidt MA, Jensen KF, 2005. *Scaled-Out Multilayer Gas-Liquid Microreactor with Integrated Velocimetry Sensors*. Industrial & Engineering Chemical Research 44: 8997-9013.

Di Miceli Raimondi, N., Prat, L., Gourdon, C., Cognet, P., 2008. *Direct numerical simulations of mass transfer in square microchannels for liquid-liquid slug flows*. Chemical Engineering Science 63: 5522-5530.

Dreher, S., Kockmann, N., Woias, P., 2009. *Characterization of Laminar Transient Flow Regimes and Mixing in T-shaped Micromixers*. Heat Transfer Engineering 30: 91-100.

Dushman, S., 1904. *The rate of the reaction between Iodic and hydriodic acids*. Journal of Physical Chemistry 8: 453-482.

Eberhard, M., Erne, P., 1989. *Kinetics of calcium binding to fluo-3 determined by stopped-flow fluorescence*. Biochemical and Biophysical Research Communications 163: 309-314.

- Ehrfeld, W., Golbig, K., Hessel, V., Löwe, H., Richter, T., 1999. *Characterization of Mixing in Micromixers by a Test Reaction: Single Mixing Units and Mixer Arrays*. Industrial and Engineering Chemistry Research, 38, 1075-1082.
- Engler, M., Kockmann, N., Kiefer, T., Woias, P., 2004. *Numerical and experimental investigations on liquid mixing in static micromixers*. Chemical Engineering Journal 101: 315-322.
- Evonik Industries, 2008. *elements22*. Evonik Science Newsletter. Evonik Degussa GmbH, Düsseldorf.
- Ferziger, J. H., Perić, M., 2008. *Numerische Strömungsmechanik*. Springer Verlag, Berlin Heidelberg
- FLUENT 6.3 UDF Manual*. Fluent Inc. 2006, Lebanon.
- FLUENT 6.3 User's Guide*. Fluent Inc. 2006, Lebanon.
- Fournier, M.-C., Falk, L., Villiermaux, J., 1996. *A new parallel competing reaction system for assessing micromixing efficiency – experimental approach*. Chemical Engineering Science 51: 5053-5064.
- Gee, K. R., Brown, K. A., Chen, W.-N. U, Bishop-Stewart, J., Gray, D., Johnson, I., 2000. *Chemical and physiological characterization of fluo-4 Ca^{2+} -indicator dyes*. Cell Calcium 27: 97-106.
- Ghidersa, B. E., Wörner, M., Cacuci, D. G., 2004. *Exploring the flow of immiscible fluids in a shape vertical mini-channel by direct numerical simulations*. Chemical Engineering Journal 101: 285-294.
- Gobby, D., Angeli, P., Gavriilidis, A., 2001. *Mixing characteristics of T-type microfluidic mixers*. Journal of Micromechanics and Microengineering 11: 126-132.
- Gödde, M., Liebner, C., Hieronymus, H., 2009. *Sicherheit in der Mikroreaktionstechnik*. Chemie Ingenieur Technik 81: 73-78.
- Groppi, G., Tronconi, E., 2005. *Honeycomb supports with high thermal conductivity for gas/solid chemical processes*. Catalysis Today 105: 297-304.
- Guggenheim, E. A., 1935. *The Specific Thermodynamic Properties of Aqueous Solutions of Strong Electrolytes*. Philosophical Magazine, Ser. 7: 588-643.
- Guichardon, P., Falk, L., Villiermaux, J., 1997. *Extension of a chemical method for the study of micromixing process in viscous media*. Chemical Engineering Science 52: 4649-4658.
- Guichardon, P., Falk, L., 2000. *Characterisation of micromixing efficiency by the iodide-iodate reaction system. Part I: experimental procedure*. Chemical Engineering Science 55: 4233-4243.
- Guo, Z. Y., Li, Z. X., 2003. *Size effects on microscale single-phase flow and heat transfer*. International Journal of Heat and Mass Transfer 46: 149-159.
- Hague, D. N., 1969. *Experimental Methods for the Study of Fast Reactions*. In: Chemical Kinetics, Vol. 1 The practice of Kinetics. Edited by C. H. Bamford und C. F. H. Tipper. Elsevier Publishing Company.
- Halder, R., Lawal, A., Damavarapu, R., 2007. *Nitration of toluene in a microreactor*. Catalysis Today 125: 74-80.
- Hardt, S., 2007. *Micoreactors – Modeling and Simulations*. Ullmann's Modeling and Simulation, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.
- Hardt, S., Baier, T., 2007. *Mean-Field Model for Heat Transfer in Multichannel Microreactors*. A.I.Ch.E. Journal 53: 1006-1016.
- Hassell, D. G., Zimmerman, W. B., 2006. *Investigation of the convective motion through a staggered herringbone micromixer at low Reynolds number flow*. Chemical Engineering Science 61: 2977-2985.

Hecht, K. J., Kölbl, A., Kraut, M., Schubert, K., 2008. *Micromixer Characterization with Competitive-Consecutive Bromination of 1,3,5-Trimethoxybenzene*. Chemical Engineering & Technology 31: 1176-1181.

Hellam, D. C., Podolsky, R. J., 1969. *Force measurements in skinned muscle fibres*. The Journal of Physiology 200: 807-819.

Hessel, V., Hardt, S., Löwe, H., 2004. *Chemical Micro Process Engineering*. Fundamentals, Modeling and Reactions. Wiley-VCH GmbH & Co. KGaA, Weinheim.

Hessel, V., Löwe, H., Schönfeld, F., 2005. *Micromixers – a review on passive and active mixing principles*. Chemical Engineering Science 60: 2479- 2501.

Hessel, V., Löwe, H., 2005. *Organic Synthesis with Microstructured Reactors*. Chemical Engineering & Technology 28: 267-284.

Hessel, V., Knobloch, C., Löwe, H., 2008. *Review on Patents in Microreactor and Micro Process Engineering*. Recent Patents on Chemical Engineering 1: 1-16.

Hessel, V., Löb, P., Löwe, H., 2009. *Industrial Microreactor Process Development up to Production*. In: Micro Process Engineering, Vol. 3: System, Process and Plant Engineering. Edited by V. Hessel, A. Renken, J. C. Schouten und J.-I. Yoshida. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.

Hessel, V., Renken, A., Schouten, J. C., Yoshida, J. (Hrsg.), 2009. *Micro Process Engineering*. A Comprehensive Handbook. Volume 1-3. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.

Hoffmann, M., Schlüter, M., Rübiger, N., 2006. *Experimental investigations of liquid-liquid mixing in T-shaped micro-mixers using μ -LIF and μ -PIV*. Chemical Engineering Science 61: 2968-2976.

Hoffmann, M., Schlüter, M., Rübiger, N., 2007. *Untersuchung der Mischvorgänge in Mikroreaktoren durch Anwendung von Micro-LIF und Micro-PIV*. Chemie Ingenieur Technik 79: 1067-1075.

invitrogen detection technologies, 2005. Product information. *Long-Wavelength Calcium Indicators*. Molecular Probes™.

Jacobson, A. R., Makris, A. N., Sayre, L. M., 1987. *Monoacylation of symmetrical diamines*. The Journal of Organic Chemistry 52: 2592-2594.

Kaminski, R., Lauk, U., Skrabal, P., Zollinger, H., 1983. *Mechanism of Azo Coupling Reactions XXXIII. pH-dependence and micromixing effects on the product distribution of couplings with 6-amino-4-hydroxy-2-naphthalenesulfonic acid. Evidence for N-coupling of a naphthylamine derivative*. Helvetica Chimica Acta 66: 2002-2017.

Kashid, M. N., Agar, D. W., Turek, S., 2007. *CFD modelling of mass transfer with and without chemical reaction in the liquid-liquid slug flow microreactor*. Chemical Engineering Science 62: 5102-5109.

Kashid, M. N., Platte, F., Agar, D. W., Turek, S., 2007. *Computational modelling of slug flow in a capillary microreactor*. Journal of Computational and Applied Mathematics 203: 487-497.

Kastner, J., 2006. *Mixing and Reactive Precipitation in Microchannels*. Diplomarbeit, Institut für Mikrosystemtechnik, Universität Freiburg.

Kawaguchi, T., Miyata, H., Ataka, K., Mae, K., Yoshida, J., 2005. *Room-Temperature Swern Oxidations by Using a Microscale Flow System*. Angewandte Chemie International Edition 44: 2413-2416.

Kiwi-Minster, L., Renken, A., 2005. *Microstructured reactors for catalytical reactions*. Catalysis Today 110: 2-14.

Kockmann, N. (Hrsg.), 2006. *Micro Process Engineering*. Fundamentals, Devices, Fabrication and Applications. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.

- Kockmann, N., Kiefer, T., Engler, M., Woias, P., 2006. *Convective mixing and chemical reactions in micro-channels with high flow rates*. Sensors and Actuators B 117: 495-508.
- Kolb, G., Hessel, V., Cominos, V., Hofmann, C., Löwe, H., Nikolaidis, G., Zapf, R., Ziogas, A., Delsman, E. R., de Croon, M. H. J. M., Schouten, J. C., de la Iglesia, O., Mallada, R., Santamaria, J., 2007. *Selective oxidations in micro-structured catalytic reactors – For gas-phase reactions and specifically for fuel processing for fuel cells*. Catalysis Today 120: 2-20.
- Kölbl, A., Kraut, M., Schubert, K., 2008. *The Iodide Iodate Method to Characterize Microstructured Mixing Devices*. AIChE Journal 54: 639-645.
- Kriesten, E., Voda, M. A., Bardow, A., Göke, V., Casanova, R., Blümich, B., Koß, H. J., Marquardt, W., 2009. *Direct determination of the concentration dependence of diffusivities using combined model-based Raman and NMR experiments*. Fluid Phase Equilibria 277: 96-106.
- Lee, P.-S., Garimella, S. V., Liu, D., 2005. *Investigations of heat transfer in rectangular microchannels*. International Journal of Heat and Mass Transfer 48: 1688-1704.
- Li, C., Chen, T., 2005. *Simulation and optimization of chaotic micromixer using lattice Boltzmann method*. Sensors and Actuators B 106: 871-877.
- Liebhafsky, H. A., Roe, G. M., 1979. *The Detailed Mechanism of the Dushman Reaction Explored by Computer*. International Journal of Chemical Kinetics, Vol. XI: 693-703.
- Linjie, Z., Kwabena, A. N., Hyun, K. S., 2005. *Investigation of mixing mechanisms and energy balance in reactive extrusion using three-dimensional numerical simulation method*. International Journal of Heat and Mass Transfer 48: 3411-3422.
- MacInnes, J. M., Chen, Z., Allen, R. W. K., 2005. *Investigations of alternating-flow mixing in microchannels*. Chemical Engineering Science 60: 3453-3467.
- Mills, P. L., Quiram, D. J., Ryley, J. F., 2007. *Microreactor technology and process miniaturization for catalytic reactions – A perspective on recent developments and emerging technologies*. Chemical Engineering Science 62: 6992-7010.
- Minta, A., Kao, J. P. Y., Tsien, R. Y., 1989. *Fluorescent Indicators for Cytosolic Calcium Based on Rhodamine and Fluorescein Chromophores*. The Journal of Biological Chemistry 264: 8171-8178.
- Mohr, W. D., Saxton, R. L., Jepson, C. H., 1957. *Mixing in Laminar-Flow Systems*. Industrial & Engineering Chemistry 49: 1855-1856.
- Muralidhar, K., Biswas, G., 1996. *Advanced Engineering Fluid Mechanics*. Narosa Publishing House, London.
- Naraghi, M., 1997. *T-jump study of calcium binding kinetics of calcium chelators*. Cell Calcium 22: 255-268.
- Newman, J. S., 1991. *Electrochemical Systems*. Second Edition. Prentice-Hall. Inc., Upper Saddle River.
- Nguyen, N.-T., Wu, Z., 2005. *Micromixers – a review*. Journal of Micromechanics and Microengineering 15: R1-R16.
- Noll, B., 1993. *Numerische Strömungsmechanik*. Grundlagen. SpringerVerlag Berlin Heidelberg.
- Oertel, H., Laurien, E., 2003. *Numerische Strömungsmechanik*. Friedrich Vieweg & Sohn Verlagsgesellschaft, Braunschweig/Wiesbaden.
- Ottino, J. M., 1994. *Mixing and chemical reactions: a tutorial*. Chemical Engineering Science 49: 4005-4027.

- Panić, S., Loebbecke, S., Tuercke, T., Antes, J., Bošković, D., 2004. *Experimental approaches to a better understanding of mixing performance of microfluidic devices*. Chemical Engineering Journal 101: 409-419.
- Paschedag, A. R., 2004. *CFD in der Verfahrenstechnik*. Allgemeine Grundlagen und mehrphasige Anwendungen. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.
- Patankar, S. V., 1980. *Numerical heat transfer and fluid flow*. Hemisphere Publishing Corp., Washington DC.
- Patton, C., Thompson, S., Epel, D., 2004. *Some precautions in using chelators to buffer metals in biological solutions*. Cell Calcium 35: 427-431.
- Pennemann, H., Hessel, V., Löwe, H., 2004. *Chemical microprocess technology – from laboratory-scale to production*. Chemical Engineering Science 59: 4789-4794.
- Pfeifer, P., Bohn, L., Görke, O., Haas-Santo, K., Schubert, K., 2005. *Microstructured Components for Hydrogen Production from Various Hydrocarbons*. Chemical Engineering & Technology 28: 474-476.
- Pohl, P., 2001. *Membrannahe Konzentrationspolarisation als Indikator für den osmotisch getriebenen Volumenfluss*. Habilitationsschrift, Medizinische Fakultät der Martin-Luther-Universität Halle Wittenberg.
- Quian, D., Lawal, A., 2006. *Numerical study on gas and liquid slug for Taylor flow in a T-junction micro-channel*. Chemical Engineering Science 61: 7609-7625.
- Raw, M. J., 1995. *A coupled algebraic multigrid method for the 3D Navier-Stokes equations*. In: Hackbusch W, Wittum G, Fast Solvers for Flow Problems, Notes on Numerical Fluid Mechanics, 49, 204-215. Friedrich Vieweg & Sohn Verlagsgesellschaft, Braunschweig.
- Rebrov, E. V., Ismagilov, I. Z., Ekapture, R. P., de Croon, M. H. J. M., Schouten, J. C., 2007. *Header Design for Flow Equilization in Microstructured Reactors*. A.I.Ch.E. Journal 53: 28-38.
- Renken, A., Hessel, V., Löb, P., Miszczuk, R., Uerdingen, M., Kiwi-Minsker, L., 2007. *Ionic liquid synthesis in a microstructured reactor for process intensification*. Chemical Engineering and Processing 46: 840-845.
- Ridd, J.H., 1971. *Mechanism of aromatic nitration*. Accounts of Chemical Research 4: 248-253.
- Roberge, D.M., Bieler, N., Mathier, M., Eyholzer, M., Zimmermann, B., Barthe, P., Guermeur, C., Lobet, O., Moreno, M., Woehl, P., 2008. *Development of an Industrial Multi-Injection Microreactor for Fast and Exothermic Reactions – Part II*. Chemical Engineering & Technology 31: 1155-1161.
- Rodil, E., Vera, J. H., 2001. *Individual activity coefficients of chloride ions in aqueous solutions of MgCl₂, CaCl₂ and BaCl₂ at 298.2 K*. Fluid Phase Equilibria 187-188: 15-27.
- Roessler, A., Rys, P., 2001. *Selektivität mischungsmaskierter Reaktionen. Wenn die Rührgeschwindigkeit die Produktverteilung bestimmt*. Chemie in unserer Zeit 35: 314-323.
- Rose, H., 1959. *A suggested equation relation to the mixing of powders and its application to the study of the performance of certain types of machine*. Transactions of the Institution of Chemical Engineering 37: 47-64.
- Rossow, V. J., 2006. *Origin of Exponential Solution for Laminar Decay of Isolated Vortex*. Journal of Aircraft 3: 709-712.
- Ruge, J., Stüben, K., 1987. *Algebraic multigrid*. In: McCormick SF, Multigrid Methods, Kap.4. SIAM, Philadelphia.
- Rys, P., 1976. *Disguised chemical selectivities*. Account of Chemical Research 9: 345-351.
- Rys, P., 1977. *The Selectivity of Chemical Reactions Disguised by Diffusion. Part I: Chemical Selectivity Disguised by Mixing*. Angewandte Chemie International Edition in English 16: 807-817.

- Saber, M., Commenge, J.-M., Falk, L., 2009. *Rapid design of channel multi-scale networks with flow maldistribution*. Chemical Engineering and Processing 48: 723-733.
- Scatchard, G., 1936. *Concentrated Solutions of Strong Electrolytes*. Chemical Reviews 19: 309-327.
- Schmitz, G., 1999. *Kinetics and mechanism of the iodate-iodide reaction and other related reactions*. Physical Chemistry, Chemical Physics 1: 1909-1914.
- Schneider, M.-A., Stoessel, F., 2005. *Determination of the kinetic parameters of fast exothermal reactions using a novel microreactor-based calorimeter*. Chemical Engineering Journal 115: 73-83.
- Shah, K., Ouyang, X., Besser, R. S., 2005. *Microreaction for Microfuel Processing: Challenges and Prospects*. Chemical Engineering & Technology 28: 303-313.
- Soleymani, A., Kolehmainen, E., Turunen, I., 2008. *Numerical and experimental investigations of liquid mixing in T-type micromixers*. Chemical Engineering Journal 135S: 219-228.
- Song, H., Bringer, M. R., Tice, J. D., Gerdts, C. J., Ismagilov, R. F., 2003. *Experimental test of scaling of mixing by chaotic advection in droplets moving through microfluidic channels*. Applied Physics Letters 83: 4664-4666.
- Stemich, C., 2006. *Theoretische und numerische Untersuchung des Strömungsmischens in einem T-förmigen Mikromischer*. Dissertation, Fakultät für Naturwissenschaften, Department Chemie, Universität Paderborn, Deutschland.
- Stoutland, O., Helgen, L., Agre, C. L., 1959. *Reactions of Diamines with Isocyanates and Isothiocyanates*. The Journal Organic Chemistry 24: 818-820.
- Sullivan, S. P., Akpa, B. S., Matthews, S. M., Fischer, A. C., Gladden, L. F., Johns, M. L., 2007. *Simulation of miscible diffusive mixing in microchannels*. Sensors and Actuators B 123: 1142-1152.
- Szalai, E. S., Kukura, J., Arratia, P. E., Muzzio, F. J., 2003. *Effect of Hydrodynamics on Reactive Mixing in Laminar Flows*. AIChE Journal 49: 168-179.
- Tadepalli, S., Qian, D., Lawal, A., 2007. *Comparison of performance of microreactor and semi-batch reactor for catalytic hydrogenation of o-nitroanisole*. Catalysis Today 125: 64-73.
- Taylor, G., 1953. *Dispersion of soluble matter in solvent flowing slowly through a tube*. Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences 219: 186-203.
- Taylor, R., Krishna, R., 1993. *Multicomponent Mass Transfer*. John Wiley & Sons, Inc., New York.
- Tolgyesi, W. S., 1965. *Relative Reactivity of Toluene-Benzene in Nitronium Tetrafluoroborate Nitration: Limitation of the Competitive Method of Rate Determination in Fast Reactions*. Canadian Journal of Chemistry 43: 343-355.
- Tonomura, O., Tanaka, S., Noda, M., Kano, M., Hasebe, S., Hashimoto, T., 2004. *CFD-based optimal design of manifold in plate-fin microdevices*. Chemical Engineering Journal 101: 397-402.
- Toor, H. L., Chiang, S. H., 1959. *Diffusion-controlled Chemical Reactions*. A.I.Ch.E. Journal 5: 339-344.
- Trippa, G., Jachuck, R. J. J., 2004. *Characterization of mixing efficiency in narrow channels by using the iodate-iodide reaction system*. Second International Conference on Microchannels and Minichannels (ICMM 2004), ASME.
- Troelstra, E. J., van Lune, J., van Dierendonck, L. L., Janssen, L. P. B. M., Renken, A., 2002. *Modeling of a Buss-Kneader as a polymerization reactor for acrylates. Part I: Model validation*. Polymer Engineering and Science 42: 230-239.

- Vicum, L., Ottiger, S., Mazzotti, M., Makowski, L., Baldyga, J., 2004. *Multi-scale modeling of a reactive mixing process in a semibatch stirred tank*. Chemical Engineering Science 59: 1767-1781.
- Villiermaux, J., 1991. *Mixing effects on complex chemical reactions in a stirred reactor*. Reviews in Chemical Engineering 7: 51-108.
- Wakami, H., Yoshida, J., 2005. *Grignard Exchange Reaction Using a Microflow System: From Bench to Pilot Plant*. Organic Process Research & Development 9: 787-791.
- Watts, P., Haswell, S. J., 2005. *The Application of Microreactors for Small Scale Organic Synthesis*. Chemical Engineering & Technology 28: 290-301.
- Weinstein, H., Adler, R. J., 1967. *Micromixing effects in continuous chemical reactors*. Chemical Engineering Science 22: 65-75.
- Wiles, C., Watts, P., Haswell, S. J., Pombo-Villar, E., 2004. *Stereoselective alkylation of an Evans auxiliary derivative within a pressure driven microreactor*. Lab Chip 4: 171-173.
- Wille, C., Gabski, H.-P., Haller, T., Kim, H., Unverdorben, L., Winter, R., 2004. *Synthesis of pigments in a three-stage microreactor pilot plant – an experimental technical report*. Chemical Engineering Journal 101: 179-185.
- Wochner, M., Dingeldein, S., 2002. *Mikroreaktoren – kleine Ergänzung für große Kessel*. clartext Clariant Newsletter (Mitarbeitermagazin für Clariant in Deutschland), Nr.3: 8-12.
- Wörz, O., 2000. *Wozu Mikroreaktoren*. Chemie in unserer Zeit 34: 24-29.
- Wong, S. H., Ward, M. C. L., Wharton, C. W., 2004. *Micro T-mixer as a rapid mixing micromixer*. Sensors and Actuators B 100: 359-379.
- Yang, B., Yuschak, T., Mazanec, T., Tonkovich, A. L., Perry, S., 2008. *Multi-scale modeling of microstructured reactors for the oxidative dehydrogenation of ethane to ethylene*. Chemical Engineering Journal 135S: 147-152.
- Yoshida, J., Nagaki, A., Iwasaki, T., Suga, S., 2005. *Enhancement of Chemical Selectivity by Microreactors*. Chemical Engineering Technology 28: 259-266.
- Yube, K., Mae, K., 2005. *Efficient Oxidation of Aromatics with Peroxides under Severe Conditions Using a Microreaction System*. Chemical Engineering & Technology 28: 331-336.
- Zachmann, H. G., 1994. *Mathematik für Chemiker*. 5., erweiterte Auflage. VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim.
- Zhang, X., Stefanick, S., Villani, F. J., 2004. *Application of Microreactor Technology in Process Development*. Organic Process Research and Development 8: 455-460.
- Zwietering, T. N., 1959. *The degree of mixing in continuous flow systems*. Chemical Engineering Science 11: 1-15.

Anhang I: Herleitung des Geschwindigkeitsprofils einer voll entwickelten, laminaren Kanalströmung

Für ein inkompressibles, reales Fluid lauten die Navier-Stokes-Gleichungen

$$\rho \partial_t \mathbf{v} + \rho \mathbf{v} \cdot \nabla \mathbf{v} = \mathbf{f} - \nabla p + \eta \Delta \mathbf{v} \quad (1)$$

mit $t > 0$, $x \in G$ und $\nabla \cdot \mathbf{v} = 0$, wobei G das gesamte Bilanzvolumen darstellt:

$$G = A \times R = \{(x, y, z) : (x, y) \in A, z \in R\} \quad (2)$$

In den nachfolgenden Betrachtungen werden, wie in allen im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Simulationen, die auf das Fluid wirkenden Volumenkräfte vernachlässigt.

Die voll entwickelte, laminare Kanalströmung ist dadurch gekennzeichnet, dass ihr Geschwindigkeitsfeld nur eine Komponente für die Hauptströmungsrichtung aufweist. Die Hauptströmungsrichtung sei in dem hier verwendeten kartesischen Koordinatensystem die z -Richtung: $\mathbf{v} = (0, 0, w(x, y))$. Die x - und die y -Koordinate sind dann Koordinaten auf einer Querschnittsfläche senkrecht zur Hauptströmungsrichtung. Für eine stationäre Strömung eines Newtonschen Fluids mit der Haftbedingung an festen Wänden liefert eine komponentenweise Betrachtung der Navier-Stokes-Gleichungen:

$$0 = \frac{\partial p}{\partial x}, \quad (3)$$

$$0 = \frac{\partial p}{\partial y}, \quad (4)$$

$$w \frac{\partial w}{\partial z} = -\frac{1}{\rho} \frac{\partial p}{\partial z} + \nu \Delta w. \quad (5)$$

Dabei sei w die Strömung in Richtung z . Der Druck ist in der voll entwickelten, laminaren Kanalströmung auf jeder Ebene senkrecht zur Hauptströmungsrichtung konstant, so dass $p = p(t, z)$ bzw. für den stationären Fall $p = p(z)$ gilt. Aus der Kontinuumsgleichung für ein inkompressibles Fluid folgt ferner

$$\frac{\partial w}{\partial z} = 0. \quad (6)$$

Damit ist die Geschwindigkeit der voll entwickelten, laminaren Kanalströmung nur noch eine Funktion der Ortskoordinaten x und y . Als einzige der drei Gleichungen (Gl. (3) bis Gl. (5)) verbleibt

$$0 = -\frac{1}{\rho} \frac{\partial p}{\partial z} + \nu \Delta w. \quad (7)$$

Für einen gegebenen Druckabfall ($\Delta p = p_{\text{Einlass}} - p_{\text{Auslass}}$) in Hauptströmungsrichtung über einen Mikrokanal mit der Länge d_3 kann dann

$$\frac{\partial p}{\partial z} = -\frac{\Delta p}{d_3} = \text{const} \quad (8)$$

geschrieben werden. Mit diesem Ausdruck und der Haftbedingung an festen Wänden als Randbedingung ergibt sich das zu lösende Gleichungssystem:

$$\Delta w = 1 \quad \forall (x, y) \in A \quad (9)$$

und

$$w = 0 \quad \forall (x, y) \in \partial A \quad (10)$$

mit A als Querschnittsfläche senkrecht zur Hauptströmungsrichtung, wobei sich A bezüglich der x -Achse von $x = 0$ bis $x = d_1$ und bezüglich der y -Achse von $y = 0$ bis $y = d_2$ erstreckt. Δw beschreibt die Krümmung des Geschwindigkeitsprofils $w(x, y)$.

Durch die Formulierung eines Eigenwertproblems erfolgt die Lösung dieses Gleichungssystems. Dazu sind die Gleichungen

$$-\Delta w = \lambda w \quad \forall (x, y) \in A \quad (11)$$

und

$$w = 0 \quad \forall (x, y) \in A \quad (12)$$

zu lösen. Es liegt somit eine homogene Differentialgleichung zweiter Ordnung vor, die nur dann Lösungen besitzt, welche die vorgegebenen Randbedingungen erfüllen, wenn der freie Parameter bestimmte Werte annimmt. Diese Werte sind die Eigenwerte und die zugehörigen Lösungen der Differentialgleichung sind die Eigenfunktionen der Lösung. Die Eigenwerte bilden dabei einen Satz von diskreten Werten; die zugehörigen Eigenfunktionen sind paarweise orthogonal zueinander und spannen den gesamten Funktionenraum auf [Zachmann 1994]. Das aus den Eigenfunktionen gebildete orthonormierte Funktionensystem ist vollständig. Damit kann die vorgegebene Funktion nach den Eigenfunktionen entwickelt werden, wodurch sich eine Reihendarstellung ergibt, die für das vorliegende Eigenwertproblem durch folgenden Ausdruck gegeben ist:

$$-\Delta w = \sum_{k=1}^{\infty} a_k (-\Delta w_k) = \sum_{k=1}^{\infty} a_k \lambda_k w_k = g. \quad (13)$$

Da die durch die x - und y -Achse aufgespannte Fläche A als Querschnittsfläche des Mikrokanals eine rechteckige Geometrie aufweist, besitzt diese Fläche ausreichend Symmetrie, so dass die Lösung der Eigenwertprobleme durch Separation der Variablen möglich ist:

$$w(x, y) = u(x) v(y). \quad (14)$$

Es ergibt sich somit die Gleichung

$$\frac{u''(x)}{u(x)} = \lambda - \frac{v''(y)}{v(y)} = \text{const} = \mu \quad (15)$$

und damit

$$\frac{u''(x)}{u(x)} = \mu \quad \text{und} \quad \lambda - \frac{v''(y)}{v(y)} = \mu. \quad (16)$$

Das Umstellen dieser beiden Gleichungen liefert die zwei Teilprobleme:

$$u''(x) - \mu u(x) = 0 \quad \text{für } x \in (0, d_1) \quad u(0) = u(d_1) = 0 \quad (17)$$

und

$$v''(y) - (\lambda - \mu)v(y) = 0 \quad \text{für } y \in (0, d_2) \quad v(0) = v(d_2) = 0. \quad (18)$$

Für diese beiden Teilprobleme werden die folgenden Eigenwerte und Eigenfunktionen erhalten:

$$\mu_m = -\frac{m^2 \pi^2}{d_1^2} \quad u_m(x) = \sin\left(\frac{m\pi}{d_1} x\right) \quad (19)$$

und

$$\lambda_{m,n} - \mu_m = -\frac{n^2 \pi^2}{d_2^2} \quad v_n(y) = \sin\left(\frac{n\pi}{d_2} y\right). \quad (20)$$

Damit ergeben sich die Eigenwerte zu dem Eigenwertproblem aus Gl. (11) und Gl. (12) zu

$$\lambda_{m,n} = -\frac{m^2 \pi^2}{d_1^2} - \frac{n^2 \pi^2}{d_2^2} \quad (21)$$

mit den Eigenfunktionen

$$w_{m,n}(x, y) = \sin\left(\frac{m\pi}{d_1} x\right) \sin\left(\frac{n\pi}{d_2} y\right). \quad (22)$$

Darin sind $m, n \in \mathbb{N}$. Das Einsetzen in die Reihendarstellung $w = \sum_{m,n=1}^{\infty} a_{m,n} w_{m,n}$ ergibt durch Multiplikation mit

$$w_{k,l}(x, y) = \sin\left(\frac{k\pi}{d_1} x\right) \sin\left(\frac{l\pi}{d_2} y\right) \quad (23)$$

und Integration über $[0, d_1] \times [0, d_2]$ für die Koeffizienten den Ausdruck

$$a_{k,l} = \left\{ \begin{array}{ll} \frac{16 d_1^2 d_2^2}{\pi^4 k l (k^2 d_2^2 + l^2 d_1^2)} & \text{falls } k, l \text{ ungerade sind} \\ 0 & \text{falls } k, l \text{ gerade sind} \end{array} \right\}. \quad (24)$$

Letztendlich wird damit ein analytischer Ausdruck für eine vollentwickelte, laminare Strömung in einem rechteckigen Kanalquerschnitt erhalten – vgl. dazu auch [Muralidhar und Biswas 1996]:

$$w_p(x, y) = \frac{\Delta p}{\eta d_3} \sum_{k,l \in U} \left[\frac{16 d_1^2 d_2^2}{\pi^4 k l (k^2 d_2^2 + l^2 d_1^2)} \sin\left(\frac{k\pi}{d_1} x\right) \sin\left(\frac{l\pi}{d_2} y\right) \right] \quad (25)$$

mit: $\forall (x, y) \in A$ und $\forall (k, l) \in U$; U = Menge der natürlichen, ungeraden Zahlen.

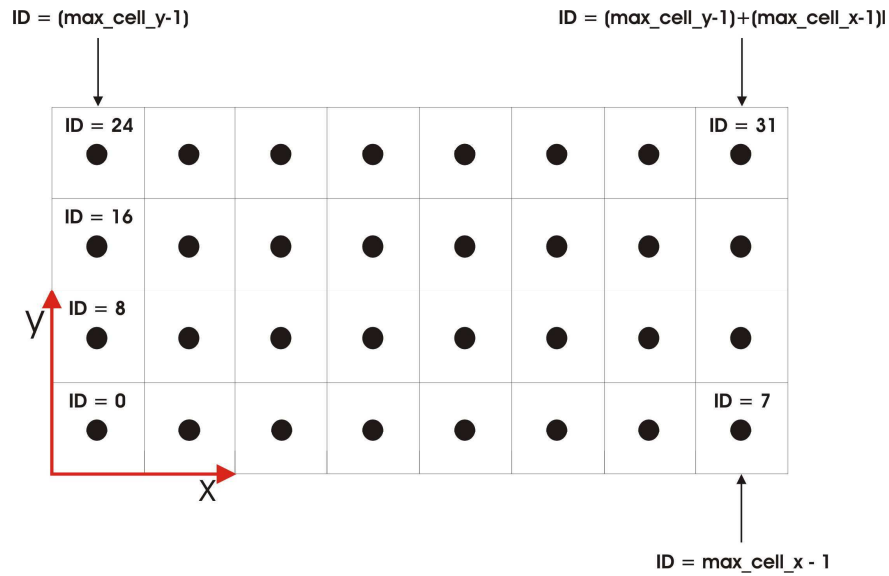
Das parabolische Profil wird dabei allein durch die Summe in Gl. (25) erzeugt. Bei bekanntem Druckverlust, welcher sich für eine gegebene Rohr-/Kanalgeometrie über die Hagen-Poiseuille-Gleichung berechnet, liefert Gl. (25) die laminare Strömungsgeschwindigkeit zu einer gegebenen Ortskoordinate auf einer Querschnittsfläche senkrecht zu Hauptströmungsrichtung.

Anhang II: Umwandlung der Rechenpunktkoordinaten in Identifikationsnummern

Die für die Anwendung des axialen Evolutionsmodells notwendige Initialisierung der Spezieskonzentrationsfelder wird mit Speziesverteilungen vorgenommen, die aus einer 3-D-Simulation von einem definierten Querschnitt senkrecht zur Hauptströmungsrichtung gewonnen werden. Da das axiale Evolutionsmodell bereits zur Simulation des reaktiven Speziestransports in der Mischzone eingesetzt wird, werden die vollen Geschwindigkeitsfelder der Strömung zur Berechnung des Geschwindigkeitsvektors in den parabolisierten Speziesgleichungen verwendet, solange diese Gleichungen für Querschnitte gelöst werden, die im Bereich der Mischzone liegen und zu denen das Geschwindigkeitsfeld nicht durch analytische Gleichungen angegeben werden kann. Die benötigten Geschwindigkeitsdaten werden dabei ebenfalls aus 3-D-Simulationen der Mischzone gewonnen.

Für eine schnelle und eindeutige Zuordnung der Daten eines 3-D-Rechengitters zu Rechenpunkten auf einem uniformen, blockstrukturierten 2-D-Rechengitter in kartesischen Koordinaten mit quadratischen Zellen hat es sich als zweckmäßig erwiesen, für jeden Rechenpunkt eine Zeile und für jeden Datentyp (z. B. eine Komponente des 3-D-Geschwindigkeitsvektors) eine Spalte in einem Datenarray zu definieren. Der direkte Zugriff auf die richtigen Daten, d. h. die richtige Zeile in dem Datenarray ist möglich, wenn die kartesischen Koordinaten auf einem Querschnitt des 3-D- bzw. 2-D-Rechengitters in eine Identifikationsnummer der entsprechenden Zelle umgerechnet werden. Die im Fall des 3-D-Rechengitters auftretende dritte Raumkoordinate, welche die axiale Position der Zelle respektive des Querschnitts, auf dem sie sich befindet, angibt, wird in eine Querschnittsnummer umgewandelt. Die Querschnittsnummer eines jeden Rechenpunkts auf einem uniformen 3-D-Rechengitter ergibt sich aus der Division seiner axialen Koordinate durch die Gitterweite, wenn zuvor zu der axialen Koordinate jeweils die halbe Gitterweite addiert wurde. Durch diese Addition wird berücksichtigt, dass die Rechenpunkte im Zentrum der Kontrollvolumen liegen.

Die Umwandlung der Koordinaten eines Rechenpunkts auf einem definierten Querschnitt in eine Zeilennummer für diese Querschnittsposition wird nachfolgend am Beispiel des 2-D-Rechengitters gezeigt. Analog werden die Koordinaten eines jeden Rechenpunkts auf einem Querschnitt senkrecht zur axialen Hauptströmungsrichtung in Zeilennummern eines Datenarrays für jeden Querschnitt des 3-D-Rechengitters umgerechnet. In beiden Fällen wird von einem uniformen Gitter ausgegangen. Die damit konstante Gitterweite ermöglicht zunächst die Berechnung der Anzahl an Zellen in jeder Raumrichtung. Der Rechenpunkt, dessen Koordinaten für beide Raumrichtungen den kleinsten Wert aufweisen, erhält die Identifikationsnummer Null. Anschließend werden alle weiteren Rechenpunkte, die dieselbe y-Koordinate wie dieser Rechenpunkt aufweisen, in die positive x-Richtung aufsteigend durchnummeriert, bis der Rechenpunkt erreicht ist, der bei gleicher y-Koordinate am weitesten in positive x-Richtung vom Ursprung entfernt liegt. Mit dem Erreichen dieses Rechenpunkts ist die Durchnummerierung aller Rechenpunkte mit der kleinsten y-Koordinate abgeschlossen, und es können die Rechenpunkte, die um eine Gitterweite in positive y-Richtung versetzt zu der ersten Zeile von Rechenpunkten liegen, aufsteigend in x-Richtung durchnummeriert werden. Dieses Verfahren wird Zeile für Zeile in y-Richtung wiederholt, wobei die Rechenpunkte, die sich in positiver y-Richtung direkt über dem Rechenpunkt mit der Identifikationsnummer Null befinden, immer Identifikationsnummern erhalten, die dem Vielfachen der maximalen Anzahl an Rechenpunkten in x-Richtung entsprechen.



Umwandlung der Rechenpunktkoordinaten eines Querschnitts in Positionsnummern. max_cell_x gibt das Maximum der Rechenpunkte in x-Richtung und max_cell_y in y-Richtung an.

Mit der beschriebenen Durchnummerierung ist eine eindeutige Identifikation eines jeden Rechenpunkts auf dem Gitter mittels einer einzigen Zahl möglich. Alle im Rahmen dieser Arbeit beschriebenen Interpolations- und Zuordnungsroutinen nutzen (in modifizierter Form) zur Datenzuordnung die gerade beschriebene Durchnummerierung der Rechenpunkte.

Anhang III: Übersicht der Einstellungen des Lösert FLUENT 6.2/6.3

Zur Durchführung der im Rahmen dieser Arbeit beschriebenen Simulationen sind neben Einstellungen über die grafische Benutzeroberfläche von FLUENT-eigene UDF mit dem Löser zu verknüpfen. Die innerhalb dieser UDF programmierten Funktionen geben z. B. Randbedingungen für die Strömung oder das Konzentrationsfeld vor. Sie werden nachfolgend einzeln aufgeführt und ihre Bedeutung kurz erläutert. Alle zur Durchführung der Simulationen benötigten UDF sind in einer Gesamt-UDF zusammengefasst. Es existiert dabei eine Gesamt-UDF für die Simulationen auf dem 3-D-Gitter sowie eine Gesamt-UDF für die 2-D-Simulationen. Beide UDF sind so gehalten, dass nur eine begrenzte Anzahl an Parametern für die Simulationen vorgegeben werden muss. Diese Parameter und ihre Bedeutung werden nachfolgend ebenfalls erläutert. Abgesehen von der Vorgabe der hier genannten Variablen braucht beim Aufsetzen einer Simulation der weitaus größte Teil des Codes nicht weiter beachtet zu werden – welche Routinen in welcher Weise durchlaufen werden, ergibt sich allein durch die Parametereinstellungen.

Einstellungen des Lösert über die grafische Benutzeroberfläche

Alle Simulationen im Rahmen dieser Arbeit wurden auf Gittern mit kubischen bzw. quadratischen Zellen durchgeführt. Beim Vernetzen des Bilanzgebiets in Gambit wurden die Ein- und Ausströmränder sowie die festen Wände definiert. Die Randbedingungen wurden beim Aufsetzen der Rechnungen über die Benutzeroberfläche von FLUENT nach Auswahl des Typs der Randbedingung entweder durch die Eingabe entsprechender Zahlenwerte oder durch das Einbinden von entsprechenden UDF an den Löser übergeben. Die weiteren Einstellungen des Lösert wurden wie folgt vorgenommen:

Tab. AIII.1 Einstellungen des Lösert für eine 3-D-Simulation

Löser	• segregierter Löser, doppelte Präzision der Variablen, (parallel) • 3-D: stationäre Lösung der Navier-Stokes-Gleichungen* und benutzerdefinierter, skalarer Transportgleichungen • Gradientenberechnung basierend auf den Werten in den Zentren eines jeden Kontrollvolumens	
	Druck: Verfahren zweiter Ordnung	
	Diskretisierungsschemata Impuls: QUICK-Verfahren Skalare: QUICK-Verfahren	
Verfahren zur Druck-Geschwindigkeitskopplung	SIMPLE	
Unterrelaxationsfaktoren**	Druck:	0,3 (Standardeinstellung)
	Dichte:	1 (Standardeinstellung)
	Körperkräfte:	1 (Standardeinstellung)
	Impuls:	0,7 (Standardeinstellung)
	Skalare:	1 – 0,3***
Residuen****	Kontinuum:	1×10^{-6}
	Geschwindigkeit:	1×10^{-6}
	Skalare:	1×10^{-6}

* Die Lösung der Navier-Stokes-Gleichungen erfolgte immer unter Vernachlässigung der Schwerkraft.

** Die Unterrelaxationsfaktoren werden von Eins ausgehend reduziert, um die Stabilität des Lösungsalgorithmus bei der iterativen Lösung gekoppelter Gleichungen zu erhöhen. Dabei liegt der Stabilisierungseffekt in einer Stärkung der Dominanz der Hauptdiagonalen der Koeffi-

zientenmatrix in dem aus der Linearisierung erhaltenen algebraischen Gleichungssystem. Die Stabilisierung wird dabei erreicht, indem die Änderungen der jeweiligen Transportgröße in den Iterationsschritten der inneren Iteration beschränkt werden.

*** Die Unterrelaxationsfaktoren für die Lösung der skalaren Transportgleichung werden herabgesetzt, wenn die Rechnung unter Standardeinstellungen nicht konvergiert. Es zeigte sich, dass Unterrelaxationen insbesondere auf adaptiv verfeinerten Gittern notwendig sind, wenn schnelle chemische Reaktionen vorliegen.

**** Eine Rechnung gilt als konvergiert, wenn das Residuum nicht weiter abfällt, die geforderte Genauigkeit der Lösung erreicht ist sowie die numerisch gefundene Lösung konstant ist. Zur Überprüfung der Konvergenz der Lösung werden deshalb neben Monitoren für die Residuen auch Monitore für charakteristische Größen des Systems gesetzt.

Tab. AIII.2 Einstellungen des Löser für eine 2-D-Simulation

Löser	• segregierter Löser, doppelte Präzision der Variablen, parallel • instationäre Lösung der skalaren Transportgleichungen • implizites Euler-Verfahren • Gradientenberechnung basiert auf den Werten zu den Zentren der Kontrollvolumen
Diskretisierungsschemata	Zeit: Verfahren erster Ordnung Skalare: QUICK-Verfahren
Unterrelaxationsfaktoren	Skalare: 1 (Standardeinstellung)
Residuen	Skalare: 1×10^{-6}

Hinsichtlich der Wahl der örtlichen Diskretisierungsschemata ist zu beachten, dass die in den Korrekturtermen des axialen Evolutionsmodells auftretenden Gradienten nach dem Zentrale-Differenzen-Verfahren und damit einem Verfahren zweiter Ordnung berechnet werden. Die Verwendung dieses Verfahrens führt zu Diskretisierungsfehlern, die nicht größer als die Fehler sind, die durch die von FLUENT verwendeten Verfahren entstehen – vgl. auch [Noll 1993] und [Ferziger und Perić 2008].

Im Gegensatz zu den Rechnungen auf einem dreidimensionalen Gitter zeigte sich bei den Rechnungen auf dem 2-D-Gitter, dass eine Unterrelaxation der Lösung nicht notwendig ist, um in jedem Zeitschritt Konvergenz zu erzielen. Vielmehr wurde festgestellt, dass unter Beibehaltung der Standardeinstellungen die Konvergenz der Lösung für jeden Zeitschritt schon nach drei bis vier Iterationen erreicht wurde.

Verwendete User-Defined Functions

Die nachfolgend aufgeführten UDF als Teil der Gesamt-UDF sind entsprechend für die Lösung der Differentialgleichungen einzubinden und gegebenenfalls manuell vor, während oder nach der Rechnung auszuführen.

Tab. AIII.3 Verwendete UDF – 3-D-Simulation

<i>vor_der_Rechnung</i>	Diese Funktion ist manuell vor dem Start der Rechnung auszuführen und gewährleistet die Speicherung des Konzentrationsfelds der initialen Speziesverteilung aller Spezies für das gesamte Rechengebiet. Die gespeicherten Werte werden benötigt, um die Kopplung der skalaren Transportgleichungen mit denen die Konzentrationsfelder berechnet werden, bei stattfindenden chemischen Reaktionen herbeizuführen.
<i>invel_neu_t</i>	Die Funktion gibt das Geschwindigkeitsfeld als Randbedingung für beide Einströmränder vor (Dirichlet-Randbedingung).
<i>inkonzlinks, inkonzrechts</i>	Diese beiden Funktionen geben das Konzentrationsfeld an beiden Einlässen vor (Dirichlet-Randbedingung).
<i>Diffusionskoeff</i>	Mit dieser Funktion wird allen Spezies der zugehörige Diffusionskoeffizient zugeordnet.

<i>Skalar_ID *</i>	In den zur jeweiligen ID des Skalars gehörenden Quelltermen wird die Stoffmengenänderung durch chemische Reaktion über das zugehörige Geschwindigkeitsgesetz der Reaktion berechnet.
<i>passiv_Pl</i>	Diese Funktion berechnet die Produktbildung im Fall einer irreversiblen, quasi-instantanen Reaktion zweiter Ordnung aus dem Nettofluss eines der beiden Edukte für jedes Kontrollvolumen.
<i>Konzsaver</i>	Die Differentialgleichungen der Spezies, die an Reaktionen mit einer Reaktionsordnung größer als Eins teilnehmen, sind über ihre Reaktionsterme (Quellterme) miteinander gekoppelt. Um diese Kopplung bei der Lösung der skalaren Transportgleichungen mit dem segregierten Löser zu berücksichtigen, werden durch die Funktion <i>Konzsaver</i> die lokalen Konzentrationswerte aller Spezies nach jeder Iteration zwischengespeichert.
<i>uniform_Datengewinnung</i>	Das für die Interpolation der Geschwindigkeitsvektoren im 2-D-Fall benötigte Geschwindigkeitsfeld der Mischzone wird durch das manuelle Ausführen dieser Funktion ausgelesen und in eine Datei geschrieben. Gleichzeitig werden durch diese Funktion die Daten zur Ermittlung des Abklingverhaltens der Sekundärströmung sowie der axialen Kanalströmung ausgelesen. Durch das Ausführen dieser Funktion werden zudem die Daten bereitgestellt, die für die Analyse des Druckabfalls in Hauptströmungsrichtung sowie zur Analyse der spezifischen, in Querrichtung dissipierten Leistung benötigt werden. Die ebenfalls durch diese Funktion zur Verfügung gestellten Daten aus der Totalvariation der einzelnen Geschwindigkeitskomponenten erlauben die Überprüfung der Gitterunabhängigkeit für die Lösung der Navier-Stokes-Gleichungen.
<i>adaptiv_Datengewinnung</i>	Durch das Ausführen dieser Funktion wird das Konzentrationsfeld ausgelesen und in eine entsprechende Datei geschrieben, mit dem die Simulationen mit dem axialen Evolutionsmodell initialisiert werden. Darüber hinaus liefert diese Funktion auch die zellbasierte Péclet-Zahl für alle Kontrollvolumen auf dem Querschnitt senkrecht zur Hauptströmungsrichtung, von dem zuvor das Konzentrationsfeld ausgelesen wurde.
<i>Post_proc</i>	Die Funktion liefert für die gesamte Mischzone zu ausgewählten Querschnitten senkrecht zur Hauptströmungsrichtung die über den Querschnitt gemittelten Spezieskonzentrationen, die Varianz der einzelnen Konzentrationsfelder sowie die jeweilige querschnittsgemittelte Totalvariation des Konzentrationsfeldes. Gleichzeitig wird durch diese Funktion der Molstrom jeder einzelnen Spezies über die Querschnittsfläche berechnet, womit die Funktion auch die Daten für eine Überprüfung der Massenerhaltung der gelösten Spezies liefert. Die für die Berechnung des Umsatzes, der Ausbeute und Selektivität benötigten Stoffmengenströme an den Einlässen werden ebenfalls durch das Ausführen dieser Funktion ermittelt und in eine Datei geschrieben.

* ID bezeichnet hierbei die Identifikationsnummer einer Spezies, für die in der jeweiligen Simulation das Konzentrationsfeld berechnet wird.

Tab. AIII.4 Verwendete UDF – 2-D-Simulation

<i>vor_der_Rechnung</i>	Durch das Ausführen dieser Funktion wird die numerische Lösung der parabolisierten Speziesgleichung initialisiert. Dazu wird das aus einer 3-D-Simulation gewonnene bzw. mittels analytischer Ausdrücke erzeugte Anfangskonzentrationsfeld eingelesen sowie das Geschwindigkeitsfeld aus den 3-D-Geschwindigkeitsdaten interpoliert.
<i>Gitteradaption</i>	Diese Funktion ist nur dann manuell auszuführen, wenn innerhalb einer Rechnung auf einem 2-D-Gitter, bei der die parabolisierte Speziesgleichung gelöst wird, die Gitterauflösung durch eine vollständige Verfeinerung des 2-D-Gitters erhöht wird. Die Funktion ist dann direkt im Anschluss an die Verfeinerung auszuführen.
<i>Zeitschritt</i>	Diese Funktion steuert die Zeitschrittweite einer instationären Simulation, wenn für die zeitliche Diskretisierung ein Verfahren erster Ordnung sowie eine adaptive Zeitschrittweitensteuerung eingestellt werden. Die Berechnung des jeweiligen Zeitschritts erfolgt dabei auf der Grundlage der in dem Gesamt-UDF als globale Variable vorgegebenen Courant-Zahl. Die Funktion selbst

wird vor jedem Zeitschritt automatisch ausgeführt, womit die Zeitschrittweite jeweils an das veränderte Geschwindigkeitsfeld angepasst wird. Der maximal mögliche Zeitschritt ist auf die Gitterweite des 2-D-Rechengitters begrenzt.

Diffusionskoeffizient

Wie im 3-D-Fall, so übergibt diese Funktion auch im 2-D-Fall die speziesspezifischen Diffusionskoeffizienten an den Löser.

Konvektionsterm

Durch diese Funktion wird das aus den 3-D-Geschwindigkeitsdaten berechnete 2-D-Geschwindigkeitsfeld der parabolisierten Speziesgleichung an den Löser übergeben. Die Funktion wird dazu nach jedem Zeitschritt, beginnend von einer erstmaligen Ausführung bei der Initialisierung der Rechnung, ausgeführt.

*Skalar_ID **

Durch diese Funktion wird der Quellterm der parabolisierten Speziesgleichung berechnet, der die beiden im axialen Evolutionsmodell zusätzlich auftretenden Korrekturterme sowie die Änderung der Spezieskonzentration durch die chemischen Reaktionen – vgl. Kap. 4 – beinhaltet. Konzentrationsänderungen durch chemische Reaktionen werden dabei auf der Basis der jeweiligen Geschwindigkeitsgesetze der Reaktion berechnet.

passiv_PI

Diese Funktion erfüllt im Prinzip die gleichen Aufgaben wie die Funktion *Skalar_ID*, allerdings ist sie an deren Stelle zu verwenden, wenn das Produkt einer quasi-instantanen Reaktion berechnet werden soll. In der aktuellen Version wird dabei die Produktbildung für eine quasi-instantane, irreversible Reaktion 2. Ordnung der Form $A + B \rightarrow P$ berechnet. Die Berechnung der Korrekturterme erfolgt bei einer quasi-instantanen Reaktion wie im Fall der Funktion *Skalar_ID*.

nach_Transport

Die Funktion wird nach jedem Zeitschritt ausgeführt, d. h. immer dann, wenn alle skalaren Transportgleichungen gelöst wurden. Durch das Ausführen dieser Funktion werden zum einen die Konzentrationsfelder aller Spezies für die Kopplung der Transportgleichungen durch stattfindende Reaktionen gespeichert, und zum anderen wird das Geschwindigkeitsfeld für den nächsten Zeitschritt berechnet und in entsprechende Speicher geschrieben, von wo aus es durch die Funktion *Konvektionsterm* an den Löser übergeben wird.

Auswertung

Diese Funktion kann zu manuell definierten Zeitabständen ausgeführt werden. Durch sie wird die Lösung der parabolisierten Speziesgleichungen ausgewertet, d. h. es werden die mittleren Konzentrationen, die Varianz und die Totalvariation der Konzentrationsfelder aller Spezies in eine Datei geschrieben. Ferner wird der Gesamtmassenstrom der gelösten Spezies über die Querschnittsfläche berechnet, um die Massenstromerhaltung überprüfen zu können. Darüber hinaus werden durch diese Funktion die Molströme aller Spezies separat ausgewertet, um die Berechnung eines (integralen) Umsatzes etc. zu ermöglichen. Letztendlich werden durch diese Funktion für alle Zellen die differentiellen Selektivitäten berechnet und in eine, für den jeweiligen Querschnitt angelegte, Datei geschrieben.

Für den Fall, dass die Querschnittsfläche, für die gerade die parabolisierten Speziesgleichungen gelöst werden, noch in der Mischzone liegt, wird das vollständige 2-D- wie 3-D-Geschwindigkeitsfeld** in eine Datei geschrieben und erlaubt somit in einer anschließenden Auswertung die Überprüfung der Güte der Geschwindigkeitsinterpolation im Vergleich mit dem von einem 3-D-Gitter gewonnenen Geschwindigkeitsfeld für den jeweiligen Querschnitt.

Fluoreszenzsignal

Im Rahmen dieses Projekts wurden vom Institut für Umweltverfahrenstechnik (Prof. Rübiger, Universität Bremen) Experimente durchgeführt, bei denen der eingesetzte Spurstoff, ein verwendeter Indikator oder das Reaktionsprodukt einer irreversiblen Reaktion zweiter Ordnung Fluoreszenz zeigten, wenn die jeweilige Verbindung durch einen Laser angeregt wurde. Für einen qualitativen Vergleich der Experimente mit den Simulationen ist es erforderlich, aus dem berechneten Konzentrationsfeld der fluoreszierenden Spezies die lokale Fluoreszenzintensität zu berechnen. Dazu werden die lokalen Konzentrationswerte der fluoreszierenden Verbindung in die Intensität des zugehörigen Fluoreszenzsignals auf der Basis der in Bremen ermittelten funktionalen Zusammenhänge zwischen Fluoreszenzintensität und Konzentration umgerechnet.

* Für ID ist hierbei die jeweilige Identifikationsnummer der betrachteten Spezies einzusetzen.

** Da die Berechnung des 2-D-Geschwindigkeitsvektors aus den zuvor durch die Interpolation erhaltenen drei Geschwindigkeitskomponenten u , v und w erfolgt, stehen diese Daten für die hier beschriebene Auswertung noch zur Verfügung und erlauben damit einen direkten Vergleich zwischen dem interpolierten Geschwindigkeitsfeld und dem an der gleichen Stelle aus der 3-D-Simulation gewonnenen Geschwindigkeitsfeld.

Parametereinstellungen User-Defined Functions

Wie bereits erwähnt, sind sowohl die UDF für die 3-D-Simulationen als auch die UDF für die 2-D-Simulationen so angelegt, dass nur ein bestimmter Satz an (globalen) Variablen für die jeweilige Simulation vorzugeben ist, wohingegen der weitaus größte Teil des Codes nicht modifiziert zu werden braucht. Durch die Initialisierung der nachfolgend näher beschriebenen Variablen ist die Verwendung der einzelnen UDF auf kubischen/quadratischen Gittern unterschiedlicher Auflösung und räumlicher Ausdehnung möglich. Die Gesamt-UDF für die 3-D-Simulationen ist ferner so ausgelegt, dass sie sowohl für Simulationen auf uniformen wie auf adaptiv verfeinerten Gittern verwendet werden kann. Bei der Programmierung der Gesamt-UDF für die Simulationen auf dem 2-D-Rechengitter wurde hingegen davon ausgegangen, dass immer ein uniformes Gitter vorliegt.

Beide Gesamt-UDF wurden für paralleles Rechnen konzipiert, so dass die einzelnen Auswertungsroutinen nicht ausgeführt werden können, wenn die Simulation auf lediglich einem Prozessor durchgeführt wird. Dahinter steht die Überlegung, dass die Auflösungsanforderungen im 3-D-Fall immer zu Gittern mit Zellzahlen führen, die auf einem Prozessor nicht mehr handhabbar sind. Im Fall der 2-D-Simulationen zeigte sich bei Vorrechnungen, dass die Simulationen wesentlich schneller laufen, wenn sie auf zwei Prozessoren statt auf einem Prozessor durchgeführt werden. Zudem werden durch die Verwendung von zwei Prozessoren die Anforderungen an den Arbeitsspeicher besser erfüllt.

Tab. AIII.5 Einstellende Parameter für die *User-Defined Functions* im Fall einer 3-D-Simulation

Kanalgeometrie	
const real d1, d2, d3	Kanalabmessungen mit $d1$ als Höhe und $d3$ als Breite des Mikrokanals sowie $d2$ als Länge der Mischzone.
const real breiteEingang, hoeheEingang	Abmessungen der Einlässe. Es wird davon ausgegangen, dass beide Einlässe eine identische Geometrie haben.
const real dkopf	Gesamtbreite des Kopfes des Mikroreaktors, d. h. Entfernung der Einlässe voneinander.
real kantenlaenge	Globale Variable für die kleinste Ausdehnung einer Gitterzelle. Es wird dabei von kubischen Rechenzellen ausgegangen. Die Variable ist als globale Variable definiert und wird in den einzelnen UDF durch eine Subroutine initialisiert.
const real likopf, rekopf	Wie in Kap. 7 beschrieben, ist die Berechnung der Produktverteilung einer instantanen Reaktion nur auf einem uniformen Gitter möglich. Die Längenangaben, die hier als globale Variable an den Löser übergeben werden, kennzeichnen den Bereich, in dem auf einem uniformen Gitter die Berechnung der Produktverteilung einer instantanen Reaktion erfolgen soll. <i>likopf</i> und <i>rekopf</i> geben dabei an, wie weit vom Ursprung in Richtung der Kanalbreite sich dafür das uniforme Gitter erstreckt. <i>depth</i> beschreibt entsprechend die Ausdehnung dieses Gitters in axialer Richtung.
const real depth	Werte einer Variablen, die kleiner sind als der Wert, mit dem diese Variable initialisiert wird, werden auf Null gesetzt. Zudem findet diese Variable immer dann Anwendung, wenn in einer <i>if</i> -Abfrage die Bedingung verlangt, dass gilt: <i>variable</i> == 0.0. In diesem Fall wird die Abfrage ersetzt durch <i>if(variable < epsilon)</i> .
const real epsilon	
globale Modellparameter	
const real uquer	Mittlere, axiale Strömungsgeschwindigkeit.
const real geschwindigkeitsfaktor_ein	Wie in Kap. 4 beschrieben, wird die voll entwickelte Kanalströmung am Einströmrand in den Mikroreaktor erhalten, indem zu-

	nächst für jeden Rechenpunkt auf dem Einlassquerschnitt eine Funktion ausgewertet wird, die das parabolische Strömungsprofil liefert. Durch die Multiplikation der lokalen Funktionswerte mit der mittleren Geschwindigkeit und die anschließende Division durch den Wert der Variable <i>geschwindigkeitsfaktor_ein</i> wird das zu der gewählten Reynolds-Zahl gehörende Geschwindigkeitsprofil am Reaktoreinlass erhalten. Die Berechnung des Werts dieser Variable erfolgt in einem Mathematica-Notebook.
const real geschwindigkeitsfaktor_kanal	Analog zu <i>geschwindigkeitsfaktor_ein</i> wird diese Variable benötigt, um das Strömungsprofil einer voll entwickelten, laminaren Kanalströmung zu einer vorgegebenen mittleren Strömungsgeschwindigkeit direkt im Mikrokanal zu berechnen.
const real re_zahl	Reynolds-Zahl am Auslass der Mischzone. Die Strömungsgeschwindigkeit ist über die beiden Variablen <i>uquer</i> und <i>geschwindigkeitsfaktor_ein</i> am Einlass so anzupassen, dass diese Reynolds-Zahl am Ausströmrand der Mischzone vorliegt.
const real courant	Bei dieser Variablen handelt es sich um die CFL-Zahl zur Beschränkung der Zeitschrittweite im Rahmen von transienten Rechnungen. In Abhängigkeit des Wertes, mit dem diese Variable initialisiert wird, der vorliegenden Strömungsgeschwindigkeit und der Abmessung der kleinsten Gitterzelle in dem verwendeten Gitter wird die Zeitschrittweite für die transiente Simulation vorgegeben. Für alle Rechnungen im Rahmen dieser Arbeit wurde $CFL = [0,7; 0,75]$ gewählt.
const real dyn_viskos const real dichte	Die beiden Variablen geben die dynamische Viskosität und die Dichte des verwendeten Lösungsmittels an.

Reaktionssystem und Stoffdaten

const int anzahl_spezies	Anzahl der Spezies, für die jeweils eine skalare Transportgleichung gelöst wird, wobei die Transportgröße die Konzentration der jeweiligen Spezies ist.
const int anzahl_edukte const int anzahl_produkte	Anzahl der Edukte bzw. Produkte. Die Summe der hier angegebenen Zahlen ist identisch mit dem Wert, mit dem die Variable <i>anzahl_spezies</i> initialisiert wurde.
const int passiv	Bei instantanen Reaktionen werden immer zwei Eduktkonzentrationen zu einem passiven Skalar zusammengefasst – vgl. Kap. 7. Die Variable <i>passiv</i> gibt an, wie viele auf diese Weise definierte Skalare existieren. Die Variable <i>anzahl_spezies</i> wie auch alle weiteren Angaben zu den Edukten bleiben von dem hier stehenden Wert unberührt. Die Stoffdaten der beiden Edukte, die zu einem passiven Skalar zusammengefasst werden, stehen in den entsprechenden Auflistungen der Stoffeigenschaften immer zuerst und folgen unmittelbar aufeinander. Das heißt die Diffusionskoeffizienten, Einlasskonzentrationen etc. der ersten beiden bzw. ersten vier usw. Spezies repräsentieren die Eigenschaften der Spezies, die zu einem bzw. mehreren passiven Skalaren zusammengefasst werden.
const real diffusionskoeffizient	In diesem Array sind die Diffusionskoeffizienten aller Spezies aufgeführt, für die eine Transportgleichung gelöst wird. Edukte, die zu einem passiven Skalar im Fall einer instantanen Reaktion zusammengefasst werden, stehen an erster Stelle, gefolgt von den weiteren Edukten. Anschließend folgen die Spezies, die als Intermediate in einem Reaktionssystem mehrerer Reaktionen auftreten, gefolgt von den Produkten.

<code>const real molmasse</code>	Das Array enthält die Molmassen aller Spezies in der zuvor beschriebenen Reihenfolge.
<code>const real startkonz</code>	In diesem Array sind die Anfangskonzentrationen aller Spezies einschließlich der Produkte für die beiden Einstömränder des T-Mikroreaktors aufgelistet, unabhängig davon, über welchen Einlass die Stoffe in den Reaktor gelangen. Die Reihenfolge, mit der die Konzentrationswerte aufgelistet werden, ist dabei analog zu der für die Definition der Stoffeigenschaften gewählt.
<code>const int spezieslinks</code>	Hinter den Namen dieser beiden Variablen verbergen sich Datenarrays, mit denen festgelegt wird, durch welchen der beiden Einlässe die einzelnen Spezies in den Mikroreaktor gelangen. Jedes Array ist dabei auf einen Einlass bezogen. Beide Arrays umfassen so viele Spalten, wie Spezies vorhanden sind. Die Positionen in den Arrays sind analog der Anordnung der Diffusionskoeffizienten in dem entsprechenden Array angeordnet. Der Eintrag einer Eins in einer Spalte bedeutet, dass die Spezies, die dieser Spaltennummer zugeordnet ist, durch diesen Einlass in den Mikroreaktor gelangt. Der Eintrag einer Null bedeutet, dass die entsprechende Spezies nicht durch diesen Einlass aufgegeben wird.
<code>const int edukt_nr</code> <code>const int produkt_nr</code>	In diesen beiden Arrays sind die Identifikationsnummern der Edukte und Produkte aufgeführt. Die Vergabe der Identifikationsnummer erfolgt dabei nach den Kriterien, mit denen die Reihenfolge der Diffusionskoeffizienten in dem entsprechenden Array festgelegt wird.
<code>const real k1, k2, ...</code>	Die Werte der Variablen k_1 bis k_n entsprechen den Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten der Reaktionen eins bis n , wobei so viele Variablen k_n zu definieren und initialisieren sind, wie Reaktionen ablaufen.
<code>const int reaktionsnr</code>	In der aktuellen Entwicklungsstufe der Gesamt-UDF sind die nachfolgend aufgelisteten Reaktionssysteme implementiert. Der Wert, mit dem die Variable <i>reaktionsnr</i> initialisiert wird, bestimmt, welches Reaktionssystem in den Quelltermen zur Berechnung der Konzentrationsänderung durch chemische Reaktion für jede Spezies verwendet wird. 0. keine chemische Reaktion 1. $A + B \rightarrow P$; Geschwindigkeitskonstante k_1 2. $A + B \rightarrow P$; Geschwindigkeitskonstante k_1 $B + P \rightarrow Q$; Geschwindigkeitskonstante k_2 3. $A + B \rightarrow P$; Geschwindigkeitskonstante k_1 $B + C \rightarrow Q$; Geschwindigkeitskonstante k_2 4. $A + B \rightarrow P$; Geschwindigkeitskonstante k_1 $P \rightarrow A + B$; Geschwindigkeitskonstante k_2 Zusätzlich zu diesen Reaktionssystemen ist noch der Fall implementiert, dass eine quasi-instantane Reaktion vorliegt. Zur Verwendung dieses Reaktionssystems in den Simulationen ist die Variable <i>reaktionsnr</i> mit Null zu initialisieren. Für die Berechnung des Produktkonzentrationsfeldes ist dann die UDF <i>passiv_P1</i> zu verwenden. Ausgehend von der vorliegenden Programmierung der Quellterme zur Berücksichtigung der chemischen Reaktion ist folgende Reihenfolge hinsichtlich der Spezies einzuhalten:

	Spezies 0: Edukt A
	Spezies 1: Edukt B
	Spezies 2: Edukt C oder Produkt P
	Spezies 3: Produkt P oder Produkt Q
	Spezies 4: Produkt Q
const int teilrktnr	Diese beiden Variablen sind immer dann mit von Null verschiedenen Werten zu initialisieren, wenn das Reaktionssystem aus mehr als einer Reaktion besteht. Die angegebenen Werte beziehen sich auf die Gesamtzahl der Teilreaktionen, an denen eine der untersuchten Spezies maximal teilnimmt.
real teilreaktion	
const int implizit	Wird diese Variable mit dem Wert Eins initialisiert, so wird der Reaktionsterm im Quellterm so behandelt, dass er von FLUENT implizit diskretisiert werden kann – vgl. auch Kap. 4/5. Wird die Variable mit Null initialisiert, so erfolgt die Diskretisierung des Quellterms explizit.
int dichtekorrekturen = 1	In der aktuellen Version des Codes ist diese Variable immer mit dem Wert Eins zu initialisieren.

Gewinnung der Basisdaten für das axiale Evolutionsmodell

const int datenspalten	Bei dem Auslesen des 3-D-Geschwindigkeitsfeldes von einem uniformen 3-D-Rechengitter nach der numerischen Lösung der Navier-Stokes-Gleichungen werden in der aktuellen Entwicklungsstufe der Gesamt-UDF für jeden Rechenpunkt insgesamt sechs Daten ausgelesen und in eine Datei geschrieben. Bei den herausgeschriebenen Daten handelt es sich um die beiden Koordinaten des entsprechenden Rechenpunkts auf der Querschnittsfläche, die Nummern mit der die Querschnittsfläche in axialer Richtung fortlaufend durchnummeriert sind, und die drei Komponenten des Geschwindigkeitsvektors.
const real startschicht_konz	Diese Variable wird mit dem Wert für die axiale Position der Querschnittsfläche in SI-Einheiten initialisiert, von der an in Richtung des Auslasses keine Rückströmung mehr festgestellt wird. Das Konzentrationsfeld zu dieser Querschnittsfläche wird ausgelesen, um damit die Simulationen mit dem axialen Evolutionsmodell zu initialisieren.

Auswertung der Simulationsrechnung

const real schichtintervall	Das Schichtintervall bezeichnet den Abstand der Querschnitte, für die nach Erreichen der Konvergenz der Lösung der Navier-Stokes-Gleichungen und der skalaren Transportgleichung die mittlere Konzentration, die Varianz des Konzentrationsfeldes etc. ausgewertet wird.
const int fluoreszenz	Für Stoffsysteme, in denen Spezies auftreten, die Photolumineszenz zeigen, sind in der aktuellen Version der Gesamt-UDF zwei Routinen implementiert, die lokale Konzentrationswerte in Photolumineszenzintensitäten umwandeln. Aktuell handelt es sich dabei zum einen um eine Routine, welche die lokalen Konzentrationswerte des pH-Indikators Fluorescein in ein Fluoreszenzintensitäten umrechnet (<i>fluoreszenz</i> = 1), und eine Routine, welche die lokale Konzentration des fluoreszierenden Chelatkomplexes

	[CaFluo4] ³⁻ in ein Fluoreszenzsignal umwandelt. Für Systeme, in denen diese Stoffe nicht auftreten, ist die Variable mit dem Wert Null zu initialisieren.
const int fluospez	Die Zahl, mit der diese Variable initialisiert wird, entspricht der Identifikationsnummer der Spezies, welche Photolumineszenz zeigt.
const real signal_schwelle	Diese Variable gibt den minimalen Konzentrationswert an, für den die Photolumineszenz noch detektierbar ist.
const real prop_linear_fluoreszenz	Für die beiden bisher untersuchten Systeme, in denen Photolumineszenz auftritt, wurde ein linearer Zusammenhang zwischen dem detektierten Signal und der Konzentration der lumineszierenden Spezies gefunden. Dieser Proportionalitätsfaktor ist hier anzugeben.
const real cnull_grauwert	Hier wird der Grauwert angegeben, der im Experiment detektiert wurde, wenn die Konzentration des fluoreszierenden Farbstoffs Null betrug.
const real konzumrech	Die Variable <i>konzumrech</i> ist der Umrechnungsfaktor zwischen der Einheit, in welcher die Konzentration der lumineszierenden Spezies in der Kalibrierkurve angegeben wird, und der entsprechenden Konzentrationsangabe in SI-Einheiten.

Anmerkung: Die Spezies sind von Null bis $n_{\text{spez}} - 1$ durchnummeriert, wobei n_{spez} die Gesamtzahl aller Spezies bezeichnet. Die Identifikationsnummer einer jeden Spezies ist identisch mit der Identifikationsnummer der einzelnen, für jede Spezies und Reaktion individuellen Quellterme. Im 3-D-Fall geben die Quellterme die Konzentrationsänderung durch chemische Reaktion an.
Alle Angaben von Stoffgrößen und Systemparametern sind in SI-Einheiten vorzunehmen.

Tab. AIII.6 Einstellende Parameter für die *User-Defined Functions* im Fall einer 2-D-Simulation

Kanalgeometrie	
const real d1, d2, d3	Kanalabmessungen mit <i>d1</i> als Höhe und <i>d3</i> als Breite des Kanals sowie <i>d2</i> als Länge der Mischzone.
const real kanallaenge	Länge des gesamten Mikrokanals.
real kantenlaenge	Die Variable <i>kantenlaenge</i> gibt die Ausdehnung einer Gitterzelle auf dem für die 2-D-Simulationen verwendeten uniformen Gitter wieder. Sie wird durch eine Subroutine initialisiert, die den entsprechenden Wert für das jeweils gewählte Gitter berechnet.
globale Modellparameter	
const real pi = M_PI	Die reelle Zahl Pi wird als Variable hier durch das entsprechende FLUENT-eigene Makro initialisiert.
const real dichte	Dichte des Lösungsmittels.
const real dyn_viskos	Dynamische Viskosität des Lösungsmittels.
const real re_zahl	Reynolds-Zahl der Strömung bezogen auf den hydraulischen Durchmesser des Kanals und die mittlere Strömungsgeschwindigkeit am Auslass der Mischzone.
const real geschwindigkeitsfaktor	Wie im 3-D-Fall wird diese Konstante zur Berechnung des Geschwindigkeitsfeldes einer voll entwickelten Kanalströmung benötigt – vgl. vorangehende Tabelle.
const real courant	CFL-Zahl, in deren Abhängigkeit die Zeitschrittweite einer transienten Rechnung bestimmt wird. Die Berechnung erfolgt dabei

analog zu dem Vorgehen bei transienten 3-D-Simulationen.

const real epsilon

Die Variable *epsilon* wird bei einer 2-D-Simulation in der gleichen Weise wie im 3-D-Fall verwendet. Darüber hinaus wird ihr Wert zu der vormals axialen Geschwindigkeitskomponente *w* hinzuaddiert, um sicherzustellen, dass diese immer strikt positiv ist. Damit wird bei Verwendung des axialen Evolutionsmodells, in dem die vormals axiale Geschwindigkeitskomponente als Divisor auftritt, eine Division durch Null sicher verhindert.

const int dichtekorrektur

In der aktuellen Version der Gesamt-UDF muss diese Variable immer mit dem Wert Eins initialisiert werden.

Reaktionssystem und Stoffdaten

const int skalar_anzahl

Anzahl der Spezies, für die jeweils die parabolisierte Speziesgleichung gelöst wird.

const int passiv

Die Variable hat hier die gleiche Bedeutung wie die entsprechende Variable im 3-D-Fall.

const real diffusionskoeffizient

Das Array enthält die Diffusionskoeffizienten aller Spezies. Die Reihenfolge der Diffusionskoeffizienten ist identisch mit der Reihenfolge während der 3-D-Simulationen.

const real molmasse

Array der Molmassen aller Spezies.

const int anzahl_edukte

Anzahl der Spezies, die als Edukte in dem gewählten Reaktionssystem auftreten.

const int anzahl_produkte

Anzahl der Spezies, die als Produkte in dem gewählten Reaktionssystem vorliegen.

const int edukt_nr

Array mit den Identifikationsnummern der Spezies, die als Edukte in dem Reaktionssystem auftreten.

const int produkt_nr

Array mit den Identifikationsnummern der Spezies, die als Produkte in dem Reaktionssystem vorliegen.

const real kl

Array, das die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten aller ablaufenden Reaktionen enthält.

const int resyst

Die Variable hat die gleiche Bedeutung und Funktion wie die Variable *reaktionsnr* im 3-D-Fall.

const int teilreaktion

Anzahl der Teilreaktionen in dem gewählten Reaktionssystem, an denen eine Spezies maximal teilnehmen kann.

const real startkonz

Startkonzentrationen, wie sie im Fall der 3-D-Simulationen an den Löser übergeben wurden. Die Angaben dienen bei Verwendung des axialen Evolutionsmodells allein der Information, wenn die 2-D-Simulation mit einem Konzentrationsfeld aus einer 3-D-Simulation initialisiert wird. Die angegebenen Werte werden dann lediglich in den Kopfzeilen der Ausgabedateien mit ausgegeben. Wird zur Initialisierung der 2-D-Simulationen ein analytisch berechnetes Konzentrationsfeld verwendet, so werden die hier angegebenen Konzentrationswerte zur Initialisierung der Simulation verwendet.

const int spezieslinks

Im Fall eines künstlich vorgegebenen Anfangskonzentrationsfelds, bei dem der Kanalquerschnitt in zwei Teilbereiche aufgeteilt wird, die unterschiedlich mit Spezieskonzentrationen belegt werden, wird durch diese beiden Arrays die Verteilung der zuvor definierten Spezies auf die einzelnen Teilbereiche vorgenommen.

const int speziesrechts

Variablen für das Einlesen der Basisdaten zur Geschwindigkeitsfeldinterpolation

const real uquer	Mittlere, axiale Strömungsgeschwindigkeit.
const int datenzeilen	Anzahl der Zeilen in den Datenarrays mit den 3-D-Geschwindigkeitsdaten zu den einzelnen Querschnitten. Die Anzahl der Zeilen in den entsprechenden Datenarrays ist dabei identisch mit der Anzahl der Rechenpunkte auf einem Querschnitt des uniformen Gitters, von dem die 3-D-Geschwindigkeitsdaten gewonnen wurden.
const int datenspalten	Anzahl der Daten des Geschwindigkeitsfeldes, die für jeden Rechenpunkt in die Datenarrays geschrieben wurden. Der Wert, mit dem diese Variable initialisiert wird, ist identisch mit dem Wert, mit dem die gleichnamige Variable im 3-D-Fall initialisiert wird.
const real zellgroesse	Ausdehnung einer Zelle auf dem uniformen Rechengitter, von dem die Geschwindigkeitsdaten gewonnen wurden.
const int numoffiles	Anzahl der Dateien, in denen die 3-D-Geschwindigkeitsdaten gespeichert sind. Die Anzahl ist identisch mit der Gesamtzahl der Querschnitte, von denen die Geschwindigkeitsdaten ausgelesen wurden.
const int start_datei_nr	Diese Variable ist mit der Schichtnummer des Querschnitts zu initialisieren, ab dem die Strömung rückströmungsfrei ist. Die Schichtnummer ergibt sich aus der Division der axialen Koordinate des Querschnitts durch die Zellgröße auf dem uniformen 3-D-Gitter, d. h. $start_datei_nr = startschicht_konz : zellgroesse$.
const real ab_exponent	Für die querschnittsgemittelte Strömungsgeschwindigkeit der Sekundärströmung liegt ab ca. der Hälfte der Mischzone ein exponentielles Abklingen vor. Der Exponent, mit dem die Geschwindigkeit exponentiell abklingt, ist der Wert, mit dem <i>ab_exponent</i> initialisiert wird.
const real ax_vel_abkling	In der aktuellen Version des Codes ist diese Variable mit Null zu initialisieren.
const real startschicht_konz	Axiale Position in SI-Einheiten des Querschnitts, ab dem die Strömung rückströmungsfrei ist.

Variablen für das Einlesen der Werte des realen Konzentrationsfeldes

real evo_kante	Zellgröße der quadratischen Gitterzellen des uniformen 2-D-Rechengitters, auf dem die parabolisierten Speziesgleichungen gelöst werden.
const int evozellen	Anzahl der Zellen des uniformen 2-D-Rechengitters.
const int evodaten	Anzahl der Daten je Rechenpunkt, die für die Initialisierung des vollständigen Konzentrationsfeldes aller Spezies zu Beginn einer Rechnung zur Verfügung stehen. Die Zahl entspricht der Summe aus der Speziesanzahl und den beiden Koordinaten eines Rechenpunktes auf dem 2-D-Gitter.

Modellsystem*

const int realmod	Wird diese Variable mit Eins initialisiert, wird das axiale Evolutionsmodell mit der Speziesverteilung einer 3-D-Rechnung initialisiert. Die Berechnung des Geschwindigkeitsvektors erfolgt auf der Basis der Geschwindigkeitsdaten einer Lösung der Navier-
-------------------	--

	Stokes-Gleichungen auf einem 3-D-Rechengitter.
const int homogen	Wird diese Variable mit Eins initialisiert, heißt dies, dass das axiale Evolutionsmodell mit einer homogenen Verteilung aller Spezies über den Querschnitt initialisiert wird.
const int flowplug	Die Initialisierung dieser Variable mit dem Wert Eins bedeutet, dass die zu Grunde liegende konvektive Strömung einer voll entwickelten Pfropfenströmung entspricht, deren Geschwindigkeitsprofil analytisch berechnet wird.
const int nur_diff	Wird diese Variable mit Eins initialisiert, bedeutet das, dass der Stofftransport lediglich durch Diffusion erfolgt.
const int second_order_scheme	In der aktuellen Fassung ist diese Variable mit Eins zu initialisieren. Dadurch wird bei der Berechnung der Produktverteilung eines passiven Skalars nach dem Modellansatz für quasi-instantane Reaktionen eine Diskretisierung zweiter Ordnung angewendet.
const int trennung	In der aktuellen Fassung des Codes ist diese Variable mit Null zu initialisieren.
const int extrapol	Diese Variable gibt das Schema an, mit der die axiale Geschwindigkeitskomponente für den Bereich approximiert wird, für den keine 3-D-Geschwindigkeitsdaten mehr zur Verfügung stehen. In der aktuellen Version ist diese Variable, sofern 3-D-Geschwindigkeitsdaten für die Mischzone zur Verfügung stehen und verwendet werden, mit Drei zu initialisieren.
const int implizit	Für alle eine Reaktion beschreibenden Quellterme wurde während der Programmierung die Ableitung der Reaktionsgeschwindigkeit nach der abhängigen Variable angegeben. Wird die Variable <i>implizit</i> mit Eins initialisiert, so wird diese Ableitung an den Löser übergeben, womit - in Abhängigkeit der internen Stabilitätsprüfung - der Quellterm implizit diskretisiert wird. Wird die Variable mit Null initialisiert, wird dem Löser der Wert Null für die Ableitung übergeben. Die Diskretisierung des Quellterms erfolgt dann explizit.

Auswertung der Simulationsrechnung

const int fluoreszenz	Die Variable hat die gleiche Bedeutung wie die gleichnamige Variable in der Gesamt-UDF für die 3-D-Simulationen.
const int fluospez	Die Variable hat die gleiche Bedeutung wie die gleichnamige Variable in der Gesamt-UDF für die 3-D-Simulationen.
const real signal_schwelle	Die Variable hat die gleiche Bedeutung wie die gleichnamige Variable in der Gesamt-UDF für die 3-D-Simulationen.
const real prop_linear_fluoreszenz	Die Variable hat die gleiche Bedeutung wie die gleichnamige Variable in der Gesamt-UDF für die 3-D-Simulationen.
const real cnull_grauwert	Die Variable hat die gleiche Bedeutung wie die gleichnamige Variable in der Gesamt-UDF für die 3-D-Simulationen.
const real konzumrech	Die Variable hat die gleiche Bedeutung wie die gleichnamige Variable in der Gesamt-UDF für die 3-D-Simulationen.

* Diese Variablen können entweder mit dem Wert Eins oder mit Null initialisiert werden.

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name	Lojewski
Vorname	Alexander
Geburtstag	17. März 1980
Geburtsort	Rheda-Wiedenbrück
Staatsangehörigkeit	deutsch

Qualifikationen

1999	Allgemeine Hochschulreife
2001 – 2005	Studium der Chemie und Chemietechnik, Universität Paderborn Abschluss: Bachelor of Science
2005 – 2006	Studium der Chemie, Universität Paderborn Abschluss: Master of Science
2006	Beginn der Promotion