



Modellierung von Mikrostrukturreaktoren

Institut für Chemische Technik

Universität Karlsruhe

Olaf Deutschmann

Universität Karlsruhe, Institut für Chemische Technik
Kaiserstraße 12, D-76131 Karlsruhe
deutschmann@ict.uni-karlsruhe.de, www.ict.uni-karlsruhe.de

Inhalt:

0. Einführung
1. Reaktorgröße und Art der Diffusionsprozesse
2. Modellierung chemischer Reaktionen (gasförmig, fest)
3. Modellierung des Massen- und Wärmetransports (Kontinuumsansatz)
 - Erhaltungsgleichungen
 - Kopplung von Chemie- und Transportvorgängen
 - Software
 - Beispiele
4. Numerische Methoden für Atomistische Simulation

Die Folien sind unter www.ict.uni-karlsruhe.de (-> Professoren -> Deutschmann -> Veröffentlichungen -> II) zu erhalten.

0.1 Modellierung von Mikrostrukturreaktoren: Besonderheiten

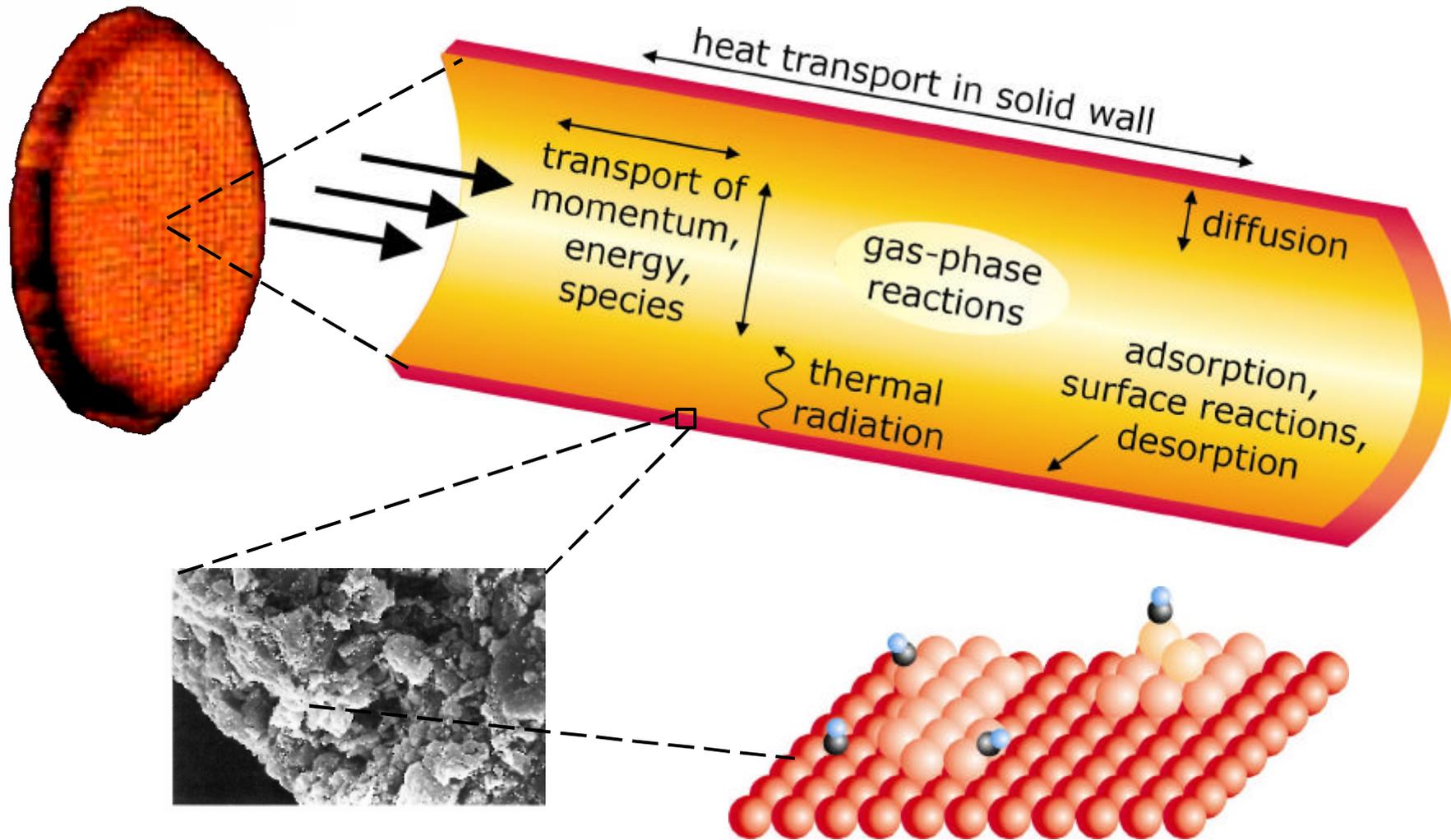
Mikrostrukturreaktoren sind

- dreidimensionale Strukturen im μm – cm – Bereich,
- in denen chemische Reaktionen stattfinden
- und die in einer festen Matrix erzeugt werden

Die **Modellierung von Mikrostrukturreaktoren** muss berücksichtigen

- komplexe Dynamik
- überwiegend laminare Strömungen
- ungewöhnliche physikalische Effekte, verglichen mit konventionellen Reaktoren, wie
 - Effekte verdünnter Gase, elektrokinetische Effekte,
 - Knudsen – Diffusion, starker Einfluss der Wand auf Strömungsprofil
- Wärmeleitung in gesamter Reaktorstruktur
- beschränkte Gültigkeit der Kontinuumsmechanik
- Auflösung sehr kleiner Strukturen
- Umsatz und Selektivität können verstärkt abhängen von
 - Anfangs- und Randbedingungen des Reaktors,
 - zeitlichen und räumlichen Fluktuationen,
 - inhomogener Verteilung von aktiven Komponenten (z. B. Katalysatormaterial)

0.2 Chemische und physikalische Prozesse in einem Mikroreaktor zur Hochtemperaturkatalyse





Modellierung von Mikrostrukturreaktoren

Institut für Chemische Technik

Universität Karlsruhe

Inhalt:

0. Einführung
- 1. Reaktorgröße und Art der Diffusionsprozesse**
2. Modellierung chemischer Reaktionen (gasförmig, fest)
3. Modellierung des Massen- und Wärmetransports (Kontinuumsansatz)
 - Erhaltungsgleichungen
 - Kopplung von Chemie- und Transportvorgängen
 - Software
 - Beispiele
4. Numerische Methoden für Atomistische Simulation

1. Reaktorgröße und Art der Diffusionsprozesse

Mittlere freie Weglänge (λ) der Moleküle kleiner/größer als offener Reaktorraum (L)

$Kn < 1$

Knudsenzahl

$Kn > 1$

$$Kn = \frac{l}{L}$$

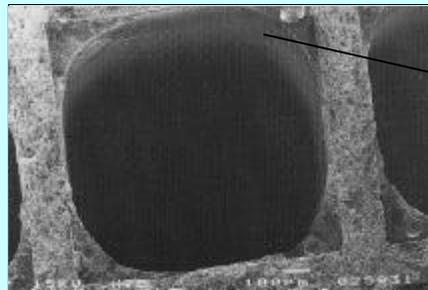
Molekulare Diffusion

$$D_i^M = \frac{1 - Y_i}{\sum_{j \neq i}^{Ng} \frac{X_j}{D_{ij}}}$$

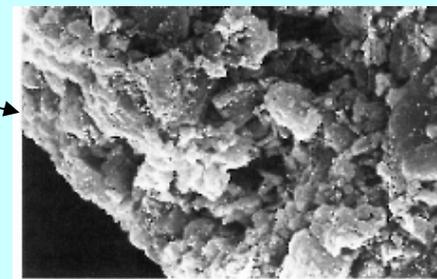
Knudsen - Diffusion

$$D_i^M = \frac{d_p}{3} \sqrt{\frac{8RT}{pM_i}}$$

Kanal eines Abgaskatalysators



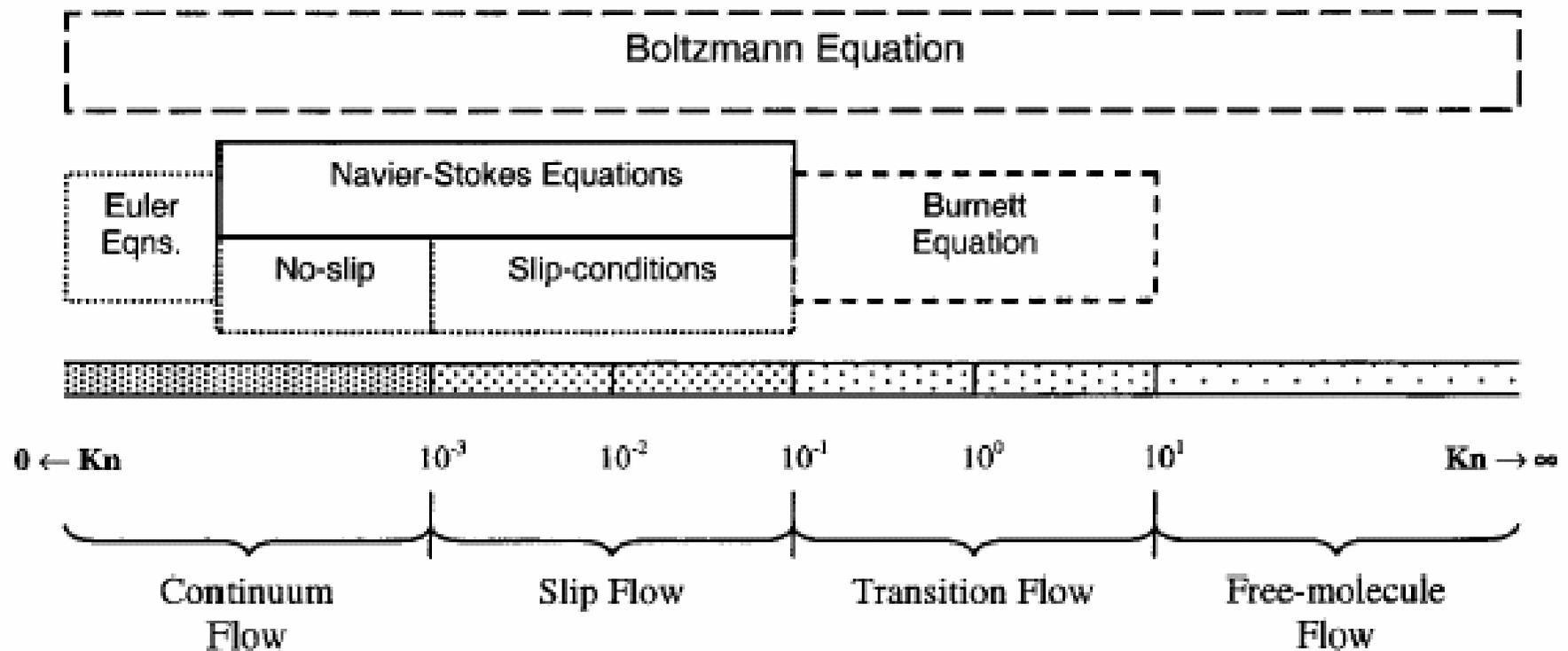
Mikroporen im Waschoat



Knudsen - Diffusion in einem Kanal tritt ein bei

<i>Kanaldurchmesser</i> [nm]	< 1000	< 100	< 10	< 2
<i>p</i> [bar] bei 298 K	0.1	1	10	50

1. Strömungsregimes in Mikrostrukturreaktoren



Modellierung von Mikrostrukturreaktoren



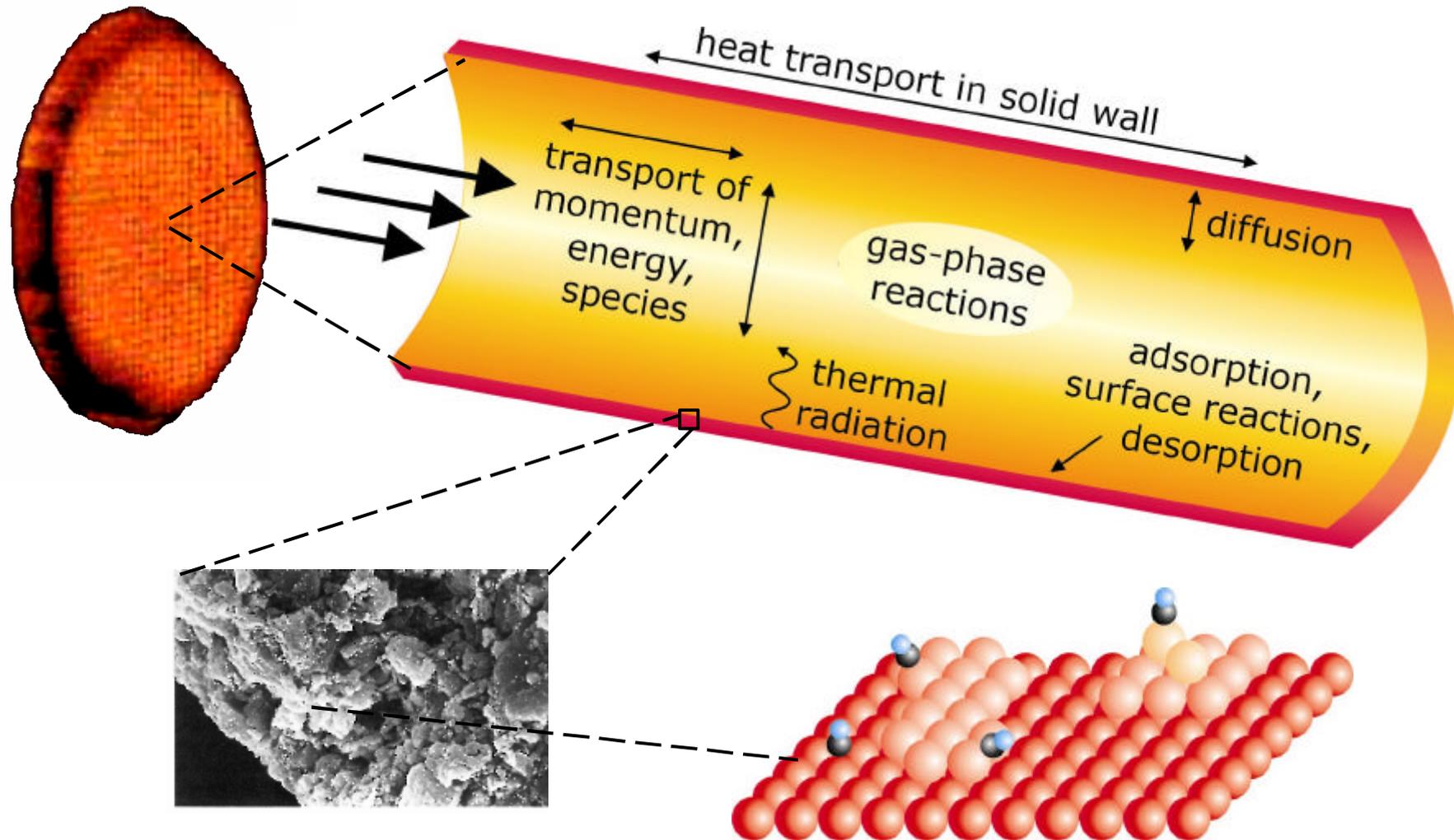
Institut für Chemische Technik

Universität Karlsruhe

Inhalt:

0. Einführung
1. Reaktorgröße und Art der Diffusionsprozesse
- 2. Modellierung chemischer Reaktionen (gasförmig, fest)**
3. Modellierung des Massen- und Wärmetransports (Kontinuumsansatz)
 - Erhaltungsgleichungen
 - Kopplung von Chemie- und Transportvorgängen
 - Software
 - Beispiele
4. Numerische Methoden für Atomistische Simulation

Chemische und physikalische Prozesse in einem Mikroreaktor zur Hochtemperaturkatalyse



2.1 Modellierung homogener Gasphasenreaktionen: Mechanismen aus Elementarreaktionen

Vorteil:

Basiert auf molekularem Geschehen
 ⇒ Extrapolationen möglich (prädiktiv)

Nachteil:

Kenntnis der Elementarkintik notwendig

Bildungsgeschwindigkeit von Spezies *i*:

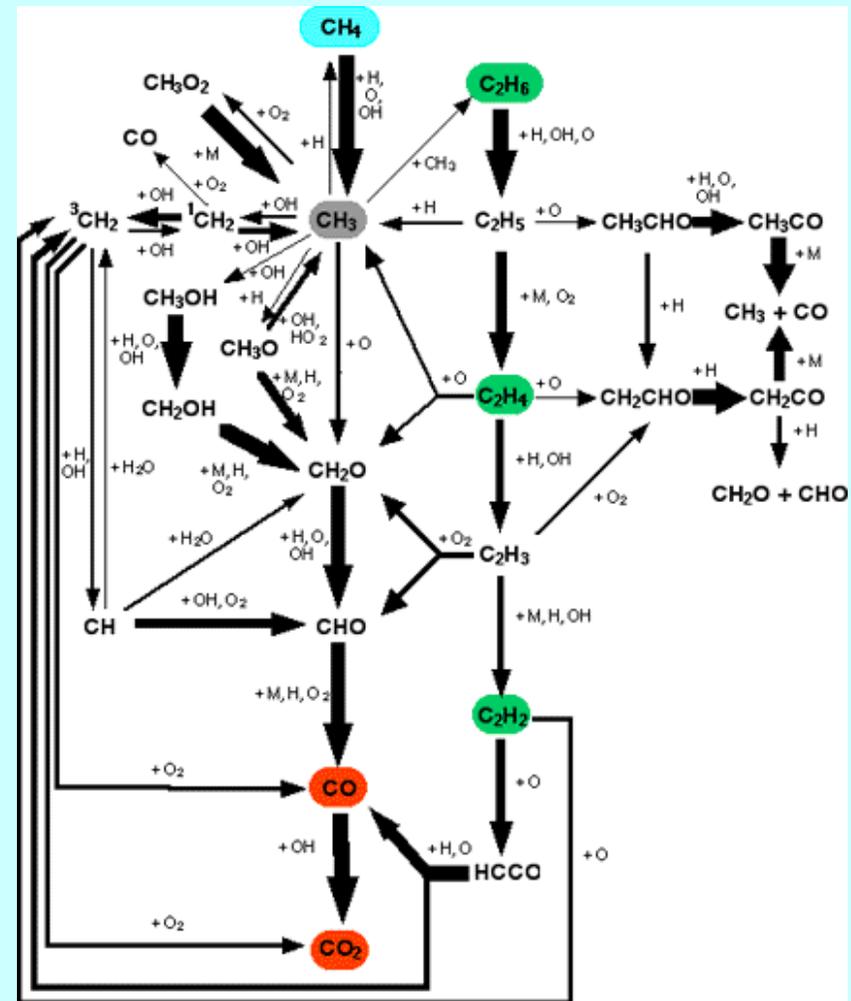
$$R_i^{\text{hom}} = M_i \sum_{k=1}^{K_g} n_{ik} k_{fk} \prod_{j=1}^{N_g} c_j^{n'_{jk}}$$

$$k_{fk} = A_k b_k \exp\left[\frac{E_{a_k}}{RT}\right]$$

Beispiel:

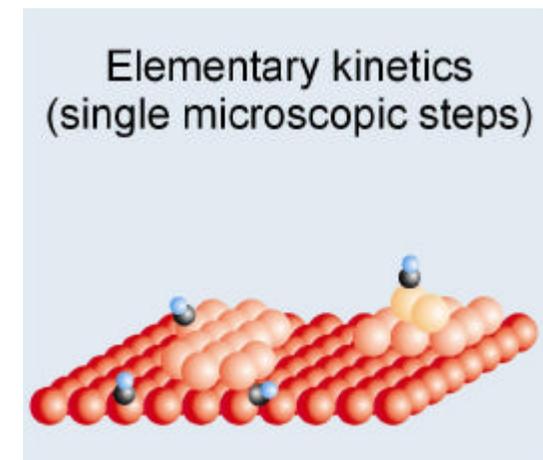
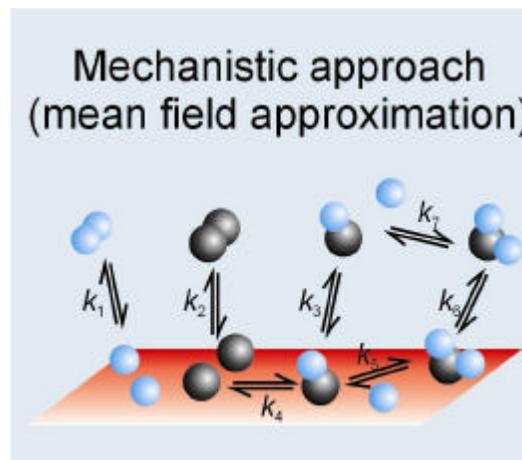
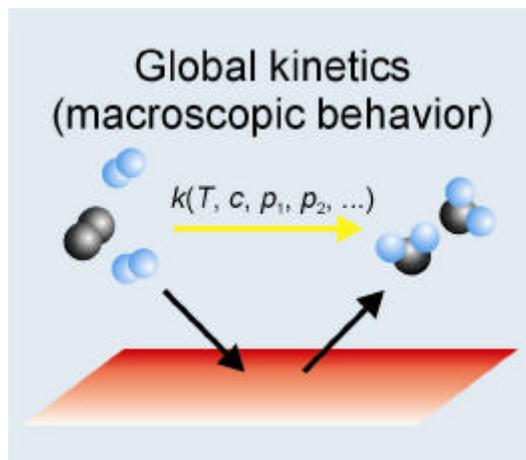
Reaktionsflussanalyse der Methanoxidation

J. Warnatz et al.



2.2 Modellierung heterogener (gas/fest) Reaktionen: Reaktionsgeschwindigkeit hängt von einer Vielzahl von Parametern ab

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



2.2 Modellierung heterogener (gas/fest) Reaktionen: Mean-field Approximation

Vorteile:

- Molekulare Geschehen auf Oberfläche wird über mittlere Bedeckungsgarde (Θ_i), die von der Position im Reaktor abhängen, berücksichtigt -> **prädiktives Modell**
- In numerische Strömungsprogramme einfach integrierbar

Nachteile:

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

Bildungsgeschwindigkeit von Spezies i :

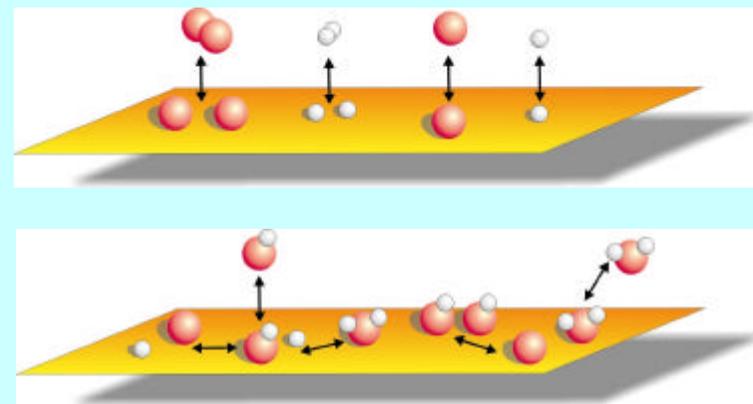
$$R_i^{\text{het}} = M_i \sum_{k=1}^{K_s} n_{ik} k_{fk} \prod_{j=1}^{N_g + N_s} c_j^{n_{jk}}$$

$$k_{fk} = A_k T^{b_k} \exp\left[\frac{-E_{a_k}}{RT}\right] \prod_{i=1}^{N_g} \Theta_i^{m_k} \exp\left[\frac{e_{ik} \Theta_i}{RT}\right]$$

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

Beispiel: Oxidation von H₂ auf Pt

Deutschmann et al., Catal. Today 21 (1994) 461





Modellierung von Mikrostrukturreaktoren

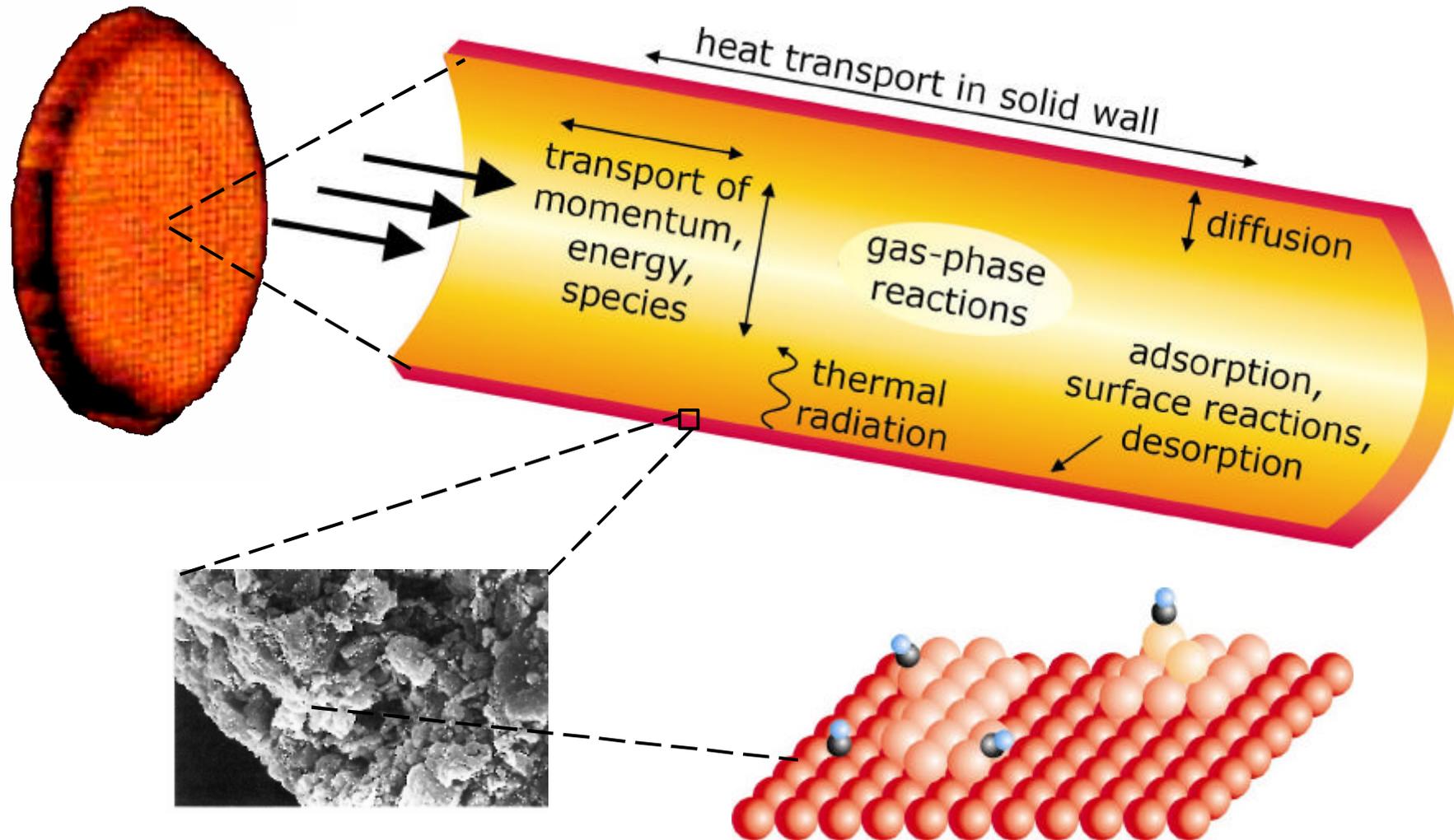
Institut für Chemische Technik

Universität Karlsruhe

Inhalt:

0. Einführung
1. Reaktorgröße und Art der Diffusionsprozesse
2. Modellierung chemischer Reaktionen (gasförmig, fest)
- 3. Modellierung des Massen- und Wärmetransports (Kontinuumsansatz)**
 - **Erhaltungsgleichungen**
 - Kopplung von Chemie- und Transportvorgängen
 - Software
 - Beispiele
4. Numerische Methoden für Atomistische Simulation

Chemische und physikalische Prozesse in einem Mikroreaktor zur Hochtemperaturkatalyse



3.1 Modellierung der Transportprozesse in der fluiden Phase (Kontinuumsansatz): Navier-Stokes-Gleichungen

Massenerhaltung

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial(\rho v_j)}{\partial x_j} = S_m$$

Impulserhaltung

$$\frac{\partial(\rho v_i)}{\partial t} + \frac{\partial(\rho v_j v_i)}{\partial x_j} + \frac{\partial p}{\partial x_i} - \frac{\partial \tau_{ij}}{\partial x_j} = \rho g_i$$

$$\tau_{ij} = \mu \left(\frac{\partial v_i}{\partial x_j} + \frac{\partial v_j}{\partial x_i} - \frac{2}{3} \delta_{i,j} \frac{\partial v_k}{\partial x_k} \right)$$

Teilchenmassen

$$\frac{\partial(\rho Y_i)}{\partial t} + \frac{\partial(\rho v_j Y_i)}{\partial x_j} + \frac{\partial(j_{i,j})}{\partial x_j} = R_i^{\text{hom}}$$

$$j_{i,j} = -\rho \frac{Y_i}{X_i} D_i^M \frac{\partial X_i}{\partial x_j} - \frac{D_i^T}{T} \frac{\partial T}{\partial x_j} \quad (i = 1, \dots, N_g)$$

Wärmetransport

$$\frac{\partial(\rho h)}{\partial t} + \frac{\partial(\rho v_j h)}{\partial x_j} + \frac{\partial j_{q,j}}{\partial x_j} = \frac{\partial p}{\partial t} + v_j \frac{\partial p}{\partial x_j} + \tau_{jk} \frac{\partial v_j}{\partial x_k} + S_h$$

$$j_{q,j} = j_{q,j}^c + j_{q,j}^d = -\lambda \frac{\partial T}{\partial x_j} + \sum_i^{N_g} h_i j_{i,j}$$

Temperaturberechnung

$$h = \sum_i^{N_g} Y_i h_i(T)$$

**Zustandsgleichung
(ideales Gas)**

$$p = \rho \frac{R}{M} T$$

3.1 Modellierung der Transportprozesse in der fluiden Phase (Kontinuumsansatz): Transportkoeffizienten

Die Transportkoeffizienten (m, D_i^M, D_i^T, I) in den Erhaltungsgleichungen hängen von der Temperatur und der Gemischzusammensetzung ab. Die Gemischzusammensetzung kann über eine empirische Approximation (unten) oder über einen Multi-Komponentenansatz modelliert werden.

Viskosität

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

Wärmeleitfähigkeit

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

Diffusionskoeffizienten

$$D_i^M = \frac{1 - Y_i}{\sum_{j \neq i}^{N_g} \frac{X_j}{D_{ij}}} \quad \vec{j}_{corr} = - \sum_{i=1}^{N_g} \vec{j}_i$$

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

3.1 Modellierung der Transportprozesse in der fluiden Phase (Kontinuumsansatz): Thermodynamische Daten

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

Wärmekapazität

$$c_{p_i} = \frac{R}{M_i} (a_{i,1} + a_{i,2}T + a_{i,3}T^2 + a_{i,4}T^3 + a_{i,5}T^4)$$

Enthalpie

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

Entropie

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

3.1 Modellierung von Wärmetransportprozessen

**Wärmetransport
in der fluiden Phase**

$$\frac{\partial(\rho h)}{\partial t} + \frac{\partial(\rho v_j h)}{\partial x_j} + \frac{\partial j_{q,j}}{\partial x_j} = \frac{\partial p}{\partial t} + v_j \frac{\partial p}{\partial x_j} + \tau_{jk} \frac{\partial v_j}{\partial x_k} + S_h$$

$$j_{q,j} = j_{q,j}^c + j_{q,j}^d = -\lambda \frac{\partial T}{\partial x_j} + \sum_i^{N_g} h_i j_{i,j}$$

Temperaturberechnung

$$h = \sum_i^{N_g} Y_i h_i(T)$$

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

Wärmeleitung in der festen Phase

$$\frac{\partial(rh)}{\partial t} + \frac{\partial(\mathbf{r}v_j h)}{\partial x_j} - \frac{\partial}{\partial x_j} \left(\mathbf{I} \frac{\partial T}{\partial x_j} \right) = S_h$$

$$h = \int_{T_{ref}}^T c_{p,solid}(T) dT$$

**Externe thermische Strahlung
von festen Oberflächen**

$$S_{h,ext rad} = -e_s (T_{solid}^4 - T_{ref}^4) A$$

Interne Strahlung (surface to surface)

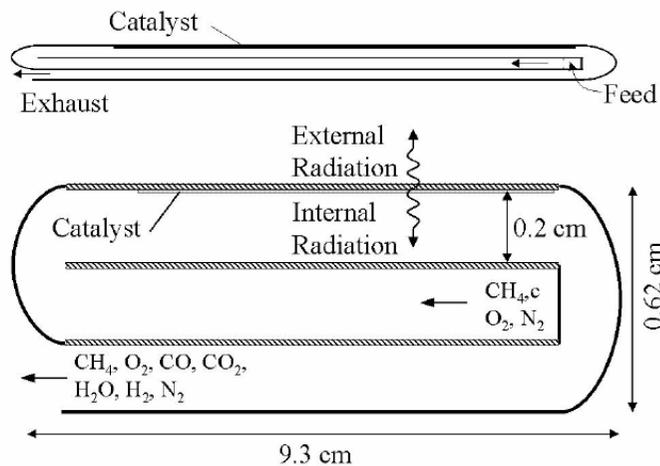
$$S_{h,int rad} = -s \frac{(T_{solid}^4 - T_{ref}^4)}{\frac{1}{e_{solid}} - \frac{1}{2}} A$$

Reaktionswärme

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

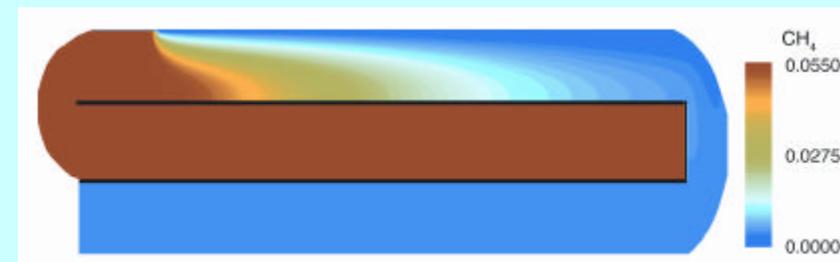
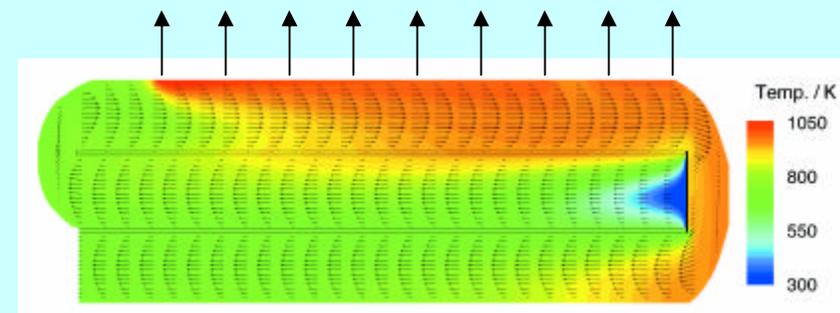
$$S_{h,het rxn} = -\sum_{i=N_{g+1}}^{N_g+N_s} h_i R_i^{het}$$

3.1 Simulation eines katalytischen Strahlungsbrenners mit Energierückführung



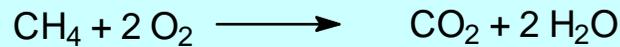
Redenius, Schmidt, Deutschmann
Figure 1.

- 2D laminare Strömung
- detaillierte heterogene und homogene Reaktionsmechanismen
- externe thermische Strahlung
- interne thermische Strahlung, Wärmeleitung in Gasphase und Festkörper
- elliptischer Ansatz notwendig (FLUENT + DETCHEM)



J.M. Redenius, L.D. Schmidt, O. Deutschmann.
AIChE J. 47 (2001) 1177

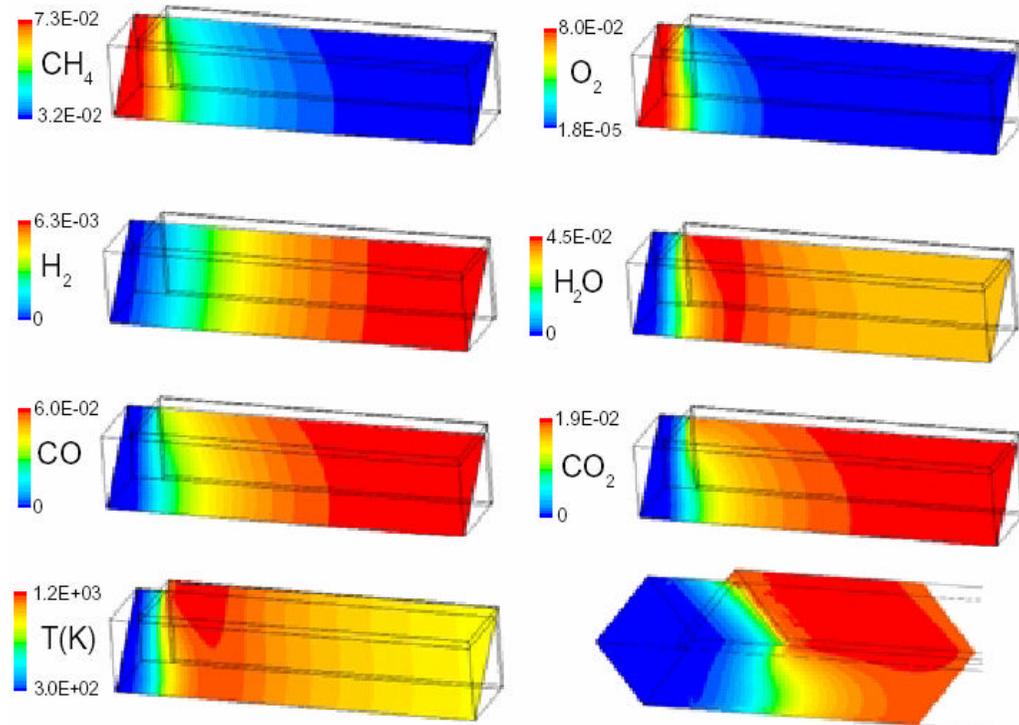
3.1 Beispiel für die Modellierung 3D Navier-Stokes-Gleichungen inklusive Wärmetransport und Chemie



Temperatur: $\sim 1200 \text{ K}$

Verweilzeit: $\sim 5 \text{ ms}$

- Simulation eines mit Rh beschichteten Einzelkanals ($d = 250\text{-}1000 \mu\text{m}$)
- 3D Wärmetransport in der fluiden Phase und der Kanalwand berücksichtigt
- Detaillierte Reaktionsmechanismen verwendet
- CFD-Code Fluent
- Sehr hoher Rechenzeitaufwand aufgrund der Steifheit des Systems



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

3.1 Modellierung der reaktiven Strömung in Mikrokanälen: Zylindergeometrie, stationäre 2D-Grenzschichtgleichungen

Für reaktive Strömungen in Mikrokanälen lassen sich oft vereinfachende Annahmen treffen wie Zylindergeometrie und Vernachlässigung axialer Diffusion.

Massenfluss
$$\frac{\partial(rru)}{\partial z} + \frac{\partial(rrv)}{\partial r} = 0$$

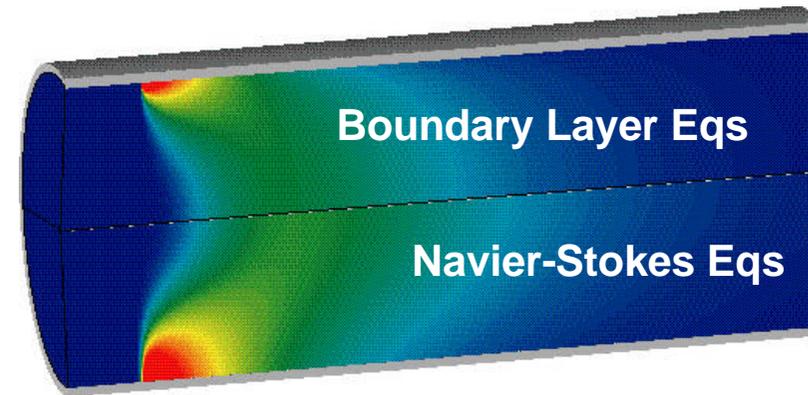
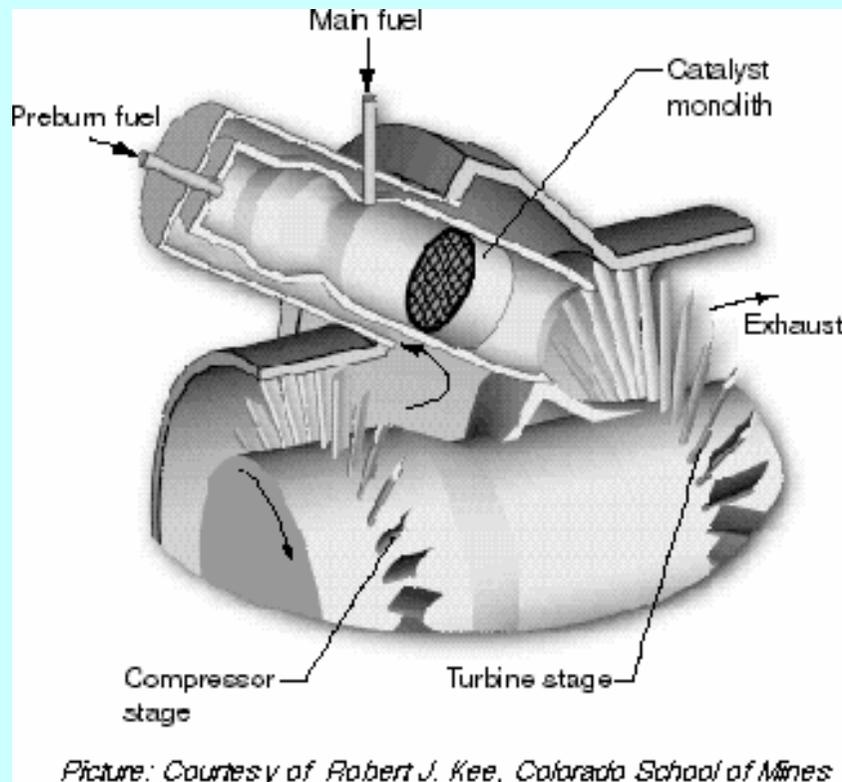
Axialer Impulsfluss
$$\frac{\partial(rruu)}{\partial z} + \frac{\partial(rrvu)}{\partial r} = -r \frac{\partial p}{\partial z} + \frac{\partial}{\partial r} \left(\boldsymbol{\mu} r \frac{\partial u}{\partial r} \right)$$

Teilchenmassenfluss
$$\frac{\partial(rruY_i)}{\partial z} + \frac{\partial(rrvY_i)}{\partial r} = -\frac{\partial}{\partial r} (r j_i) + rR_i^{\text{hom}} \quad i = 1, \dots, N_g$$

Enthalpiefluss
$$\frac{\partial(rruh)}{\partial z} + \frac{\partial(rrvh)}{\partial r} = ru \frac{\partial p}{\partial z} + \frac{\partial}{\partial r} \left(\boldsymbol{\lambda} r \frac{\partial T_{\text{gas}}}{\partial r} \right) - \frac{\partial}{\partial r} \left(\sum_i r j_i h_i \right)$$

Mitunter lässt sich auch ein sehr einfach zu lösendes 1D-Gleichungssystem (Plug flow mit oder ohne Massentransportkoeffizienten) formulieren. Alle Vereinfachungen sollten jedoch sorgfältig für jeden Reaktor sowie für die gewählten Bedingungen überprüft werden!

3.1 Modellierung der reaktiven Strömung in einem Einzelkanal einer katalytischen Verbrennungsstufe: 2D NS- vs. 2D BL-Gleichungen



L. L. Raja, R. J. Kee, O. Deutschmann, J. Warnatz, L. D. Schmidt. *Catalysis Today* 59 (2000) 47-60.

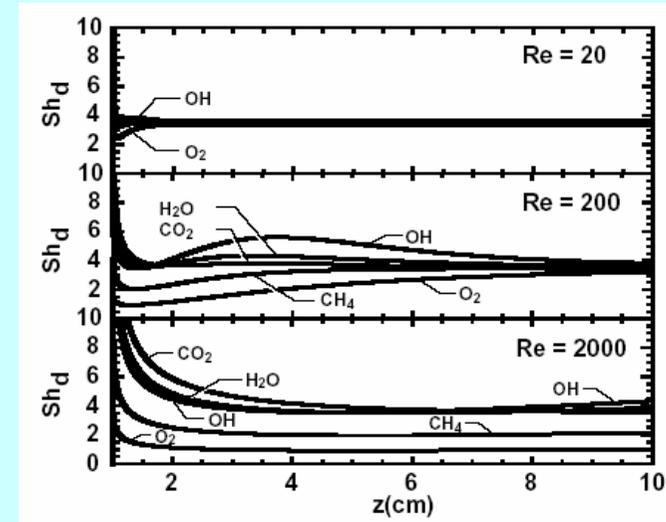
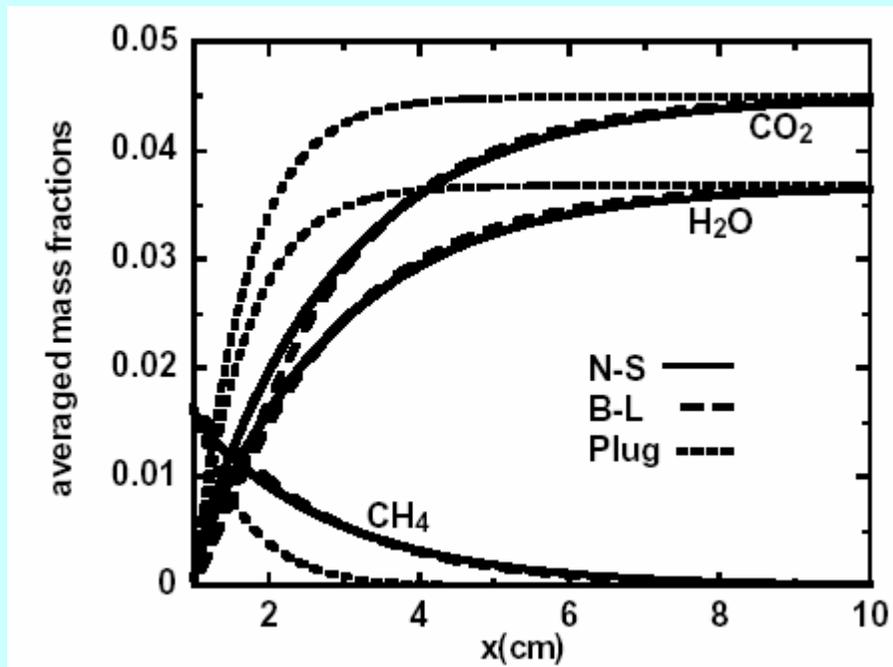
Berechnete CO Konzentration im Einzelkanal des Wabenkatalysators

⇒ Keine signifikanten Unterschiede zwischen Grenzschichtansatz und Navier-Stokes-Gleichungen

⇒ Vernachlässigung der axialen Diffusion gerechtfertigt

3.1 Modellierung der reaktiven Strömung in einem Einzelkanal einer katalytischen Verbrennungsstufe: 2D NS- vs. 2D BL- vs. 1D PF-GI.

1D – Plug flow Modell vermag nicht das Verhalten nicht quantitativ zu beschreiben



Die Berücksichtigung des radialen Massentransports durch einen Massentransportkoeffizienten in einem 1D – Modell ist in diesem Fall schwierig aufgrund der großen Reaktionsgeschwindigkeit.

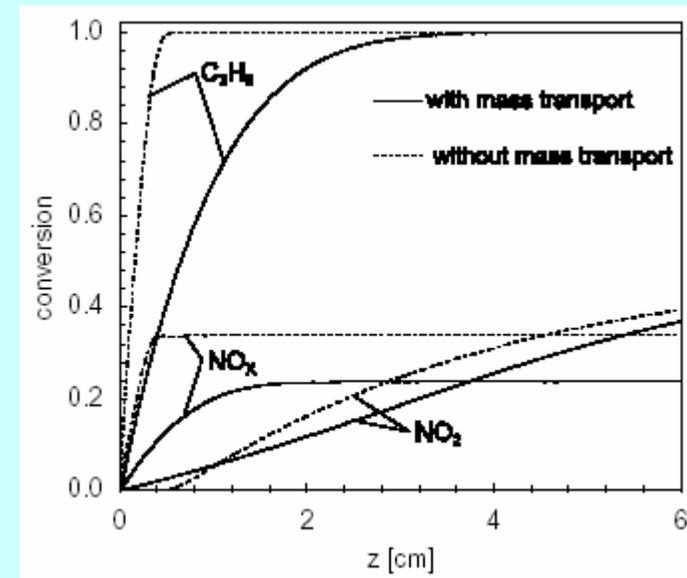
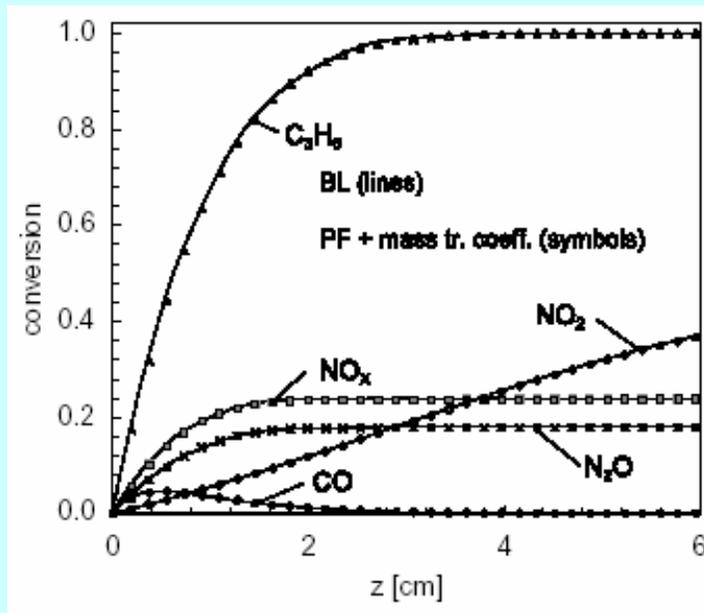
L. L. Raja, R. J. Kee, O. Deutschmann, J. Warnatz, L. D. Schmidt. *Catalysis Today* 59 (2000) 47-60.

3.1 Modellierung der reaktiven Strömung in einem Einzelkanal eines Abgaskatalysators: 2D BL- vs. 1D PF-Gl. mit/ohne Massentransport



1D – Plug flow Modell mit Massentransportkoeffizienten vermag das Verhalten quantitativ zu beschreiben; die Reaktionen sind relativ langsam

Ohne Massentransportlimitierung wird der Umsatz aber überschätzt



D. Chatterjee, O. Deutschmann, 2000



Modellierung von Mikrostrukturreaktoren

Institut für Chemische Technik

Universität Karlsruhe

Inhalt:

0. Einführung
1. Reaktorgröße und Art der Diffusionsprozesse
2. Modellierung chemischer Reaktionen (gasförmig, fest)
3. Modellierung des Massen- und Wärmetransports (Kontinuumsansatz)
 - Erhaltungsgleichungen
 - **Kopplung von Chemie- und Transportvorgängen**
 - Software
 - Beispiele
4. Numerische Methoden für Atomistische Simulation

3.2 Kopplung von heterogenen chemischen Reaktionen mit der Strömung

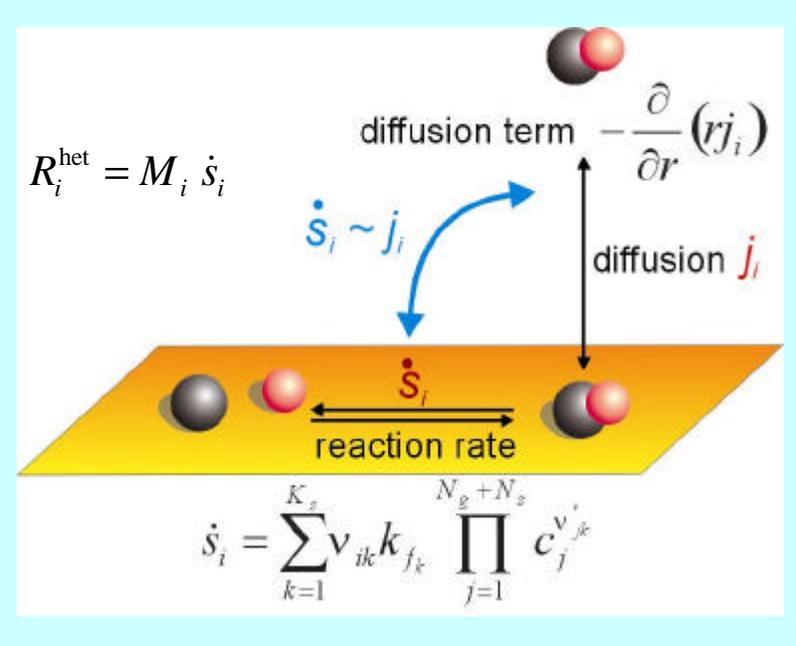
Die Kopplung der Prozesse an reaktiven Oberflächen (heterogene Katalyse) mit der Strömung kann im stationären Zustand über Randbedingungen erfolgen:

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

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

berücksichtigt aktive katalytische Oberfläche

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



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

Deutschmann et al, Proc. Combust. Inst. 26 (1996) 1747



Modellierung von Mikrostrukturreaktoren

Institut für Chemische Technik

Universität Karlsruhe

Inhalt:

0. Einführung
1. Reaktorgröße und Art der Diffusionsprozesse
2. Modellierung chemischer Reaktionen (gasförmig, fest)
3. Modellierung des Massen- und Wärmetransports (Kontinuumsansatz)
 - Erhaltungsgleichungen
 - Kopplung von Chemie- und Transportvorgängen
 - **Software**
 - Beispiele
4. Numerische Methoden für Atomistische Simulation

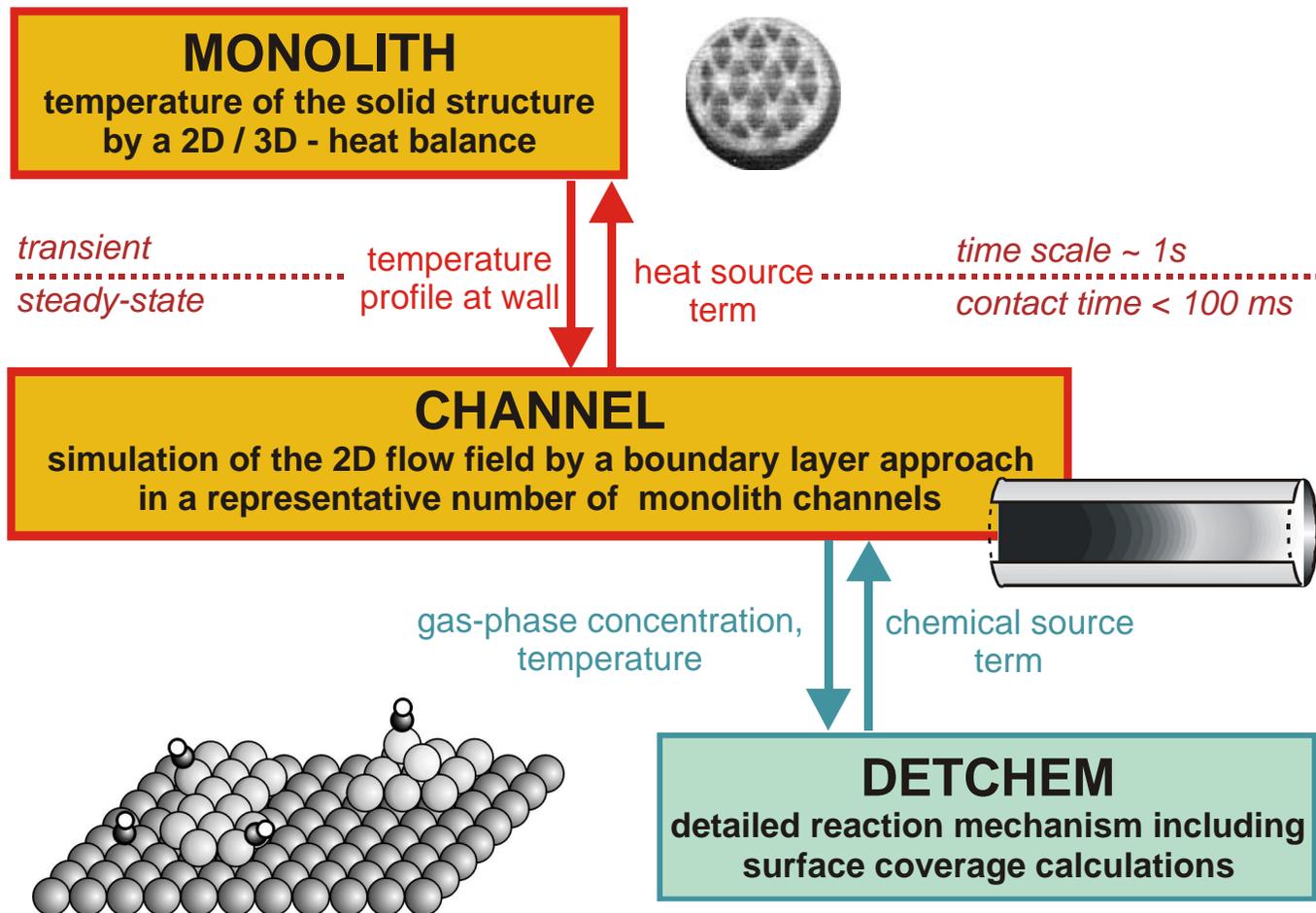
3.3 Software für Mikroreaktoren: CFD – Codes

- CFD - Programme sind für numerische Simulationen von Mikroreaktoren weit verbreitet
- Basieren meist auf Finite-Volumen oder Finite-Elemente Methoden
- Berechnungsqualität laminarer Strömungen hinreichend gut
- Unterscheiden sich erheblich in der Behandlung chemischer Reaktionen
- Spezielle Phänomene von Mikroreaktoren nur schwer integrierbar (Vorsicht!)
- Haben häufig Probleme bei der Berechnung komplexer Strukturen, beim Wärmetransport in verschiedenen Phasen sowie Prozessen mit stark unterschiedlichen Zeitskalen (Steifheit)

Weitere Informationen unter anderem über:

FLUENT	www.fluent.com	CFD code
STAR-CD	www.cd-adapco.uk	CFD code
CFD-ACE	www.cfdrc.com	CFD code
CFX	www.aeat.com	CFD code
FIRE	www.avl.com	CFD code
CHEMKIN	www.chemkin.com	Einbau von Chemischer Kinetik für Reaktive Strömungen
DETCHEM	www.detchem.com	CFD Software mit detaillierter Reaktionskinetik
FEMLAB	www.comsol.com	Umgebung zur Lösung von auf PDE-Systemen führenden Problemen
CFD Online	www.cfd-online.com	Datenbank über CFD
...		

3.3 Software für Mikroreaktoren: DETCHEM^{MONOLITH} - Code zur numerischen Simulation monolithischer Katalysatoren



S. Tischer, C. Correa, O. Deutschmann, *Catal. Today* 69 (2001) 57
www.detchem.com



Modellierung von Mikrostrukturreaktoren

Institut für Chemische Technik

Universität Karlsruhe

Inhalt:

0. Einführung
1. Reaktorgröße und Art der Diffusionsprozesse
2. Modellierung chemischer Reaktionen (gasförmig, fest)
3. Modellierung des Massen- und Wärmetransports (Kontinuumsansatz)
 - Erhaltungsgleichungen
 - Kopplung von Chemie- und Transportvorgängen
 - Software
 - **Beispiele**
4. Numerische Methoden für Atomistische Simulation

3.4 Beispiel: Simulation eines katalytischen Monolithen zur Partialoxidation von Methan zu Synthesegas

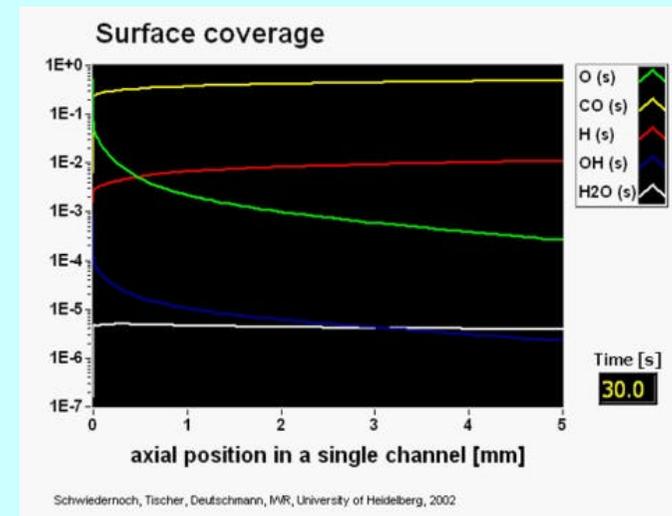
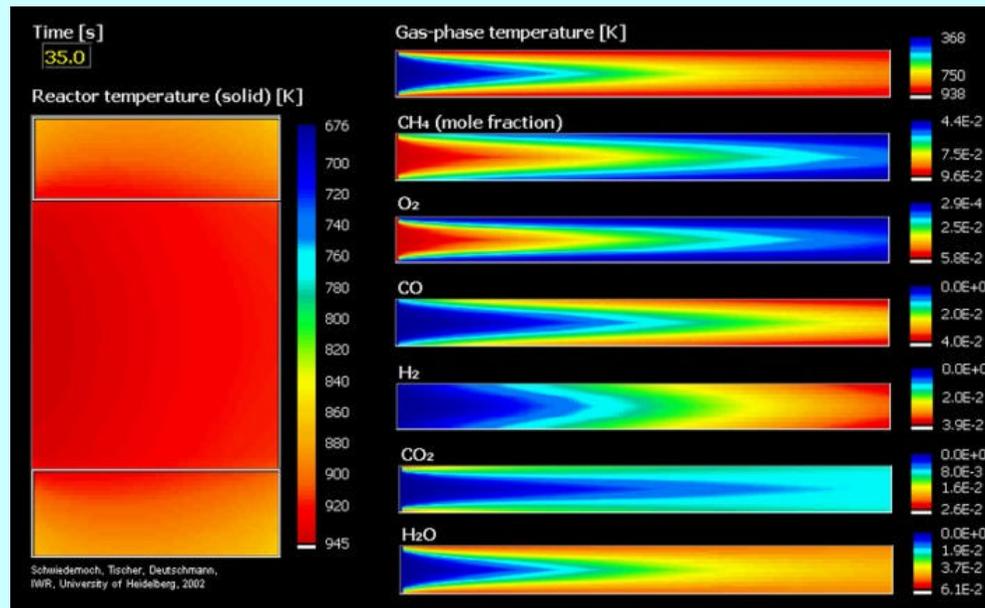
- Wabenkatalysator mit mehreren Hundert Kanälen
- Einzelkanaldurchmesser 250-1000 μm
- Washcoat ($d = 10\text{-}100 \mu\text{m}$) mit Rh
- Wärmeverluste an Monolithummantelung
- Detaillierte Reaktionsmechanismen verwendet
- **Profile im Einzelkanal und über dem Monolith ?**
- **Instationäres Verhalten ?**



Temperatur: $\sim 1200 \text{ K}$

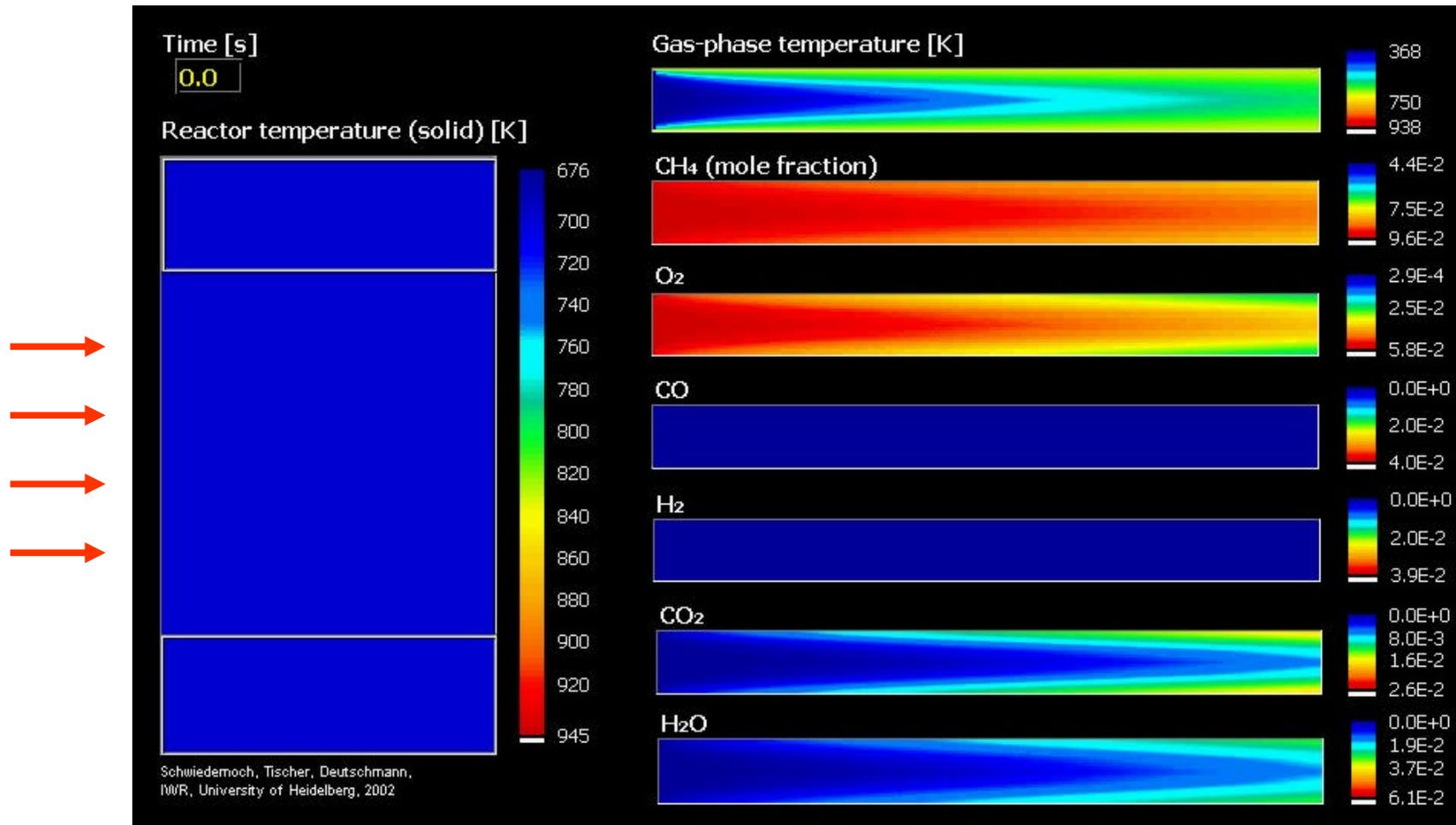
Verweilzeit: $\sim 5 \text{ ms}$

Numerische Simulation des Reaktors mit DETCHEM^{MONOLITH}



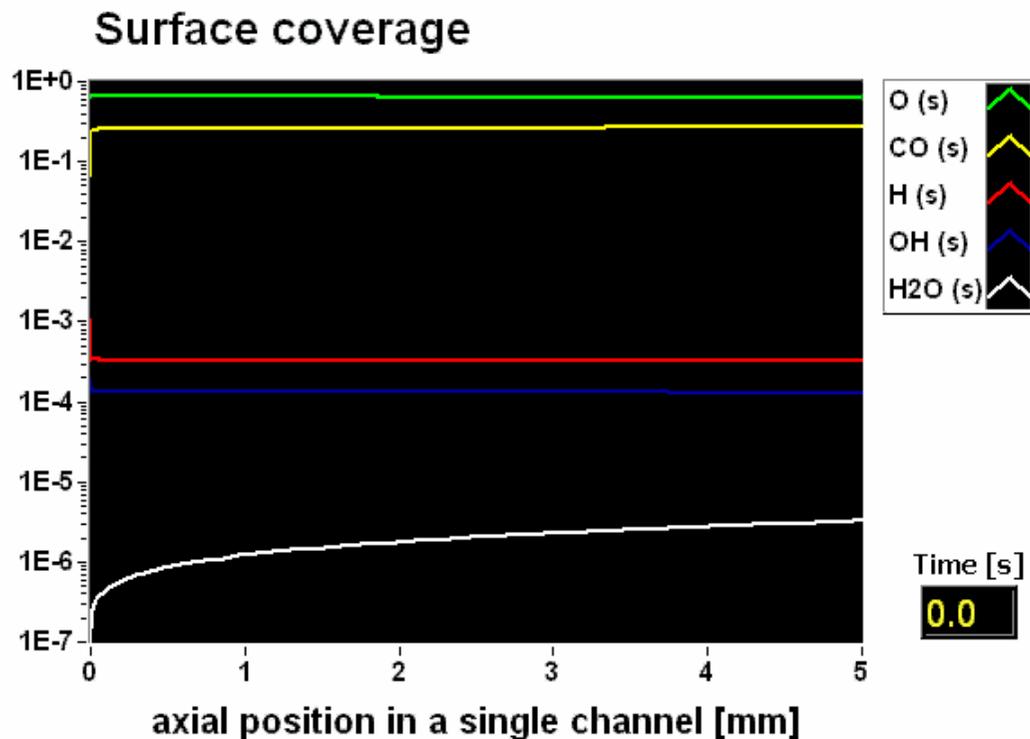
R. Schwiedernoch, S. Tischer, C. Correa, O. Deutschmann, *Chem. Eng. Sci.*, 58 (2003) 633-642

3.4 Beispiel: Simulation eines katalytischen Monolithen zur Partialoxidation von Methan zu Synthesegas



R. Schwiedernoch, S. Tischer, C. Correa, O. Deutschmann, *Chem. Eng. Sci.*, 58 (2003) 633-642

3.4 Beispiel: Simulation eines katalytischen Monolithen zur Partialoxidation von Methan zu Synthesegas



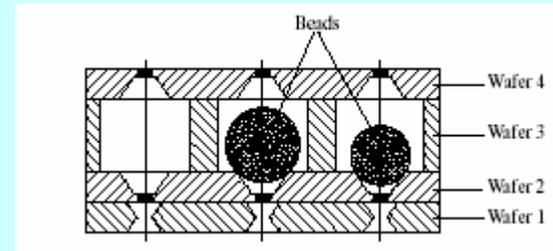
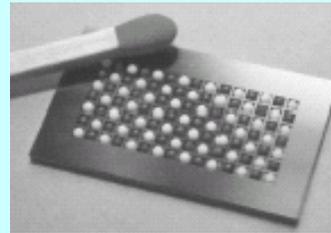
- Oberfläche hauptsächlich mit Sauerstoff vor der Zündung bedeckt
- Zunehmende Temperatur führt zur Sauerstoffdesorption und zunehmender Methanadsorption
- Einsetzende exotherme Reaktion führt zur Zündung
- Danach wird der Gesamtumsatz durch radialen Wärme- und Massetransport bestimmt

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

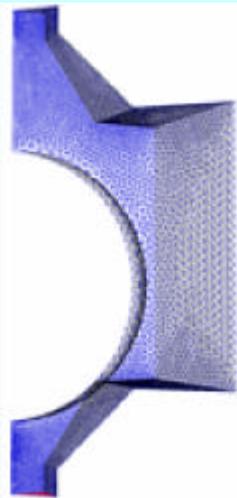
R. Schwiedernoch, S. Tischer, C. Correa, O. Deutschmann, *Chem. Eng. Sci.*, 58 (2003) 633-642

3.4 Beispiel: Simulation eines Mikroreaktors (Chips) eines Reaktorarrays zum Katalysator-Screening der hte AG

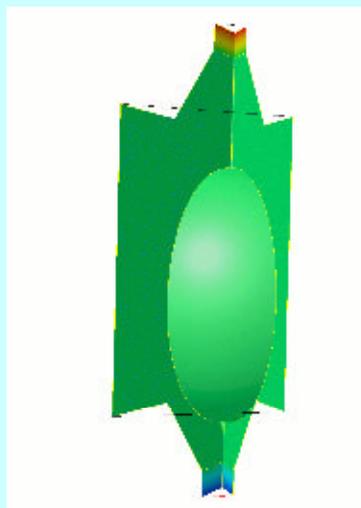
- Arrays von bis zu 384 Chips
- Zylindrische Mikroreaktoren ($d = 1.2 \text{ mm}$)
- Katalytisches Pellet ($d = 1 \text{ mm}$)
- Gaszu- und abfuhr über Membran ($d_{\text{Kapil.}} = 10 \mu\text{m}$)
- Gradienten im Chip ?
- Ableitung der Kinetik ?
- Thermische Beeinflussung benachbarter Chips ?



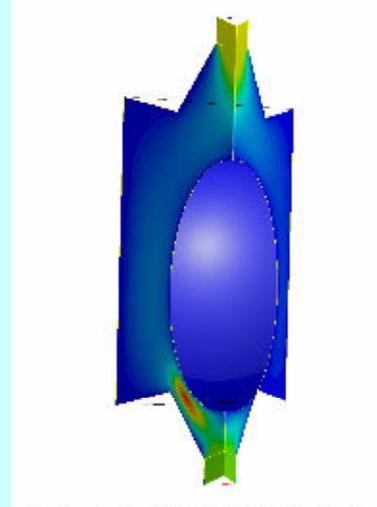
Numerische Simulation der Mikroreaktionskammer (1/8) mit FLUENT



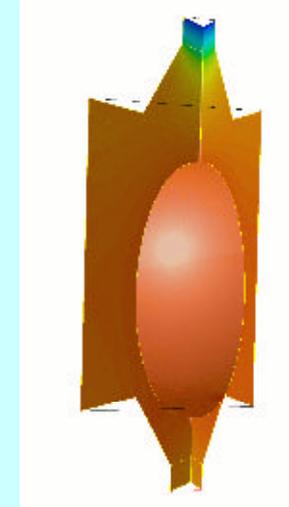
Gitter (80000 Zellen)



Druck



Geschwindigkeit

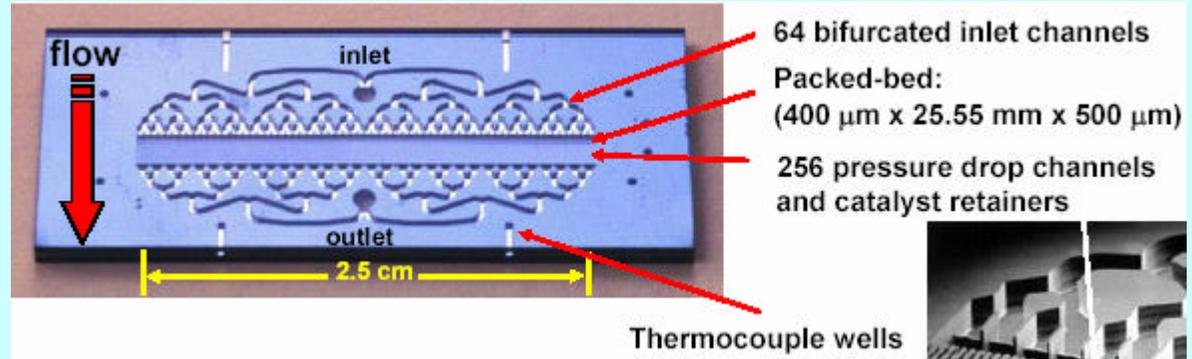


Produktkonzentration

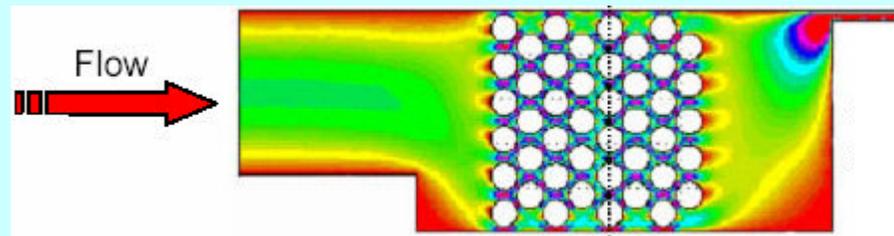
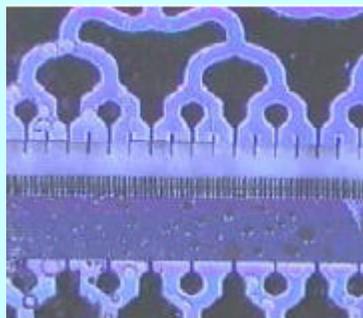
T. Zech, J. Klein, S.A. Schunk, T. Johann, F. Schüth, S. Kleditzsch, O. Deutschmann. In: *Miniaturized Reactor Concepts* (in press)

3.4 Beispiel: Simulation eines Festbettreaktors zur Untersuchung heterogen katalysierter Reaktionen (Jensen et al.)

- Siliziumstruktur
- Festbett (3 mg Katalysator)
- Partikeldurchmesser 50 μm
- 2D Erhaltungsgleichungen
- Einfaches Reaktionssystem
- Strömungsverteilung ?
- Temperaturverteilung ?



Numerische Simulation des Reaktors mit Finte-Elemente-Code (FEMLAB)



S.K. Ajmera, C. Delattre, M.A. Schmidt, K.F. Jensen, *J. Catal.* 209 (2002) 401-412



Modellierung von Mikrostrukturreaktoren

Institut für Chemische Technik

Universität Karlsruhe

Inhalt:

0. Einführung
1. Reaktorgröße und Art der Diffusionsprozesse
2. Modellierung chemischer Reaktionen (gasförmig, fest)
3. Modellierung des Massen- und Wärmetransports (Kontinuumsansatz)
 - Erhaltungsgleichungen
 - Kopplung von Chemie- und Transportvorgängen
 - Software
 - Beispiele
- 4. Numerische Methoden für Atomistische Simulation**

4.1 Numerische Methoden für Atomistische Simulation von Mikroströmungen: Molekulardynamische Methoden (MD)

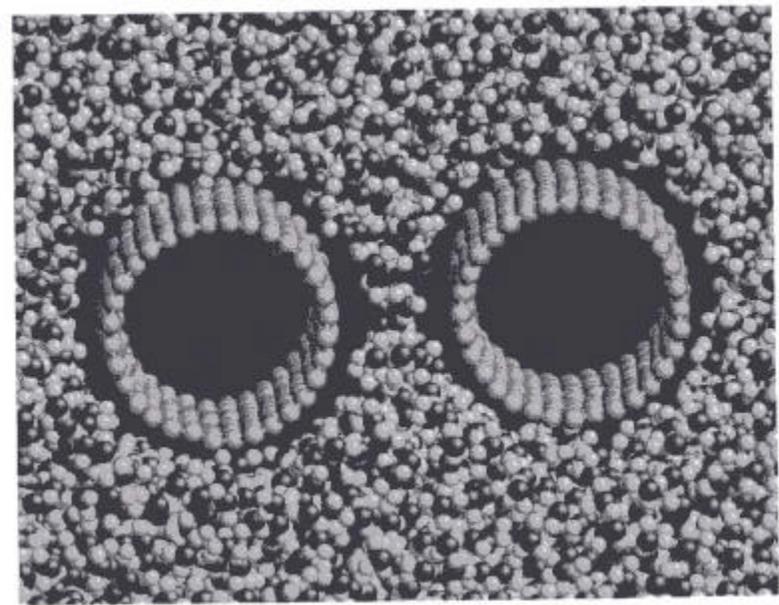
Prinzip:

- beschreiben Bewegung der einzelnen Teilchen
- anwendbar für kleine Volumina flüssiger Strömungen
- lineare Dimension $< 100\text{nm}$
- Integrationszeit \sim Nanosekunden
- akkurat, wo die Kontinuumshypothese nicht gültig ist

Vorgehensweise:

1. Anfangsbedingungen und Geometrie definieren
2. Spezifizierung des intermolekularen Potentials
3. Integration der Newtonschen Bewegungsgleichungen

Beispiel: MD Simulation einer hydrophobischen Hydratation von zwei (16,0) Kohlenstoff-Nanoröhren von 5 nm Durchmesser; weiß = H_2 , schwarz = O_2 , grau = C



Karniadakis, G. E. and A. Beskok (2002). Micro Flows. Fundamentals and Simulation, p. 258, Springer.

4.2 Numerische Methoden für Atomistische Simulation von Mikroströmungen: Direkte Monte Carlo Simulation (DSMC)

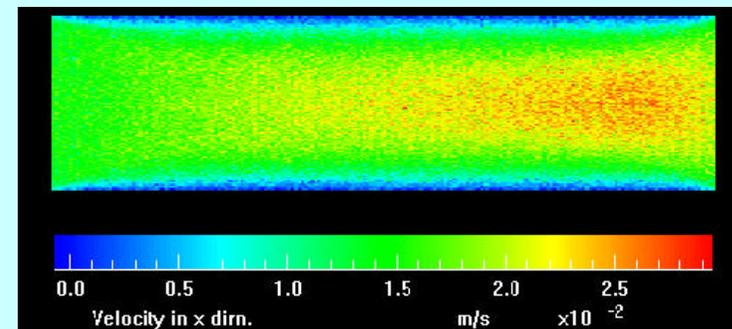
Prinzip:

- Nachahmen der Bewegung der einzelnen Teilchen durch Auswahl an Teilchen
- Berücksichtigung von Stößen und Wechselwirkung mit Wand sowie chemischer Reaktionen
- meist verdünnte Gas
- lineare Dimension ~ 10 mm
- Zeitintervalle größer als bei MD

Vorgehensweise:

1. Bewegung einzelner Teilchen beschreiben
2. Indizierung und Referenz der Teilchen
3. Simulation der Stöße
4. Ableitung makroskopischer Eigenschaften

Beispiel: DSMC Simulation der Grenzschichtbildung entlang der Wände eines 2D Mikrokanals (parallele Platten); Geschwindigkeitsfeld, Strömung von links



A.G. Dixon et al., Worcester Polytechnic Institute,
<http://www.wpi.edu>, 23.6.2003

4.3 Numerische Methoden für Atomistische Simulation von Mikroströmungen: Boltzmann-Gleichung (BE)

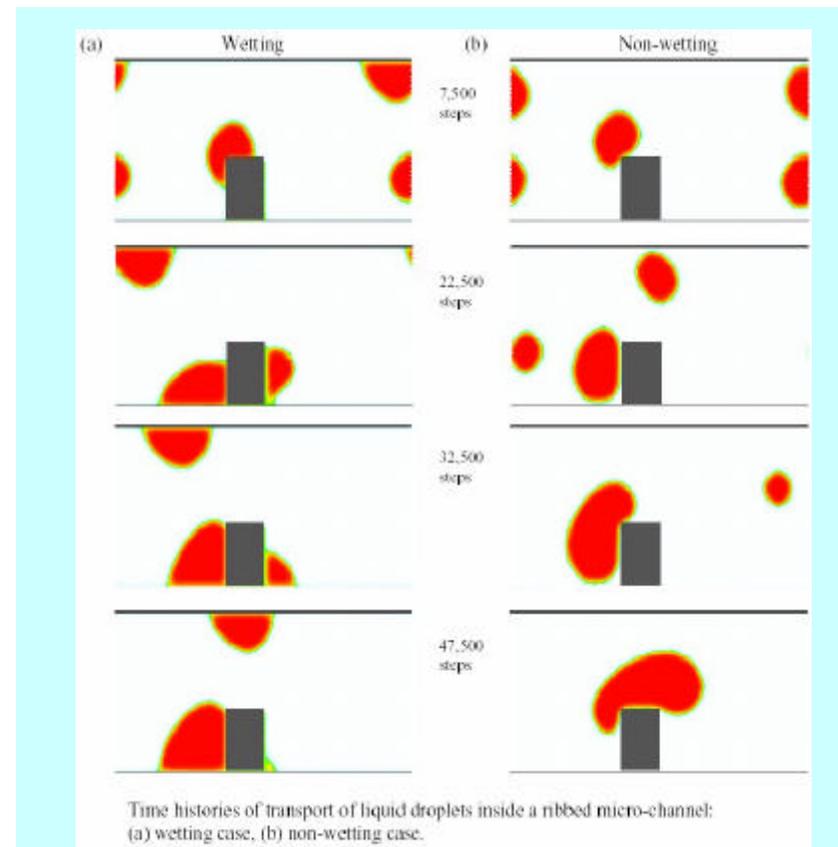
Prinzip:

- beschreibt die Entwicklung einer Geschwindigkeitsverteilung durch molekularen Transport und binäre intermolekulare Stöße
- wird direkt aus Newtons Axiomen abgeleitet
- gültig für alle Kn
- makroskopische Größen durch Verteilungsfunktion definiert
- numerische Lösung aufwendig
- häufig vereinfachende Gleichung gelöst
- nur einfache Geometrien

4.4 Numerische Methoden für Atomistische Simulation von Mikroströmungen: Lattice-Boltzmann-Methode (LBM)

Prinzip:

- löst eine vereinfachte Boltzmann-Gleichung auf einem diskreten Gitter
- effektiv bei Prozessen mit mikroskopischer und mesoskopischer Dynamik
- auch gültig für große Knudenzahlen
- komplexe und zufällige Geometrien behandelbar
- effiziente Kopplung mit chemischen Reaktionen (noch) problematisch



Ching-Long Lin, The University of Iowa,
<http://www.icaen.uiowa.edu/~ching>, 25.6.2003

Weiterführende Literatur (Auswahl)

1. Karniadakis, G. E. and A. Beskok (2002). Micro Flows. Fundamentals and Simulation, Springer.
2. Ehrfeld, W., V. Hessel and H. Löwe (2000). Microreactors. New Technology for Modern Chemistry, Wiley-VCH.
3. Stone, H. A. and S. Kim (2001). "Microfluidics: Basic Issues, Applications, and Challenges." AIChE J. 47(6): 1250-1254.

speziell zu Kapitel 2 und 3

1. Dumesic, J. A., D. F. Rudd, L. M. Aparicio, J. E. Rekoske and A. A. Trevino (1993). The Microkinetics of Heterogeneous Catalysis. Washington, DC, American Chemical Society.
2. Kee, R. J., M. E. Coltrin and P. Glarborg (2003). Chemically Reacting Flow, Wiley-Interscience.
3. Warnatz, J., R. W. Dibble and U. Maas (1996). Combustion, Physical and Chemical Fundamentals, Modeling and Simulation, Experiments, Pollutant Formation. New York, Springer-Verlag.
4. Bird, R. B., W. E. Stewart and E. N. Lightfoot (1960). Transport Phenomena. New York, John Wiley & Sons, Inc.
5. Kee, R. J., F. M. Rupley, J. A. Miller, M. E. Coltrin, J. F. Grcar, E. Meeks, H. K. Moffat, A. E. Lutz, G. Dixon-Lewis, M. D. Smooke, J. Warnatz, G. H. Evans, R. S. Larson, R. E. Mitchell, L. R. Petzold, W. C. Reynolds, M. Caracotsios, W. E. Stewart, P. Glarborg, C. Wang and O. Adigun (2000). CHEMKIN. San Diego, Reaction Design, Inc.
6. Benson, S. W. (1976). Thermochemical Kinetics. New York, John Wiley & Sons.
7. Hayes, R. E. and S. T. Kolaczkowski (1997). Introduction to Catalytic Combustion. Amsterdam, Gordon and Breach Science Publ.
8. Deutschmann, O. (2001). Interactions between transport and chemistry in catalytic reactors. Habilitationsschrift. Fakultät für Chemie. Heidelberg, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg. (www.ict.uni-karlsruhe.de)

speziell zu Kapitel 4

1. Ajmera, S. K., C. Delattre, M. A. Schmidt and K. F. Jensen (2002). "Microfabricated Differential Reactor for Heterogeneous Gas Phase Catalyst Testing." Journal of Catalysis 209(2): 401-412.
2. Maruta, K., K. Takeda, J. Ahn, K. Borer, L. Sitzki, P. D. Ronney and O. Deutschmann (2002). "Extinction Limits of Catalytic Combustion in Microchannels." Proc. Combust. Inst. 29.