

# **Untersuchung der flüssig-flüssig Propfenströmung im Kapillar-Mikroreaktor zur Intensivierung stofftransportlimitierter Reaktionen**

Zur Erlangung des akademischen Grades eines

**Dr.-Ing.**

von der Fakultät Bio- und Chemieingenieurwesen

der Technischen Universität Dortmund

genehmigte Dissertation

vorgelegt von

**Dipl.-Ing. Aras Ghaini**

aus Tehran, Iran

Tag der mündlichen Prüfung: 08.03.2011

1. Gutachter: Prof. Dr. David W. Agar

2. Gutachter: Prof. Dr. Peter Ehrhard

Dortmund 2012



## **Danksagung**

Meine Dissertation entstand in der Zeit vom Januar 2007 bis Januar 2010 am Lehrstuhl für Technische Chemie B der Technischen Universität Dortmund.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Agar für sein wissenschaftliches Interesse an diesem Thema und sein in mir gesetztes Vertrauen.

Ich werde immer gerne an meine Forschungstätigkeit am Lehrstuhl zurückdenken, was vor allem auch auf das gute Arbeitsklima unter der Leitung von Professor Agar zurückzuführen ist. Neben Prof. Agar, der diese Arbeit ermöglicht hat, danke ich dafür auch allen gegenwärtigen und ehemaligen Mitgliedern des Lehrstuhls. Mein Dank gilt vor allem auch den „Jungs von der Mikrogruppe“, Andreas Ufer und Matthias Mendorf, für die anregenden Diskussionen über das Forschungsthema. Ganz besonders danke ich Herrn Michael Schlüter für die Unterstützung im technischen Bereich und seiner Geduld mit meinen Studenten.

Die in der vorliegenden Forschungsarbeit beschriebenen Experimente wurden zu einem entscheidenden Teil auch am Institut für Analytische Wissenschaften Dortmund (Institute for Analytical Sciences, ISAS) in Dortmund durchgeführt. Mein Dank gilt daher auch Herrn Dr. Joachim Franzke dafür, dass Teile der Infrastruktur des ISAS zur Verfügung standen und für die wissenschaftliche Zusammenarbeit.

Prof. Walzel und Prof. Ehrhard danke ich für die Übernahme des Koreferats und der Begutachtung der unter meiner Aufsicht geführten Diplom bzw. Studienarbeiten.

Natürlich gilt mein Dank und besonderer Lob auch den Studenten die unter meiner Aufsicht gearbeitet haben. Axel Mescher, Adam Lesik, Svenja Barbe, Moeed Shahamat, Reza Shah, und Salman Naqvi.

Zu guter letzt danke ich natürlich meinen Eltern für Ihre Unterstützung.

Aras Ghaini

London, 6. Oktober 2010

## Symbolverzeichnis

### Lateinische Buchstaben und Abkürzungen

$a_{\text{Pffropfen}}$		[m]	Pffropfenabstand (Abstand der konvexen Pffropfen)
$A$		[J]	Hamaker Konstante
$C_d$		[-]	Widerstandskoeffizient
$D_i$		[m <sup>2</sup> /s]	Diffusionskoeffizient der Komponente i
$d_p$		[m]	Partikeldurchmesser
$\vec{E}$		[V/m]	Elektrisches Feld
<i>engl.</i>			englisch
$E_A$		[kJ/mol]	Aktivierungsenergie
$F$		[N]	Kraft
$f_d$			Widerstandsfunktion
$g$		[m <sup>2</sup> /s]	Erdbeschleunigung
$h$		[m]	Dicke des Wandfilmes
$I$		[A]	Elektrische Stromstärke
$ID$		[m]	Kapillarinne Durchmesser (internal diameter)
<i>Kap.</i>			Kapillare
<i>KMR</i>			Kapillar-Mikroreaktor
$K_{PQ}$			Impuls-Austauschkoeffizient
<i>LIF</i>			Laser Induced Fluorescence
$l_{\text{Pffropfen}}$		[m]	Pffropfenlänge (Länge der konvexen Pffropfen)
$k_{lA}$		[mol/m <sup>2</sup> s]	Spezifischer Stoffübergangskoeffizient (flüssig/flüssig-Phasengrenzfläche)
$n_i$		[mol]	Stoffmenge der i-ten Spezies
<i>org.</i>			organische Phase
<i>PIV</i>			Particle Image Velocimetry
<i>PDMS</i>			Polydimehtylsiloxan
<i>PTFE</i>			Polytetrafluorethylen/Teflon
$R$	8,314472	[J/K kmol]	ideale Gaskonstante
$r_{\text{Kap}}$		[m]	Kapillarradius
$r_{\text{Pffropfen}}$		[m]	Pffropfenradius
$S_{ij}$	$\frac{n_j - n_{j,0}}{n_{i,0} - n_i} \cdot \frac{ v_i }{v_j}$	[-]	Selektivität der i-ten Spezies zur j-ten Spezies
$t$		[s]	Zeit

## Symbolverzeichnis

---

$U$		[V]	Elektrische Spannung
$v$		[m/s]	Geschwindigkeit
$v_{Pfropfen}$		[m/s]	Propfengeschwindigkeit
$V$		[m <sup>3</sup> ]	Volumen
$VOF$			Volume Of Fluid
$\dot{V}_{ges}$		[m <sup>3</sup> /h]	Gesamtvolumenstrom aus wässriger und organischer Phase
$\dot{V}_{org}$		[m <sup>3</sup> /h]	Volumenstrom der organischen Phase
$\dot{V}_{wä}$		[m <sup>3</sup> /h]	Volumenstrom der wässrigen Phase
$V_{wo}$	$\frac{\dot{V}_{wä}}{\dot{V}_{org}}$	[-]	Phasenverhältnis
$w$		[g/g]	Massenanteil
$wä$			wässrige Phase
$X$	$\frac{n_{i,0} - n_i}{n_{i,0}}$	[-]	Umsatz der i-ten Spezies
$x$		[m]	Weg
$Y$	$\frac{n_j - n_{j,0}}{n_{i,0}} \cdot \frac{ v_i }{v_j}$	[-]	Ausbeute der j-ten Spezies
$Z$		[Ω]	Impedanz

### Griechische Buchstaben

$\gamma_{ij}$		[N/m]	Grenzflächenspannung zwischen den Phasen i und j
$\epsilon$		[F/m]	spezifische Permittivität
$\epsilon_0$	$8,854 \cdot 10^{-12}$	[F/m]	Permittivität des Vakuums
$\epsilon_r$	$\frac{\epsilon}{\epsilon_0}$	[-]	relative Permittivität
$\eta$		[Pas]	Dynamische Viskosität
$\theta$		[°]	Benetzungswinkel
$v_{ij}$		[-]	stöch. Koeffizient der i-ten Spezies in der j-ten Reaktion
$\rho$		[kg/m <sup>3</sup> ]	Dichte
$\sigma$		[N/m]	Oberflächenspannung

## Symbolverzeichnis

---

$\sigma_B$		[N/m]	Benetzungsspannung
$\sigma_L$		[S/m]	Spezifische elektrische Leitfähigkeit
$\gamma$			Phasenanteil der VOF-Methode
$\tau$		[s]	Verweilzeit
$\phi$			Phasenfunktion der Level-Set Methode
$\nu$		[m <sup>2</sup> /s]	Kinematische Viskosität
$\Theta$		◦	Kontaktwinkel

### Dimensionslose Kennzahlen

$Ca$	$\frac{We}{Re} = \frac{\nu_{Pffropfen} \cdot \eta}{\sigma}$	[-]	Kapillarzahl (Verhältnis viskoser zu Oberflächeneffekten)
$Re$	$\frac{\rho \cdot \nu_{Pffropfen} \cdot L}{\eta}$	[-]	Reynoldszahl ( $L$ : charakteristische Länge)
$We$	$\frac{\rho \cdot \nu_{Pffropfen}^2 \cdot L}{\sigma}$	[-]	Weberzahl ( $L$ : charakteristische Länge, Verhältnis deformierender zu stabilisierenden Kräften am Pffropfen)
$Pe$	$\frac{\nu \cdot L}{D_i}$	[-]	Pécletzahl ( $L$ : charakteristische Länge, Verhältnis von Konvektion zu Diffusion)

### Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit behandelt ein Reaktorkonzept zur Durchführung mehrphasiger chemischer Reaktionen auf dem Gebiet der Mikroverfahrenstechnik. Hauptziel der Arbeit war es die flüssig/flüssig Propfenströmung in einer Kapillare auf die Anwesenheit eines Wandfilmes zu untersuchen und seinen Einfluss auf Strömungsdynamik und Stofftransport zu beurteilen.

Hierzu wurden drei verschiedene Untersuchungsmethoden gewählt, ein optisches Verfahren, ein mathematisches Berechnungsverfahren und ein elektrisches Messverfahren basierend auf der Dielektrizität der Flüssigkeiten.

Um die für die Reaktionstechnik bedeutenden Vorgänge innerhalb der Kapillare experimentell zu untersuchen wurde zunächst das lichtinduzierende Fluoreszenzverfahren angewendet. Durch Messung der Intensitätsprofile konnte eine vollständige Benetzung der Kapillarwand durch eine Phase in fl/fl Systemen nachgewiesen werden. Die Ergebnisse zeigen ein charakteristisches Stofftransportverhalten für die verschiedenen untersuchten fl/fl Systemen. Die Viskosität der Flüssigkeiten hatte einen wesentlich höheren Einfluss auf die Hydrodynamik als erwartet wurde.

Um das Strömungsverhalten der zweiphasigen Mikrokapillarströmung vorherzusagen wurde eine CFD Methodologie basierend auf der Finite-Volumen Methode und den inkompressiblen Navier-Stokes Gleichungen angewendet, wobei die Grenzfläche der Flüssigkeiten mithilfe der Volume-of-Fluid Methode als Randbedingung berechnet wurde. Durch die Simulationen konnte die Propfenentstehung und Strömung für verschiedene Stoffsysteme numerisch untersucht werden. Durch Darstellung von Vektorfeldern konnten Übereinstimmungen mit den zuvor experimentell gemachten Beobachtungen gefunden werden. Zusätzlich wurden Simulationen an einzelnen Propfen mit freier Oberfläche durchgeführt. Die Studien am Einzelpropfen zeigen die Entwicklung eines Wandfilms und sogar die charakteristische Durchbiegung beinahe stehender Propfen im Mikrokanal.

Die berührungslose Methode, die auf der Messung der stoffspezifischen dielektrischen Leitfähigkeit der Strömung beruht, wies nicht die notwendige Messgenauigkeit auf um einen Wandfilm zu messen, erlaubte jedoch die Erfassung der Strömung hinsichtlich der Pfropfenlängen und Propfenabstände. Über die Unterscheidung der Phasen hinaus konnte eine Sensitivität der Messungen auf die Strömungsgeschwindigkeit beobachtet werden, womit sich die Methode als geeignetes Verfahren für eine kombinierte Durchflussmessung und Regelung in Mikrokanälen heraus stellt.

## **Summary: Studies on liquid-liquid slug flow in the capillary microreactor for the intensification of mass-transfer limited reactions**

The presented work investigates a reactor concept for multiphase reactions in the field of micro-reaction engineering. The aim of this work is to proof the existence of a wall film in the liquid/liquid slug flow and to observe its effect on hydrodynamics and mass transport.

Three different analytical methods were chosen for this purpose, an optical method, a mathematical method and an electrical method based on the dielectricity of fluids.

At first, the method of the light induced fluoreszenz is used to observe the hydrodynamics within the capillary. The measurement of the light intensity profiles showed a fully wetted capillary wall by a sole liquid. The results show characteristical mass transport behaviours for different liquid/liquid systems. The influence of the liquid viscosity on the hydrodynamics was found to have a significantly higher impact on the hydrodynamics in microscale then expected.

A CFD methodology based on the Finite-Volume method and the incompressible Navier-Stokes equations is presented to predict the biphasic flow in a micro-capillary. The liquid/liquid interface is tracked by the Volume-of-Fluid method as the boundary condition. Slug generation and and the two-phase flow behaviour are investigated fort he different liquid systems. Consistancies with the experimental observations can be found even in the velocity vector plots. Furthermore, free surface studies on single slugs are presented. The studies show the development of a wall film on the capillary wall and the characteristic „bone“ shape of very slow slugs in the micro-channel.

The electrical method based on the fluids' specific dielectric conductivity was found not to have the sensitivity for the measurement of a thin liquid wall film, but is proved to be an excellent method to measure slug length and frequency. The different phases can be distinguished and slug velocities are measured. The method shows a high potential to be adopted in measurement and control techniques for micro-channels.

## Inhaltsverzeichnis

<b>Danksagung</b>	<b>II</b>
<b>Symbolverzeichnis</b>	<b>III</b>
<b>Zusammenfassung</b>	<b>VI</b>
<b>Kapitel 1</b>	<b>1</b>
<b>1 Einleitung</b>	<b>1</b>
1.1 Mikrostrukturen & Mikroreaktionstechnik	3
1.2 Mehrphasige Strömungen im Mikrokanal	5
1.3 Kapillar-Mikroreaktor & Taylorströmung	12
1.4 Überblick & Schwerpunkte der Forschungsarbeit	15
1.5 Literatur	19
<b>Kapitel 2</b>	<b>23</b>
<b>2 Licht induzierte Fluoreszenz zur Charakterisierung der Propfenströmung</b>	<b>23</b>
2.1 Einleitung	23
2.1.1 Fluoreszenzfarbstoffe	26
2.1.2 Auswahl der Visualisierungsreaktion	27
2.1.3 Fluoreszenzlöschung	29
2.2 Aufbau und Durchführung der Experimente	30
2.3 Ergebnisse	33
2.3.1 Propfenerzeugung und Strömungsregime	33
2.3.2 Phasengrenzfläche und die Benetzung der Kapillarwand	41
2.3.3 Anpassung einer Korrelation an die Versuchsergebnisse	47
2.3.4 Visualisierung der inneren Zirkulation durch reaktiven Quenchens	50
2.3.5 Bestimmung lokaler Konzentrationen & Mischungsgrad	53
2.3.6 Partikelzirkulation	56
2.4 Zusammenfassung	59
2.5 Literatur	62
<b>Kapitel 3</b>	<b>64</b>
<b>3 Simulation der zweiphasen Propfenströmung und numerische Erfassung des Wandfilmes</b>	<b>64</b>
3.1 Einleitung	64
3.1.1 Erhaltungsgesetze	65
3.1.2 Modellbildung	67
3.1.3 Diskretisierungsmethoden	70
3.1.4 Anfangs- und Randbedingungen	73
3.1.5 Berechnung der Grenzfläche und Darstellung der Geschwindigkeitsfelder	75
3.2 Ergebnisse	80
3.2.1 Partikeltracking im einphasigen Modell	80

3.2.2	Propfenerzeugung und Phasenverteilung	88
3.2.3	Innere Zirkulation im zweiphasigen Modell	93
3.2.4	Druckverlust	95
3.2.5	Wandfilm	98
3.2.6	Zusammenfassung	102
3.3	Literatur	103
 <b>Kapitel 4</b>		 <b>106</b>
<b>4</b>	<b>Dielektrische Methode zur berührungslosen Messung im Mikrokanal</b>	<b>106</b>
4.1	Einleitung	106
4.1.1	Messprinzip	107
4.1.2	Ideales und reales Messsignal	108
4.2	Versuchsaufbau	110
4.3	Ergebnisse	114
4.3.1	Phasenverhältnis in Abhängigkeit der Propfengeschwindigkeit	114
4.4	Zusammenfassung	118
4.5	Literatur	119
 <b>Kapitel 5</b>		 <b>121</b>
<b>5</b>	<b>Abschliessende Anmerkungen zu den angewendeten Verfahren</b>	<b>121</b>
5.1	Zum optischen Verfahren	121
5.1.1	Genauigkeit der Messungen	121
5.1.2	Der Effekt von Verunreinigungen auf die interne Zirkulation	122
5.1.3	Pfropfenerfall und Pfropfenkoaleszenz	125
5.1.4	Abhängigkeit der Fluoreszenzintensität von der Kapillargeometrie	127
5.1.5	Zur angepassten Korrelation für die Wandfilmdicke	129
5.2	Zu den Simulationen	131
5.2.1	Parasitäre Strömungen und numerische Diffusion	132
5.3	Zu den dielektrischen Messungen	133
 <b>6 Anhang</b>		 <b>136</b>
6.1	Verzeichnis der Abbildungen und Tabellen	136
6.2	Curriculum Vitae	142
6.3	Eidesstattliche Erklärung	143
6.4	Liste der Veröffentlichungen & wissenschaftlichen Beiträge	144
6.5	Messung der Benetzungswinkel und Berechnung der Grenzflächenspannung	146
6.6	Bestimmung der Intensitätsprofile	148
6.7	Theoretische Wandfilmdicken für die verwendeten Stoffsysteme	150
6.8	Vergleich der Messergebnisse mit gängigen Korrelationen	158
6.9	Zur optischen Charakterisierung der Propfenlängen und Abstände	162
6.10	Technische Ausrüstung	174
6.11	Verwendete Software	178
6.12	Stoffdaten	179

## Kapitel 1

### 1 Einleitung

Aufgrund der sich ständig verändernden wirtschaftlichen und ökologischen Rahmenbedingungen besteht ein stetiger Bedarf angewendete Produktionsverfahren zu verbessern und neue Verfahren so zu entwickeln, dass ein energieeffizienter aber auch wirtschaftlicher Betrieb gewährleistet ist. Die Prozessintensivierung ist ein geeignetes Mittel zur Verbesserung eines Verfahrens indem das Verhältnis von Ressourceneinsatz zur Verfahrensleistung verbessert wird. Die Prozessintensivierung kann insbesondere als Optimierung eines bestehenden Verfahrens durch verbesserte Gestaltung der Verfahrensparameter verstanden werden, um dessen Leistungsfähigkeit über die frühere Grenze hinaus erweitern.

Für viele Prozesse in der Chemietechnik, sowohl in Reaktoren als auch bei Trennverfahren limitiert eine Transportbeschränkung die Betriebsweise. Als Ziel der Prozessintensivierung gilt es also die Verfahrensparameter so zu optimieren, dass diese Beschränkungen überwunden werden können. Sowohl Wärme- als auch Stofftransportbeschränkungen können sich negativ auf die Leistung des Verfahrens auswirken. Einerseits kann der Wärmetransport ein reaktives Verfahren mit stark wärmegetönter Reaktion begrenzen, in dem entweder zu geringe Wärmezufuhr in die Reaktionszone einer endothermen Reaktion keine höhere Reaktionsgeschwindigkeit zulässt oder die Geschwindigkeit einer exothermen Reaktion durch weitere Einflussnahme geringer als möglich gehalten wird um die entstehende Reaktionswärme abführen zu können. Gründe für das sichere Abführen entstandener Reaktionswärme sind zumeist die Reaktorsicherheit, aber auch die Schonung temperaturempfindlicher Produkte. Dabei kann Schonung sowohl als Schutz vor thermischer Degradation, als auch als Schonung der Ausbeute eines Produktes verstanden werden. Denn sollten Nebenreaktionen im Reaktionsnetzwerk vorhanden sein, die bei Überschreitung einer Grenztemperatur in der Reaktionszone thermodynamisch begünstigt sind, kann die Selektivität zu einem gewünschten Reaktionsprodukt durch mangelnde Wärmeabfuhr sinken. Der Stofftransport kann die Leistung eines reaktiven Verfahrens begrenzen, in dem nicht soviel Edukt in die Reaktionszone transportiert wird wie maximal abreagieren könnte, oder das entstandene Reaktionsprodukt nicht schnell genug abtransportiert werden kann.

Beispielhaft für dafür sind Reaktionen, die an Phasengrenzflächen ablaufen. Eine Verringerung der Transportbehinderung hätte dabei eine unmittelbare Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit und somit eine Verkürzung der Reaktionszeit bis zu einem gewünschten Umsatz zur Folge. Ein zügiger Abtransport eines Reaktionsproduktes hemmt zudem mögliche Folgeraktionen an der Phasengrenzfläche und erhöht somit die Selektivität zu dem Reaktionsprodukt.

Die Leistung von Trennverfahren ist durch Verbesserung der Transportprozesse ebenfalls zu verbessern. Es ist unstrittig, dass die Leistung, z.B. eines Extraktionsverfahrens davon abhängig ist, wie schnell ein Wertstoff aus der Raffinatphase in die Extraktphase transportiert werden kann. Diese Extraktionsrate ist neben der Größe der Phasengrenzfläche von den Transportvorgängen in den Phasen abhängig. Eine Kenngröße für die Transportleistung in einem flüssig-mehrphasigen System ist der Stoffübergangskoeffizient ( $k_{LA}$ ), der den flächenspezifischen Stofftransport charakterisiert.

Die Miniaturisierung des Verfahrensmaßstabes, zur Steigerung der Verfahrensleistung, führt zum Gebiet der Mikroverfahrenstechnik, die sich durch die verringerten charakteristischen Längen im System und den damit erhöhten Verhältnissen von Oberflächen zu Systemvolumen und verkürzten Transportstrecken auszeichnet [WiKü04]. Das Ziel bei der Anwendung von Mikroverfahren ist es, unter Inkaufnahme der wegen der geringen Abmessungen in den Verfahren stark verringerter Durchsätze, die Gesamtleistung eines Verfahrens durch Erhöhung seiner volumenspezifischen Leistung zu verbessern. Für Verfahren mit mehrphasigen Systemen, die Transportbeschränkungen unterliegen, stellt die Mikroverfahrenstechnik vor allem durch die hohen Verhältnisse von Phasengrenzfläche zu Volumen eine Alternative zu konventionellen Verfahren dar.

Um dabei das Potenzial der Mikroverfahrenstechnik voll ausschöpfen zu können ist ein quantitatives Verständnis der Phänomene innerhalb der Verfahren unerlässlich.

Diese Arbeit soll daher einen Beitrag zur Erforschung der grundlegenden Eigenheiten eines mikroverfahrenstechnischen Systems zur Durchführung flüssig-mehrphasiger Operationen, dem Kapillar-Mikroreaktor, leisten.

## 1.1 Mikrostrukturen & Mikroreaktionstechnik

Mikrostrukturierungsverfahren wurden anfänglich zu Miniaturisierungszwecken in der Halbleitertechnik entwickelt, woraus sich Ende der 80iger Jahre die Mikrosystemtechnik entwickelt hat. Anwendungen in der technischen Chemie profitieren zunehmend in den letzten zehn Jahren von den Vorteilen mikrostrukturierten Produktionsschritten, wobei die Prozessintensivierung und eine verbesserte Prozesskontrolle die Hauptmotivation in Forschung und Entwicklung darstellen. Besonders die Möglichkeit der Umstellung von der Batch-Technik zu kontinuierlichen Verfahren mit verbesserter Reproduzierbarkeit der gewünschten Ergebnisse führt zu einer steigenden Verwendung von Mikrobauteilen in der chemischen Verfahrenstechnik [Lom06]. Auch in der (Bio-)Analytik haben sich Mikroverfahren durchgesetzt, bekannt als Lab-on-a-chip. Immunoassays zur Erkennung eines Analyten bzw. eines Antigens oder Polymerase-Ketten-Reaktionen auf einen Chip sind heute möglich. Den Durchbruch in der Chemietechnik erlangte die Mikroreaktionstechnik Mitte der neunziger Jahre als auch weltweit Chemiekonzerne die Forschung auf diesem Gebiet vorantrieben.

Mikroreaktoren zeichnen sich durch geometrische Dimensionen im Mikrometer-Bereich aus. Einen Überblick über bereits eingesetzte Mikrostrukturierungsverfahren bieten *Ehrfeld, Hessel* und *Löwe* [Ehr00]. Dabei besteht der Reaktionsraum oft aus einem oder mehreren Kanälen. Diese können wie bei vielen Lab-on-a-chip Anwendungen in Silizium oder Glas geätzt oder gefräst sein. Häufig wird der im englischen Sprachgebrauch verwendete Begriff „Silicon“ fälschlicherweise mit „Silikon“ übersetzt. Eine andere Möglichkeit sind Kapillaren, hergestellt aus zum Beispiel Polytetrafluorethylen (PTFE) oder Glas. Weitere Materialien wurden noch nicht ausreichend untersucht, da das Augenmerk bisher hauptsächlich auf das Innenleben des Mikroreaktors beruht. Aus PDMS gegossene Mikrochips bieten eine besonders einfache Herstellungsmöglichkeit und ermöglichen aufgrund der optischen Durchsichtigkeit ein breites Feld an Untersuchungsmöglichkeiten des Kanalinneren. PDMS ist jedoch schlecht beständig gegen zahlreiche organische Lösemittel. *Cygan et al.* haben ein auf Thiopolymeren basiertes Chipkonzept entwickelt, das eine hohe chemische Beständigkeit aufweist, gepaart mit einer guten optischen Durchsichtigkeit [Cyg05]. Die Kanäle in Mikrostrukturreaktoren können Durchmesser aufweisen von wenigen Millimetern bis hin zu wenigen Mikrometern, wobei ein gesamtes Reaktionssystem aus mehreren solcher

Kanäle bestehen kann. Voraussetzung ist hierfür ein geeignetes Numbering-Up Verfahren um für eine Anzahl parallel betriebener Reaktionskanälen gleiche Reaktionsbedingungen zu bieten. Zusammengefasst zu einem Element, mit Verbindungsmöglichkeiten für Zu- und Ablauf ergibt die Mikrostruktur eine Einheit, den Mikroreaktor, der wiederum mit anderen Mikroreaktoren in Reihe oder Parallel geschaltet werden kann. So werden Produktivität und Ausbeute gesteigert. Das Einsatzgebiet dieser Systeme liegt wie schon oben erwähnt neben der Analytik bei der Herstellung von Feinchemikalien, bisher in kleinem Maßstab aber mit hoher Reinheit. Das steigende Interesse und die zunehmende Forschungsleistung in Bezug auf derartige Mikrostrukturreaktoren ist deutlich an der Anzahl der Patentanmeldungen erkennbar, wobei deutsche Forschungsstandorte hier eine der weltweit führenden Positionen einnehmen (Abbildung 1.1).

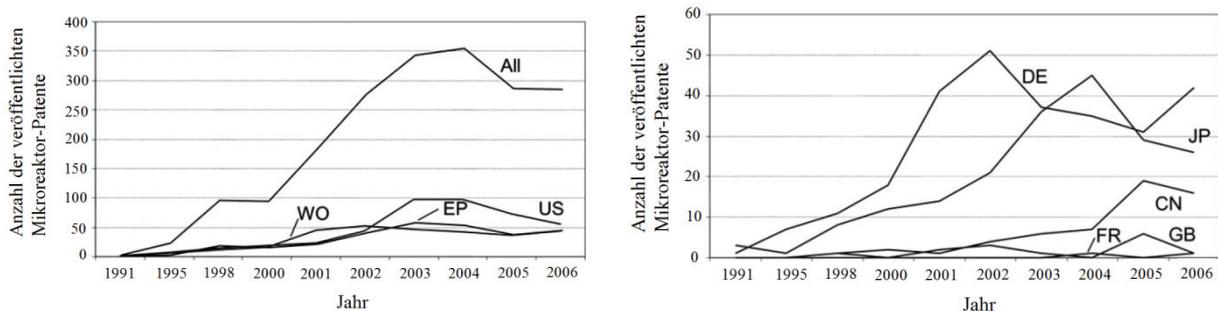


Abbildung 1.1: Anstieg der veröffentlichten Mikroreaktor-Patente  
Abgeschätzt von Hessel, Knobloch und Löwe 2008 [Hes08]

Neben den verfahrenstechnischen Grundoperationen wurden auch Mikrosysteme zur Energiegewinnung und zum Katalysatorscreening eingesetzt.

Man kann dabei die Einheiten der Mikrosysteme durch ihr Einsatzgebiet unterscheiden:

- Mikromischer (einphasig, hoher Mischungsgrad)
- Mikrowärmeaustauscher (einphasig, hoher Wärmeaustauschkoeffizient)
- Mikroseparatoren (zweiphasig, hoher Entmischungsgrad)
- Gasphasenreaktoren (einphasig, hoher Mischungsgrad, hohe Reaktionsraten)
- Flüssigphasenreaktoren (einphasig, hoher Mischungsgrad, hohe Reaktionsraten)
- Gas/Flüssig Phasen Reaktoren (zweiphasig, hohe Stofftransportraten)
- Flüssig/Flüssig Phasen Reaktoren (zweiphasig, hohe Stofftransportraten)

Als Vorteil zu nennen sind der geringe Platz-, Material- und Energieverbrauch bedingt durch die kleinen Abmessungen. Ferner lässt sich ein hoher Stoff- und Energietransport in Mikromischern bzw. Mikrowärmeaustauschern erzielen. Dabei können Wärmetransportkoeffizienten von bis zu  $25000 \text{ W/m}^2 \text{ K}$  erreicht werden, im Gegensatz zu konventionellen Austauschern mit Koeffizienten von  $2500 \text{ W/m}^2 \text{ K}$ . Der typische Durchmesser von Wärmeaustauscherkanälen in einem MWT liegt zwischen  $50 \mu\text{m}$  bis  $500 \mu\text{m}$ . Die Grenzschicht zwischen zwei Phasen ist in einem Mikroreaktor (Mikromischer) dabei wenige zehntel Mikrometer dick, was auch verantwortlich für den erhöhten Stoffaustausch ist. Ferner lässt sich das Oberflächen-zu-Volumen Verhältnis enorm steigern, die Werte liegen hier in einem Bereich von  $10000$  bis  $50000 \text{ m}^2/\text{m}^3$ . Klassische Industrieanlagen bzw. Laborbehälter haben Oberflächen-zu-Volumen Verhältnisse von  $100$  bis  $1000 \text{ m}^2/\text{m}^3$  [Ehr00], besonders energieintensive Systeme wie die Düsen Einspritztechnik (Impinging-Jets Reaktor) bis zu  $3000 \text{ m}^2/\text{m}^3$  [Deh01]. Ein weiterer Vorteil der geringen Abmessungen ist die erhöhte Prozesssicherheit, da von der Menge her weniger gefährliche Stoffe einen einzelnen Kanal bzw. den Reaktionsraum passieren. Zusätzlich erlauben die geringen Durchmesser eine wesentlich bessere Kontrolle der Reaktionstemperatur. Anfänglich wurden auch geringe Kosten der Mikroverfahren im Gegensatz zu konventionellen Verfahren erwartet, wobei jedoch bisher die kostenintensive Meß- und Regelungstechnik Aussen vor gelassen wurde. Eine umfangreiche Betrachtung des Mikroverfahrensprozesses, welches zB. auch Eduktvorbereitung und Produktaufbereitung beinhaltet muss in Zukunft noch abgeschätzt werden. Auch in Bezug zum kostenintensiven Scale-Up vom Labormaßstab über ein Miniplant zur fertigen großindustrieller Anlagen, können vergleichsweise beim Numbering-Up ein einzelnes Mikroreaktionssystem beliebig vervielfältigt werden, woraus geringere Kosten durch Massenanfertigung einer Struktur entstehen können.

## 1.2 Mehrphasige Strömungen im Mikrokanal

Mehrphasige Reaktionssysteme bilden einen wichtigen Anwendungsbereich der chemischen Verfahrenstechnik. Einige Beispiele sind Oxidationen, Nitrierungen, Hydrierungen und Chlorierungsreaktionen. Eine ausführliche Übersicht derartiger Verfahren und neuer Verfahren bieten *Winacker & Kühler* [WiKü04]. Hierbei ist es erforderlich eine möglichst optimale gas-flüssig oder flüssig-flüssig Kontaktfläche zwischen den Fluiden zu schaffen. Zusätzlich können Feststoffe, wie zB. zur Durchführung einer heterogen katalysierten

Reaktion von Bedeutung sein, wie zB. die vorgestellten Reaktorkonzepte von *Kiwi-Minsker & Renken* [Min05]. Besonders das Gebiet der gas-flüssigen Reaktionen wird aufgrund der einfacheren gas-flüssig Phasentrennung intensiv untersucht. Aufgrund des hohen Dichteunterschiedes zwischen den Phasen kann bei den gas-flüssig Reaktionen eine wesentlich schnellere gravitationsbedingte Trennung des Reaktionsgemisches nach der Reaktion erreicht werden. Hier wurden zum Beispiel bereits die Hydrierung von Aldehyden im Kapillar-Mikroreaktor [Oen05] und die Kopplung der Dampfreformierung mit der Oxidation von Methan [Mar06] erfolgreich durchgeführt. Ein weiteres, auch wirtschaftlich besonders interessantes Verfahren ist die Ozonolyse, bevorzugt im Fallfilm-Reaktor durchgeführt [Nor10]. Nach einer Einschätzung aus dem Jahr 2005 machen die hier für den Kapillar-Mikroreaktor interessanten heterogenen Zweiphasenreaktionen ungefähr 20% der im Labormaßstab durchgeführten Reaktionen aus (Abb.: 1.2).

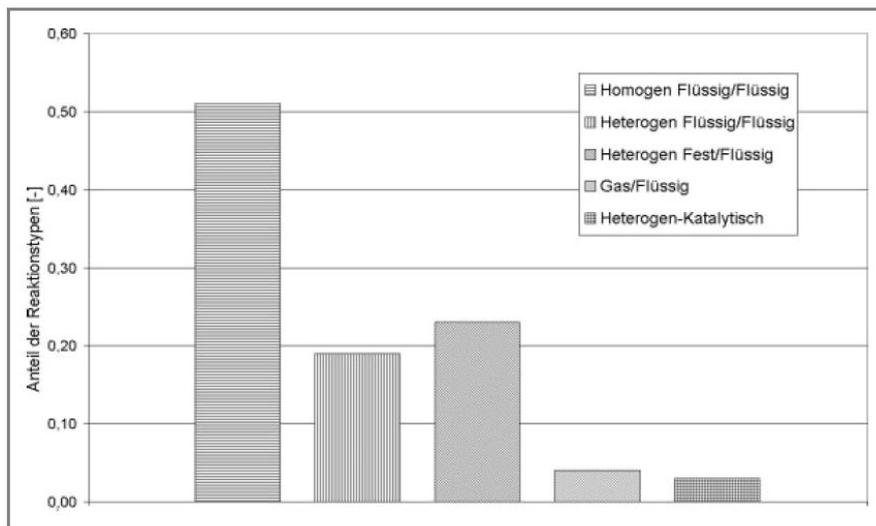


Abbildung 1.2: Verteilung der im Labormaßstab durchgeführten Reaktionstypen nach Phasenzustand [Schm05]

Eine der ersten Einteilungen der Mikroreakortypen ist in der Dissertation von *C. Wille* aus dem Jahr 2000 zu finden [Wil00]. Bis heute entwickelte und angewendete Mikrostrukturreaktoren sind:

- runder/quadratischer Mikrokanal (Einkanalsystem, Parallel- oder Kreuzströmer)
- Membran-Mikroreaktor
- Mikrofestbett-Reaktor

- Platten- und Stapelmikroreaktor
- Mikrofallfilmreaktor

Bei der fluid-mehrphasigen Durchströmung von Mikrokanälen treten neben der Pfropfenströmung (slug-flow/Taylor-flow) abhängig vom Durchsatz der jeweiligen Phasen auch Blasenströmung (bubble-flow) oder Ringströmung (annular-flow) auf (Abbildung 1.3). Für Mehrphasenströmungen im Mikrokanal mit einer Gasphase haben *Taylor* [Tay61] und *Bretherton* [Bre61] bereits im Jahre 1961 die Strömungsregime charakterisiert. In den vergangenen Jahren haben *Thulasidas et. al* [Thu97], *Mandal et al.* [Man08] und *Dessimoza et al.* [Des08] die Taylor-Strömung für gas/flüssig Systeme umfangreich studiert. Bei hohem Durchsatz der flüssigen Phase tritt die Blasenströmung und bei hohem Durchsatz der gasförmigen Phase die Ringströmung auf. Die Flüssigphase bildet dabei den Ring aus. Abhängig von der Pfropfengeschwindigkeit, dem Kapillardurchmesser und vom Stoffsystem verbleibt im Pfropfenströmungsregime ein dünner flüssiger Wandfilm um die Gaspfropfen.

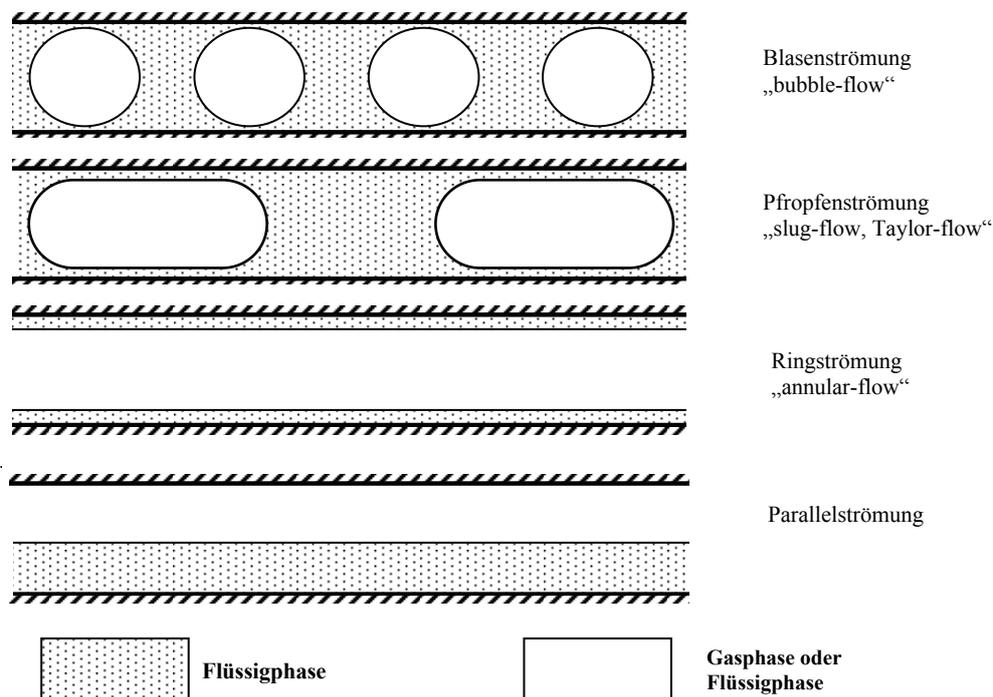


Abbildung 1.3: Stabile Strömungsregime bei der mehrphasigen Kapillardurchströmung

*Bretherton* hat für die Dicke des Wandfilmes eine potenzielle Abhängigkeit von der Kapillarzahl ( $Ca$ ), die das Verhältnis von Volumen- zu Oberflächenkräften in der Strömung beschreibt und der Kanalgeometrie gefunden [Bre61].

Nachfolgend sind theoretische Wandfilmdicken gemäß einiger Korrelationen für Gaspfropfenströmungen aus der Literatur [Fri08; Kre05] im Bereich  $10^{-4} < Ca < 5 \cdot 10^{-3}$  für eine Kapillare mit Kreisquerschnitt und 1000  $\mu\text{m}$  Innendurchmesser aufgeführt. Zur Berechnung der Wandfilmdicke sind die in Anhang 6.12 aufgeführten Stoffdaten verwendet worden. Die Kapillarzahl wurde, dem Vorschlag von *Zorin & Churaev* [Ers01; Zor92] entsprechend, jeweils mit der Viskosität der Wandfilmphase und der Grenzflächenspannung der beiden Phasen gebildet.

$$h = 1,34 \cdot r_{Kap} \cdot Ca^{\frac{2}{3}} \quad \text{Bretherton [Fri08]} \quad 1.1$$

$$h = r_{Kap} \cdot \sqrt{\frac{\eta}{\gamma}} \cdot \left( -0,05 + 0,89 \cdot \sqrt{v_{Ppropfen}} \right) \quad \text{Marchessault und Mason [Fri08]} \quad 1.2$$

$$h = 0,18 \cdot 2r_{Kap} \cdot \left( 1 - \exp\left(-3,1 \cdot Ca^{0,54}\right) \right) \quad \text{Irandoost und Andersson [Fri08]} \quad 1.3$$

$$h = 2r_{Kap} \frac{0,66 \cdot Ca^{\frac{2}{3}}}{1 + 3,33 \cdot Ca^{\frac{2}{3}}} \quad \text{Aussillious und Quéré [Kre05]} \quad 1.4$$

$$h = 0,5 \cdot r_{Kap} \cdot \sqrt{Ca} \quad \text{Fairbrother und Stubbs [Fri08]} \quad 1.5$$

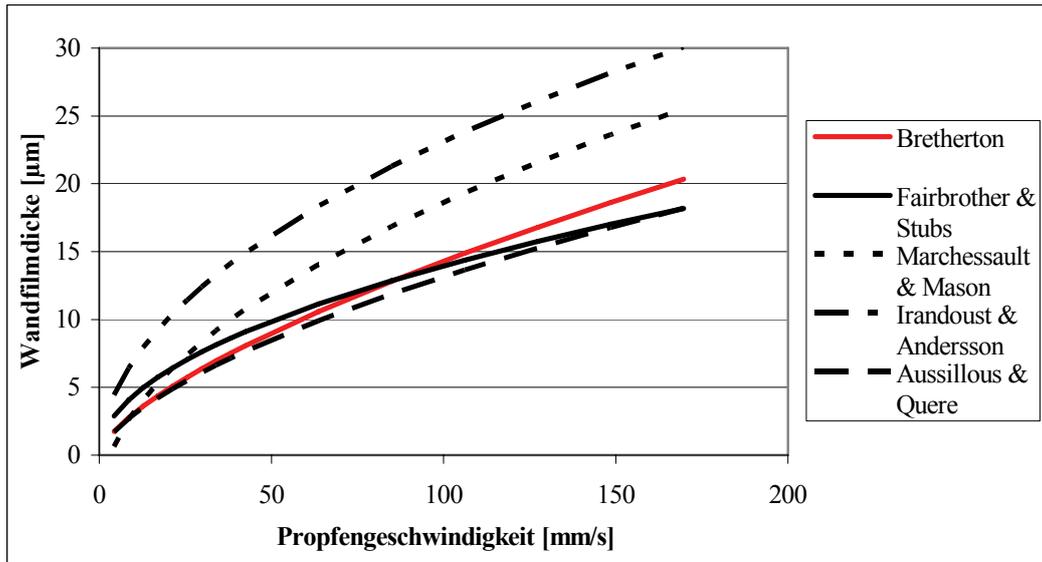


Abbildung 1.4: Theoretische Wandfilmdicken bei der Pfpfenströmung gemäß gängiger Korrelationen für  $r_{Kap} = 0,5 \text{ mm}$ ; Petroleum/Wasser (Korrelationen wurden für Gaspfpfenströmungen angepasst)

Einen Überblick über weitere Korrelationen für die Wandfilmdicke (Abbildung 1.4) sowie über den zu erwartenden Druckverlust einer Pfpfenströmung geben *Fries und Trachsel* für rechteckige Kanalquerschnitte [Fri08], sowie einen ausführlichen Überblick über Pfpfenströmungen mit Gasphase, für rechteckige und kreisförmige Kanalquerschnitte *Kreutzer et al.* [Kre05].

Die Forschungen zur flüssig/flüssig-Pfpfenströmung im Mikroreaktor wurden in jüngerer Vergangenheit stark intensiviert. In den 1960er Jahren untersuchten *Hodgson & Charles* die Möglichkeiten des Pipelinetransportes von Ölpfpfen [Hod63a; Hod63b]. Im Jahre 1979 stellte dann die Arbeitsgruppe von *J.N. Nikelly* erstmals die Pfpfenströmung in Kanälen von weniger als einem Millimeter Durchmesser vor [Nik79]. Die Steigerung des Stofftransportes [Bur01; Kas07a] und die Steigerung von Selektivitäten zu gewünschten Produkten [Dum03] weisen auf hohes Potenzial für Verfahren mit flüssig-mehrphasigen Systemen hin.

Die beobachteten hohen Transportraten in der flüssig/flüssig-Pfpfenströmung werden auf eine interne Zirkulation der Pfpfen, die durch die Wandreibung induziert wird, zurückgeführt. Der rasche konvektive Transport durch die Zirkulationen innerhalb eines Pfpfens intensiviert Mischvorgänge ohne den Einsatz mechanisch bewegter Bauteile. *Harries et al.* [Har03] sowie *Kashid et. al* [Kas05] stellten Modelle für die Pfpfenströmung mit interner Zirkulation vor. *Kashid* führte darüber hinaus Untersuchungen zu den Druckverlusten der Pfpfenströmung durch [Kas07b]. Die Druckverlustmessungen wiesen

auf die Existenz eines Wandfilmes zwischen Pfropfen und Kapillarwand, wie er für mehrphasige Kapillarströmungen mit Gas- und Flüssigphase bereits untersucht wurde, hin. Trotz des oftmals beobachteten Auftretens von Wandfilmen bei Gaspfropfenströmungen ist die Ausbildung eines solchen Filmes in flüssig-mehrphasigen Systemen aufgrund der deutlich höheren Viskosität der Pfropfenphase nicht selbstverständlich. Den gleichen Mechanismus zur Filmbildung wie bei einer Gaspfropfenströmung, für den eine Abhängigkeit von der Kapillarzahl ( $Ca$ ) gefunden wurde, vorausgesetzt, bildet sich der Wandfilm bei flüssigen Pfropfen gegen den deutlichen höheren viskosen Widerstand der Pfropfen aus. Während die Oberflächenkräfte an einer Phasengrenze zweier Flüssigkeiten in der gleichen Größenordnung liegen wie bei einer aus Gas und Flüssigkeit, ist das Verhältnis der Viskositäten etwa um den Faktor 1000 kleiner. Neben der Grenzflächenspannung behindert also noch die Viskosität der Pfropfen (schwach wandbenetzende Phase) die Ausbildung des Wandfilmes bei flüssiger Pfropfenströmung. Die Viskosität der wandbenetzenden Phase begünstigt die Filmbildung hingegen (Abbildung 1.5).

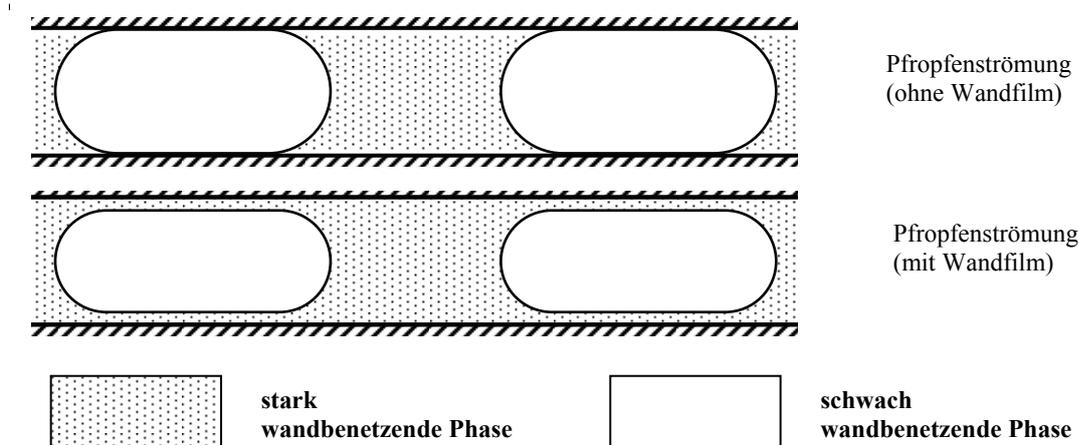


Abbildung 1.5: Pfropfenströmung zweier nicht mischbarer Flüssigkeiten, mit und ohne Wandfilm

Auf die Anwesenheit eines Wandfilmes weisen auch die Ergebnisse von *Zorin & Churaev* hin, die bei flüssig-mehrphasigen Systemen einen Film der Phase mit der stärkeren Wandbenetzungseigenschaft beobachtet haben. Die beobachtete Filmdicke wurde analog zu den Gaspfropfenströmungen mit der Kapillarzahl ( $Ca$ ) der Strömung korreliert [Ers01; Zor92]. *Zorin & Churaev* bildeten die Kapillarzahl mit der Grenzflächenspannung der beiden flüssigen Phasen und der Viskosität der wandbenetzenden Phase.

$$Ca = \frac{v_{P\text{ropfen}} \cdot \eta_{\text{Film}}}{\gamma_{\text{Film},P\text{ropfen}}} \quad 1.6$$

$$h = \left( \frac{A \cdot r_{\text{Kap}}}{6\pi \cdot \gamma_{\text{Film},P\text{ropfen}}} \right)^{\frac{1}{3}} + 1,32 \cdot r_{\text{Kap}} \cdot Ca^{\frac{2}{3}} \quad 1.7$$

Der erste Term der Korrelation beschreibt die statische Filmdicke im Ruhezustand. Unter der Annahme einer Hamaker-Konstante ( $A$ ) von 50 fJ (Literaturwert für Öl und Quarzglas) ergeben sich statische Filmdicken im einstelligen Mikrometerbereich. Mit zunehmender Ppropfengeschwindigkeit gewinnt der zweite Term für die dynamische Filmdicke, der gut mit der Korrelation von *Bretherton* für Gaspropfenströmungen übereinstimmt, an Gewicht (Abbildung 1.6).

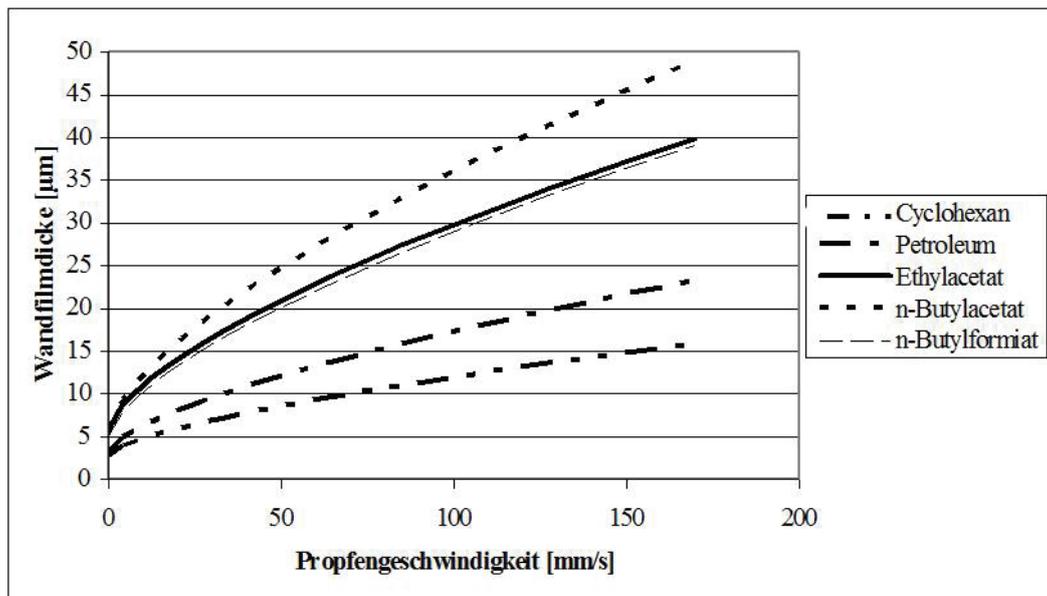


Abbildung 1.6: Berechnete Wandfilmdicke bei der flüssig/flüssig-Ppropfenströmung für verschiedene Stoffsysteme [Ers01]

Ein Wandfilm würde in jedem Fall die Eigenschaften der Strömung maßgeblich beeinflussen. Einerseits würde die interne Zirkulation der Ppropfen nicht durch die Wand selbst sondern durch den Film induziert. Das Geschwindigkeitsprofil im Propfen ist damit nicht mehr direkt von der Wandrauigkeit abhängig. Es wäre ein Geschwindigkeitsprofil im Film, wie es für Ppropfenströmungen größeren Maßstabs bereits vermessen wurde [Nog06], zu erwarten. Der Wandfilm würde durch seine fluiden Eigenschaften zu einer geringeren, als der wandinduzierten internen Zirkulation führen. Durch die Anwesenheit eines Wandfilmes wäre

jedoch auch eine deutlich vergrößerte Oberfläche des Pfropfens vorhanden, die den potenziellen diffusiven Transport zwischen den Phasen vergrößert. *Kashid* erwartet in einer 1000  $\mu\text{m}$  Kapillare eine vierfach vergrößerte Phasengrenzfläche im Fall der Anwesenheit eines Filmes der der Gesetzmäßigkeit von *Bretherton* (Gleichung 1.1) folgt [Kas07a].

Obwohl schon in früheren Veröffentlichungen versucht wurde, einen Wandfilm zu beschreiben [Nor84; Kas05; WiKü04], und sowohl Ergebnisse für den Druckverlust der Strömung als auch für den stattfindenden Stofftransport die Anwesenheit des Wandfilmes indizieren, ist in der Literatur kein eindeutiger Nachweis des Filmes und seiner Eigenschaften, beispielsweise durch fotografische oder andere optische Methoden zu entnehmen.

### 1.3 Kapillar-Mikroreaktor & Taylorströmung

Der Kapillar-Mikroreaktor (KMR) ist ein geeigneter Apparat zur Durchführung von kontinuierlichen Verfahren innerhalb der Mikroskala. Als Rohrreaktor im Durchmesserbereich bis 1000  $\mu\text{m}$  unterliegt er bei mehrphasiger Durchströmung besonderen Gesetzmäßigkeiten, die vor allem auf den abnehmenden Einfluss von Volumeneffekten bei starker Verringerung der Reaktordimensionen zurückzuführen sind. Mit verringerter charakteristischer Länge gewinnen Oberflächeneffekte wie z.B. Grenzflächenspannungen an Bedeutung. Eine Besonderheit des KMR ist die sich einstellende Taylor-Strömung, in Bezug auf die sich bildenden Fluidsegmente auch Pfropfen-Strömung, welche unter bestimmten Betriebsparametern bei nicht mischbaren Fluiden auftritt. Auf Grund der geringen Abmessungen der Kanäle überwiegen also die sogenannten Mikrokräfte (z.B. Oberflächenspannung, örtliche Wandreibung) gegenüber den Makrokräften (z.B. Schwerkraft).

Bei sehr kleinen Kapillarzahlen überwiegt somit die Grenzflächenspannung die sich zwischen den zwei Fluiden einstellt. Wie bereits bei gas-flüssig Propfenströmungen nachgewiesen, entsteht eine Strömung mit einer kontinuierlichen wandbenetzenden Phase und der zweiten fluiden Phase, eingeschlossen in der kontinuierlichen Phase. Dabei ist die Phasengrenzfläche undurchlässig für konvektiven Stofftransport wohl aber für diffusiven Stofftransport. Aufgrund der dünnen Grenzschicht und des großen Verhältnisses zwischen Fluid-Kontaktfläche und Reaktorvolumen eignet sich der KMR besonders gut für die Prozessintensivierung stofftransportlimitierter Reaktionen. Die innere Zirkulation in den Pfropfen begünstigt zudem den Stofftransport (Abbildung. 1.7).

Wie bereits erwähnt entsteht in den Kapillaren oft keine rein segmentierte Strömung, sondern eine Pfropfenströmung, bei der eine Phase die andere umschließt. Die umschließende Phase ist dabei die wandbenetzende Phase und bildet einen mikrometer dicker Wandfilm zwischen Wand und der eingeschlossenen, nicht wandbenetzenden Phase.

In der vorangegangenen Arbeiten wurden bereits Untersuchungen zur Steigerung der Verfahrensleistung bei Verfahren mit flüssig-mehrphasigen Systemen in Mikro-Kapillaren, sowohl für reaktive als auch separative Verfahren, durchgeführt. Folglich wird nur auf flüssig-flüssig Systeme eingegangen, da gasförmige Reaktionsmedien nicht Gegenstand dieser Arbeit sind. Anfänglich zogen *Kinkel & Tomlinson* die Anwendung eines KMR für die pharmazeutische Industrie in Betracht [Kin80]. Nachdem eine organisch-wässrige Propfenströmung durch eine PTFE Kapillare (ID = 0.7mm) gefördert wird, wird das Gemisch anschliessend in einem Phasentrenner bestehend aus PTFE und Glas getrennt. Die Stofftrennung beruhte auf den hydrophoben, bzw. hydrophilen Benetzungseigenschaften der Substanzen. Im selben Jahr stellte *Kawase* verschiedene Konfigurationen von flüssig-flüssig Phasentrennern vor, gespeist von einem Mikrokanal mit 0.8 Millimetern Durchmesser [Kaw80]. Erst im Jahre 2001 griffen *Burns & Ramshaw* das Konzept der Propfenströmung im Mikrokanal für die chemische Reaktionstechnik auf [Bur01]. Die flüssig zweiphasige Propfenströmung wurde in einem Glaskanal erzeugt und das Stofftransportverhalten mit einer Säure-Base Reaktion untersucht. Die sich eintellende Strömung hing hierbei von der Einlassgeometrie und der Strömungsgeschwindigkeit ab.

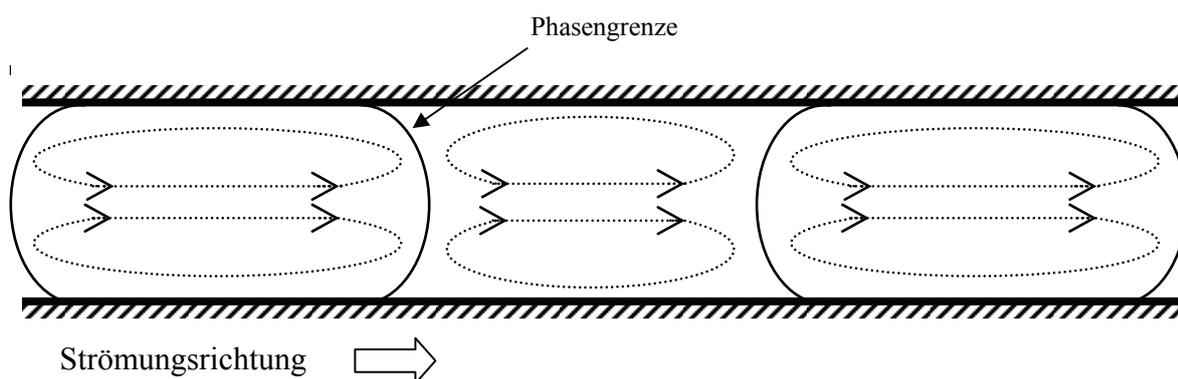


Abbildung 1.7: Pfropfenströmung zweier nicht mischbarer Flüssigkeiten, erstmals von *L. Nord & B. Karlberg* beobachteter Zirkulationsstrom innerhalb der Propfen [Nor84]

Bei der Nitrierung von Aromaten im Mikrokanal mit Pfropfenströmung beobachteten *Burns & Ramshaw* [Bur01] eine deutliche Beschleunigung der transportlimitierten Reaktion.

Die vergleichsweise sehr hohen Transportraten bei der Pfropfenströmung werden neben dem hohen Verhältnis von Phasengrenzfläche zum Volumen auf die interne Zirkulationen in den Pfropfen, die durch deren Wandreibung induziert werden, zurückgeführt [Har03].

*Dummann et al.* konnten erhöhte Selektivitäten zu den einfachnitrierten Aromaten nachweisen und führten diese auf den schnellen Stoff- und Wärmetransport durch die interne Zirkulation der Pfropfen, also auf das hemmen der Folgereaktion zu den Mehrfachnitrierten, aufgrund starker Rückvermischung aus der Reaktionszone, zurück [Dum03]. *Kashid* hat die Mikrokapillare mit Pfropfenströmung als generelle Alternative zu konventionellen flüssig/flüssig-Kontaktoren vorgestellt, indem die Intensivierung von Extraktionsvorgängen nachgewiesen wurde [Kas07a].

Sofern im Kapillar-Mikroreaktor eine dreiphasige Strömung aufgegeben werden kann, beispielsweise durch Einbringung eines in den Pfropfen zirkulierenden Feststoffes, eignet sich der Apparat auch zur heterogenen Katalyse mit einer mitbewegten Katalysatorphase. Die Vorteile eines solchen Verfahrens liegen in der definierten Vermischung des Katalysators im Reaktionssystem einerseits und der Möglichkeit einer kontinuierlichen Katalysatorabtrennung bzw. dessen Erneuerung andererseits. Die grundsätzliche Handhabbarkeit von Suspensionen in Mikrostrukturen konnte bereits erfolgreich gezeigt werden [Kim02; Nic00; Ufe11; Wil02]. Der KMR zeichnet sich neben seinen Vorzügen durch hohe Transportraten und seine reaktionstechnischen Eigenschaften durch seinen analog zu konventionellen Rohrreaktoren geringen technischen Aufwand aus (Abbildung 1.8). Die Pfropfenströmung wird durch einen statischen Mischer, üblicherweise ein T-Stück oder ein Y-Stück induziert, wobei die zwei Phasen kontinuierlich in den Reaktor gepumpt werden.

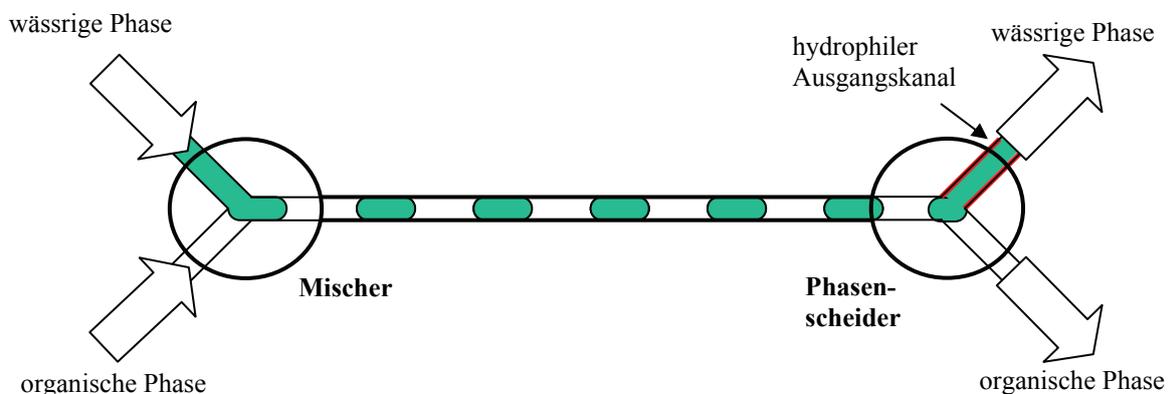


Abbildung 1.8: Prinzip eines Mikrokapillarreaktors mit Mischer und Phasenscheider

Bei der anschließenden Trennung der Phasen kann neben konventionellen Dekantern auch die unterschiedliche Benetzungseigenschaft der Phasen genutzt werden [Kin80; Kaw80]. Die hohen Verhältnisse von Oberflächen zu Volumina und der zugehörigen typischen Kräfte erlauben es ohne Beeinflussung durch die Schwerkraft die Phasen zu trennen, indem beispielsweise der wässrigen Phase ein hydrophiler Ausgangskanal des Phasenscheiders angeboten wird und der organischen Phase ein hydrophober Ausgangskanal verbleibt. *Kashid* gibt einen Überblick über verschiedene Phasenscheider und ihre Trennleistung [Kas07a]. Da die Vorzüge der Mikroverfahrenstechnik in Kapillaren beim Betrieb im Pfropfenströmungsregime noch verstärkt werden ist auch vertieftes Verständnis der Vorgänge in der Pfropfenströmung unerlässlich um Mikroverfahren mit mehrphasigen Systemen in Kapillaren optimal auslegen und berechnen zu können.

### 1.4 Überblick & Schwerpunkte der Forschungsarbeit

Die Forschungen am Lehrstuhl TCB zur flüssig-mehrphasigen Pfropfenströmung im Mikroreaktor wurden in jüngerer Vergangenheit stark intensiviert. Die Steigerung des Stofftransportes [Bur01; Kas07a] und die Steigerung von Selektivitäten zu gewünschten Produkten [Dum03] weisen auf hohes Potenzial für Verfahren mit flüssig-mehrphasigen Stoffsystemen hin. Eine Weiterentwicklung der KMR Technologie stellt hierbei die Durchführung der Benzolnitrierung in einem zweistufigem Verfahren dar [Ufe10]. Hier konnte mit der Integration eines flüssig/flüssig Phasentrenners die prinzipielle Durchführbarkeit einer seriellen KMR Verschaltung gezeigt werden. Die beobachteten hohen Transportraten in der Pfropfenströmung werden auf die interne Zirkulation der Pfropfen, die durch die Wandreibung induziert wird, zurückgeführt. Der konvektive Transport durch die Zirkulationen verringert Konzentrationsgradienten innerhalb der Propfen. Nach *Harries et al.* [Har03] stellten auch *Kashid et. al* [Kas05] Modelle für die Pfropfenströmung mit interner Zirkulation vor. In jüngster Zeit wurde von *Mendorf et al.* ein Numbering-Up Verfahren zum parallelen Betrieb mehrerer KMR entwickelt [Men10]. Hier ist es erstmals gelungen ohne bewegte mechanische Teile eine Verteilung der Propfenströmung in mehreren Kanälen zu erzeugen.

Die zuvor erwähnten Druckverlustmessungen von *Kashid* wiesen auf die Existenz eines Wandfilmes zwischen Pfropfen und Kapillarwand, wie er für mehrphasige Kapillarströmungen mit Gaspfropfen bereits beobachtet und untersucht wurde, hin.

Vorrangiges Ziel dieser Arbeit ist es die flüssig-flüssig Pfropfenströmung auf die Existenz eines Wandfilms zu überprüfen. Sofern ein Wandfilm nachgewiesen werden kann, sollen seine Eigenschaften bezüglich der Kapillarzahl ( $Ca$ ) der Pfropfenströmung, also für verschiedene Stoffsysteme und Strömungsgeschwindigkeiten, und darüber hinaus für verschiedene Kapillarmaterialien, d.h. für verschiedene Benetzungseigenschaften der Strömung, untersucht werden.

Für die Nutzung des Mikrokapillarreaktors mit flüssig-mehrphasiger Pfropfenströmung ist das Verständnis der Transportvorgänge, die dieses Konzept auszeichnen unerlässlich. Das Ziel dieser Arbeit ist daher die Theorien bezüglich der Existenz eines Wandfilms und der internen Zirkulation der Pfropfen durch Untersuchung der Strömung mit verschiedenen Methoden zu überprüfen. Es soll untersucht werden welche Form die interne Zirkulation innerhalb der Pfropfen hat, und wie sich die Zirkulation auf den Stofftransport auswirkt. Aus verfahrenstechnischer Sicht entspricht dies einer Charakterisierung des Kapillar-Mikroreaktor als Prozessintensivierungs-Tool.

Hierzu wurden drei verschiedene Untersuchungsmethoden gewählt, ein laserbasiertes optisches Verfahren, ein physikalisch mathematisches Berechnungsverfahren und ein elektrisches Messverfahren basierend auf der Dielektrizität der Flüssigkeiten.

### **Optisches Messverfahren**

In diesem Abschnitt soll überprüft werden, ob die Form der Phasengrenzfläche mit optischen Methoden bestimmt werden kann. Dazu sollen die Gestalt der „Kappen“ der konvexen Pfropfen, des zylindrischen Teils der Pfropfen und des Übergangs der Pfropfenteile zueinander untersucht werden

Um die für die Reaktionstechnik bedeutenden Vorgänge innerhalb der Kapillare experimentell zu untersuchen werde zunächst das lichtinduzierende Fluoreszenzverfahren angewendet (Kapitel 2). Hierbei wird einer flüssigen Phase ein fluoreszierender Farbstoff hinzugegeben dessen Fluoreszenzintensität pH-Wert abhängig ist (Kapitel 2.1.1). Durch Messung der Intensitätsprofile konnte eine vollständige Benetzung der Kapillarwand durch eine Phase in fl/fl Systemen nachgewiesen werden (Kapitel 2.3.2).

Die optische Erfassung des Wandfilmes hat, analog zu den in der Literatur gut untersuchten Pfropfenströmungen mit Gaspfropfen, eine stoffsystem- und strömungsgeschwindigkeits-

abhängige Entwicklung der Dicke des Wandfilmes gezeigt. Die Messdaten wurden zur Anpassung einer eigenen Korrelation genutzt, bei der die Benetzungseigenschaften der eingesetzten Medien bezüglich des Mikrokapillarreaktors berücksichtigt wurden (Kapitel 2.3.3).

Bei Zugabe einer Säure in die benachbarte Propfenphase findet nach Diffusion über die Phasengrenzfläche eine Fluoreszenzlöschung statt. Aus den aufgenommenen Intensitätsprofilen kann der lokale pH-Wert zeitlich aufgelöst ermittelt werden. Mit der zeitlichen pH-Wert Änderung werden lokal Diffusion, Konvektion und Reaktion optisch zugänglich gemacht (Kapitel 2.3.4). Die Ergebnisse zeigen ein charakteristisches Stofftransportverhalten für die verschiedenen untersuchten fl/fl Systemen, welches sich besonders durch radiale Diffusion am Propfen auszeichnet.

In der wandbenetzenden Phase wurde immer vollständige interne Zirkulation und daraus folgend eine sehr gute Durchmischung der Phase nachgewiesen. Die Beobachtungen gelten sowohl für Glaskapillare welche bevorzugt von der wässrigen Phase benetzt wird, als auch PTFE-Kapillare welche von der hydrophoben organischen Phase benetzt wird (Kapitel 2.3.5). Die Ausprägung der internen Zirkulation, wurde auf ihre Abhängigkeit vom Stoffsystem und Betriebsparametern untersucht. Durch Zugabe monodisperser, fluoreszierender Mikropartikeln konnten konvektive und stagnante Zonen aufgeklärt werden (Kapitel 2.3.6).

### **Simulation der Hydrodynamik und der Phasengrenzfläche**

Um das Strömungsverhalten der zweiphasigen Mikrokapillarströmung vorherzusagen wurde eine CFD Methodologie basierend auf der Finite-Elemente Methode und den inkompressiblen Navier-Stokes Gleichungen angewendet (Kapitel 3). Die zweidimensionalen Simulationen beschreiben die Grenzfläche der Flüssigkeiten mithilfe der Volume-of-Fluid Methode als Randbedingung, die Krümmung der Propfenenden wird mit experimentell ermittelten Kontaktwinkeln beschrieben (Kapitel 3.1). Durch die Simulation eines T-Stücks mit anschliessendem linearem Mikrokanal konnte die Propfenentstehung und Längenverteilung für verschiedene Stoffsysteme numerisch untersucht werden (Kapitel 3.2.2). Die Darstellung von Vektorfeldern erlaubte eine Betrachtung der Hydrodynamik, welche grosse Übereinstimmungen mit den zuvor experimentell gemachten Beobachtungen aufweist (Kapitel 3.2.3). Zusätzlich wurden Simulationen an einzelnen Propfen durchgeführt, die in die mit der zweiten Phase gefüllten Mikrokapillare aufgegeben werden. Die Studien am

Einzelpropfen zeigen die Entwicklung eines Wandfilms und die charakteristische Durchbiegung beinahe stehender Propfen (Kapitel 3.2.5).

### **Dielektrisches Verfahren zur Erfassung der Propfenströmung**

Es soll überprüft werden, ob die berührungslose elektrische Charakterisierung der Ppropfenströmung dazu geeignet ist die Eigenschaften der Strömung hinsichtlich der Ppropfenlängen und Ppropfenabstände sowie der Ppropfengeschwindigkeit zu überwachen. (Kapitel 4).

Neben den optischen und mathematischen Methoden wurde versucht eine dielektrische Methode zur Messung des Wandfilmes zu entwickeln. Die berührungslose Methode, die auf der Messung der stoffspezifischen dielektrischen Leitfähigkeit der Strömung beruht, wies nicht die notwendige Messgenauigkeit auf um Messungen im Mikrometerbereich durchzuführen (Kapitel 4.3). Jedoch erlaubt sie die Erfassung der zweiphasen Strömung hinsichtlich der Ppropfenlängen und Propfenabstände (Kapitel 4.3.1). Die Messmethode erlaubt es zudem Störungen der Ppropfenströmung, wie unregelmäßige Ppropfenlängen- und Abstandsverteilungen sowie unerwünschte Gasblasen zu detektieren. Über die Überwachung der Phasen hinaus konnte eine Sensitivität der Messungen auf die Strömungsgeschwindigkeit beobachtet werden, womit sich die Methode als kombinierte Durchflussmessung und Strömungsüberwachung herausstellt (Kapitel 4.4).

## 1.5 Literatur

- [Bur01] J.R. Burns, C. Ramshaw  
*The intensification of rapid reactions in multiphase systems using slug flow in capillaries*  
Lab on a Chip 1, 10 (2001) 10-15
- [Bre61] F.P. Betherton  
*The motion of long bubbles in tubes*  
Journal of Fluid Mechanics 10, 2 (1961) 166–188
- [Cyg05] Z.T. Cygan, J.T. Cabral, K.L. Beers, E.J. Amis  
*Microfluidic platform for the generation of organic-phase microreactors*  
Langmuir 21 (2005) 3629-3634
- [Deh01] A. M. Dehkordi  
*Novel type of impinging streams contactor for liquid-liquid extraction*  
Ind. Eng. Chem. Res. 40 (2001) 681-688
- [Des08] A.-L. Dessimoza, L. Cavinb, A. Renken, L. K.-Minsker  
*Liquid–liquid two-phase flow patterns and mass transfer characteristics in rectangular glass microreactors*  
Chem. Eng. Sci. 63, 16 (2008) 4035-4044
- [Dum03] G. Dumann, U. Quittmann, L. Gröschel, D.W. Agar, O. Wörz, K. Morgenschweis  
*The capillary-microreactor: a new reactor concept for the intensification of heat and mass transfer in liquid-liquid reactions*  
Catalysis Today 79-80 (2003) 433-439
- [Ehr00] W. Ehrfeld, V. Hessel, H. Löwe  
*Microreactors*  
Wiley-VCH Verlag, Weinheim, 2000
- [Ers01] A.P. Ershov, Z.M. Zorin, V.D. Sobolev, N.V. Churaev  
*Displacement of Silicone Oils from the Hydrophobic Surface by Aqueous Trisiloxane Solutions*  
Colloid Journal 63, 3 (2001) 290-295
- [Fri08] D.M. Fries, F. Trachsel, Ph. Rudolf von Rohr  
*Segmented gas–liquid flow characterization in rectangular microchannels*  
Int. Journal of Multiphase Flow 34,12 (2008) 1108
- [Har03] N. Harries, J.R. Burns, D.A. Barrow, C. Ramshaw  
*A numerical model for segmented flow in a microreactor*  
Int. J. of Heat & Mass Transfer 46 (2003) 3313-3322

- [Hes08] V. Hessel, C. Knobloch, H. Löwe  
*Review in Patents in Microreactor and Micro Process Engineering*  
Recent Patents on Chemical Engineering 1 (2008) 1-16
- [Hod63a] G.W. Hodgson, M.E. Charles  
*The pipeline flow of capsules Part 1: Theoretical analysis of the concentric flow of cylindrical forms*  
Can. J. Chem. Eng. (1963) 43-45
- [Hod63b] G.W. Hodgson, M.E. Charles  
*The pipeline flow of capsules Part 2: The concept of capsule pipelining*  
Canad. J. Chem. Eng. (1963) 46-51
- [Kas07a] M.N. Kashid, Y.M. Harshe, D.W. Agar  
*Liquid–Liquid Slug Flow in a Capillary: An Alternative to Suspended Drop or Film Contactors*  
Ind. Eng. Chem. Res 46, 25 (2007) 8420-8430
- [Kas07b] M.N. Kashid, D. W. Agar  
*Hydrodynamics of liquid-liquid slug flow: flow regimes, slug size and pressure drop*  
Chem. Eng. J. 131,1-3 (2007) 131
- [Kas05] M.N. Kashid et al.  
*Internal circulation within the liquid slugs of liquid-liquid slug*  
Ind. Eng. Chem. Res. 44, 14 (2005) 5003
- [Kaw80] J. Kawse  
*Automated determination of cationic surfactants by flow injection analysis based on ion-pair extraction*  
Anal. Chem. 52 (1980) 2124
- [Kin80] J.F.M. Kinkel, E. Tomlinson  
*Drug liquid-liquid distribution based on the fundamentals of segmented flow*  
Int. J. of Pharmaceutics 6 (1980) 261-275
- [Kim02] H. Kim, K. Saitmacher, L. Unverdorben, C. Wille  
*Pigments with Improved Properties – Microreaction Technology as a New Approach for Synthesis of Pigments*  
Macromolecular Symposia: Quo Vadis - Coatings? 187, 1 (2002) 631-640
- [Kre05] Kreutzer, M. T., F. Kapteijn, J.A. Moulijn, J.J. Heiszwolf  
*Multiphase monolith reactors: Chemical reaction engineering of segmented flow in microchannels*  
Chemical Engineering Science 60 (2005) 5895 – 5916
- [Lom06] S. Lomel, L. Falk, J.M. Commenge, J.L. Houzelot, K. Ramdani  
*The microreactor. A systematic and efficient tool for the transition from batch to continuous process*

- Transactions of the Institution of Chemical Engineers, Part A, Chemical Engineering Research and Design 84 (2006) 1–7
- [Mar06] O. Marquardt  
*Mikrostrukturierte Reaktoren zur thermischen Kopplung von Dampf-Reformierung und Totaloxidation von Methan*  
Dissertation, Fakultät Maschinenbau, Universität Stuttgart, 2006
- [Min05] L. Kiwi-Minsker, A. Renken  
*Microstructured reactors for catalytic reactions*  
Catalysis Today 110 (2005) 2–14
- [Man08] T.K. Mandal, G. Das, P.K. Das  
*Motion of Taylor bubbles and Taylor drops in liquid-liquid systems*  
Industrial & Engineering Chemistry Research 47, (2008) 7048-7057
- [Men10] M. Mendorf, H. Nachtrodt, D. W. Agar  
*Externes Numbering-up für Flüssig/Flüssig-Systeme in Kapillarreaktoren*  
Chemie Ingenieur Technik, 82, 3 (2010) 259-264
- [Nic00] U. Nickel, R. Jung, K. Saitmacher, L. Unverdorben  
*Verfahren zur Herstellung von Azofarbstoffen in Mikroreaktoren*  
Patentnummer: DE 1000550
- [Nik79] J.G. Nikelly, D.A. Ventura  
*Pulse dampener for high pressure liquid chromatography*  
Anal. Chem. 51, 9 (1979) 1585-1588
- [Nog06] S. Nogueira, M. L. Riethmuler, J.B.L.M Campos, A.M.F.R. Pinto  
*Flow in the Nose Region and Annular Film around a Taylor Bubble Rising through Vertical Columns of Stagnant and Flowing Newtonian Liquids*  
Chem. Eng. Sci. 61 (2006) 845
- [Nor84] L. Nord, B. Karlberg  
*Extraction based on the flow injection principle*  
*Part 6: Film formation and dispersion in liquid-liquid segmented flow extraction systems*  
Analytica Chimica Acta, 164 (1984) 233-249
- [Nor10] N. Steinfeld, U. Bentrup, K. Jähnisch  
*Reaction mechanism and in situ ATR spectroscopic studies of the 1-decene ozonolysis in micro- and semibatch reactors*  
Ind. Eng. Chem. Res. 49, 1 (2010) 72-80
- [Oen05] Y. Önal, M. Lucas, P. Claus  
*Einsatz eines Kapillar-Mikroreaktors für die selektive Hydrierung von  $\alpha, \beta$  ungesättigten Aldehyden in der wässrigen Mehrphasenkatalyse*  
Chemie Ingenieur Technik 77, 1-2 (2005) 101-105

- [Schm05] D. Schmalz, M. Häberl, N. Oldenburg, M. Grund, H. Mustermann, U. Kunz  
*Potenzialabschätzung der Mikroreaktionstechnik für den Einsatz in der Prozessentwicklung*  
Chemie Ingenieur Technik 77, 7 (2005) 859-856
- [Tay61] T.G. Taylor  
*Deposition of a viscous fluid on the wall of a tube*  
Journal of Fluid Mechanics 10, 2 (1961) 161-165
- [Thu97] T.C. Thulasidas, M.A. Abraham, R.L. Cerro  
*Flow pattern in liquid slugs during bubble train flow inside capillaries*  
Chem. Eng. Sci. 52, 17 (1997) 2947-2962
- [Ufe10] A. Ufer, S. Janßen-Weetz, K. Rodermund, D. W. Agar  
*Untersuchung verschiedener Stromführungen zur Nitrierung von Benzol im Kapillarreaktor*  
Chemie Ingenieur Technik 82, 3 (2010) 297-283
- [Ufe11] A. Ufer, M. Mendorf, A. Ghaini, D. W. Agar  
*Liquid/liquid slug-flow capillary microreactor*  
Chemical Engineering & Technology 34, 3 (2011) 353-360
- [Wil02] C. Wille et al.  
IMRET 6. 6th International Conference on Microreaction Technology  
New Orleans, 2002
- [WiKü04] Winnacker und Küchler,  
*Chemische Technik: Prozesse und Produkte Band 2: Neue Technologien*  
Weinheim, WILEY-VCH Verlag, 2004
- [Wil00] C. Wille,  
*Entwicklung und Charakterisierung eines Mikrofallfilm-Reaktors für stofftransportlimitierte hochexotherme Gas/Flüssig Reaktionen*  
Dissertation, Technische Universität Clausthal, 2000
- [Zor92] Z.M. Zorin, N. V. Churaev  
*Immiscible liquid-liquid displacement in thin quartz capillaries*  
Advances in Colloid and Interface Science 40 (1992) 85-108

## Kapitel 2

### 2 Licht induzierte Fluoreszenz zur Charakterisierung der Propfenströmung

#### 2.1 Einleitung

In diesem Kapitel wird eine Methode zur optischen Untersuchung der Propfenströmung vorgestellt. Das Verfahren der Laser bzw. Licht-induzierten Fluoreszenz (engl.: laser induced fluorescence, LIF) ermöglicht eine gezielte und lokale Betrachtung einer bestimmten flüssigen Phase, in der ein durch Photonen angeregter Fluoreszenzfarbstoff Licht einer bestimmten Wellenlänge emittiert. Durch Messung der emittierten Lichtintensität kann die entsprechende Phase lokalisiert werden. Anstelle eines lösbaren Stoffes können auch Partikel mit einem Fluoreszenzfarbstoff markiert werden und dessen Verhalten, in der Regel Laufbahn in der Strömung beobachtet werden (engl.: particle image velocimetry, PIV).

In den vergangenen Jahren hat sich diese Methode besonders zur Charakterisierung von gas-flüssig Systemen bewährt, hier konnten *Waelchli & Rohr* [Wae06] beobachten dass die Mikrokanalgeometrie (rund oder quadratisch) einen grösseren Einfluss auf die gas-flüssig Strömungsregime (Strömungsregime Abbildung 1.3) hat, als der hydraulische Durchmesser des Kanals. Eine weitere Anwendung der LIF bzw. PIV Methodik ist die Betrachtung von Vermischungsvorgängen in Mikromischern, wobei sich in der Regel zwei mischbare Flüssige Phasen in einem T-förmigen Mischer begegnen. Verwendet man einen komplexeren Aufbau mit Aufnahmen aus zwei Raumrichtungen, so können Vermischungsvorgänge sogar dreidimensional dargestellt werden [Kin07a, Tac03].

Durch Kombination der LIF und PIV Methodik können Vermischungsvorgänge in Mikromischern mit hoher Genauigkeit aufgelöst werden, und folglich die Geometrie bzw. die Betriebsparameter optimiert werden [Hof07]. *Matsumoto et al.* [Mat05] führten LIF Messungen in 110 Mikrometer Kanälen bei einer Pixelauflösung von  $0.63\mu\text{m}/\text{Pixel}$  durch und *M. Oberhausen* detektierte 2007 geringste Mengen organischer Medien mit einer hohen Messauflösung auf Prüfoberflächen [Obe07], was im Vorfeld dieser Arbeit auf eine Eignung des LIF Verfahrens zur Detektion eines dünnen Wandfilmes in Mikrokanälen vermuten lässt.

In dieser Arbeit werden die LIF und PIV Methodiken zur Aufklärung der flüssig-flüssig Propfenströmung eingesetzt. Die Ppropfenströmung wurde in verschiedenen Kapillarmaterialien untersucht [Mes09]. Zur Verfügung standen eine hydrophile Glaskapillare, eine hydrophobe PTFE-Kapillare und eine stark hydrophobe PDMS-Kapillare (Polydimethylsiloxan), mit je 1 mm Innendurchmesser. Der Innendurchmesser der Kapillare wurde gezielt hoch gewählt, um die Messgenauigkeit des Verfahrens zu erhöhen (siehe auch Kap. 5.1.1).

Damit die Kapillare in den Messaufbau zur optischen Charakterisierung der Ppropfenströmung eingesetzt werden kann, musste eine Glaskapillare mit entsprechender Formgebung angefertigt werden (Abbildung 2.1). Die Glaskapillare wurde mit einem integrierten Y-Stück ausgeführt um die Ppropfengenerierung direkt an der Kapillare, in der gemessen werden soll, zu positionieren. Versuche bei denen die Ppropfenströmung in einem vorhandenen PTFE-Y-Stück generiert wurde und die Strömung dann mit einer Kupplung in eine Glaskapillare geleitet wurde haben gezeigt, dass der plötzliche Wechsel des Wandmaterials und die erzwungene Neuausrichtung der Ppropfenströmung einen sehr starken Störeinfluss ausüben (Kapitel 2.3.1).

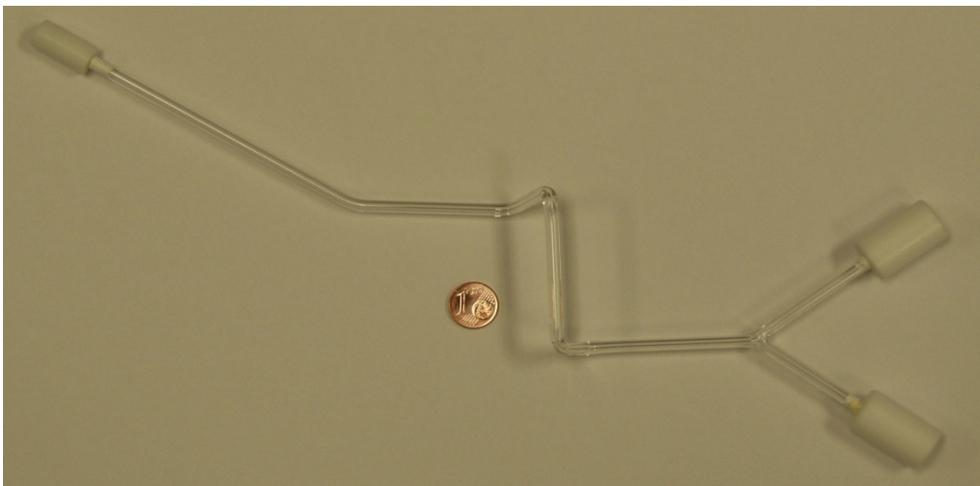


Abbildung 2.1: Foto der verwendeten Glaskapillare mit Y-Mischer, ID = 1mm

Die hydrophobe PTFE-Kapillare wurde ähnlich dem Aufbauten von *Kashid* [Kas05] aus einem PTFE-Y-Stück und einer Teflon-Kapillare, aus dem Bereich der Flüssigkeits-Chromatographie, mit passenden Verbindungsstücken und Dichtungen hergestellt (Abbildung 2.2).



Abbildung 2.2: Foto der verwendeten PTFE-Kapillare mit dem verwendeten Y-Stück

Die stark hydrophobe PDMS-Kapillare wurde nach Herstellung einer entsprechenden Form und eines Eingießkernes selbst gegossen (Abbildung 2.3). Die Kapillare wurde als zylindrischer Kanal in einem ca. 100 mm langen PDMS-Chip hergestellt. Der Abguss eines Y-Stückes in PDMS ist nicht gelungen.

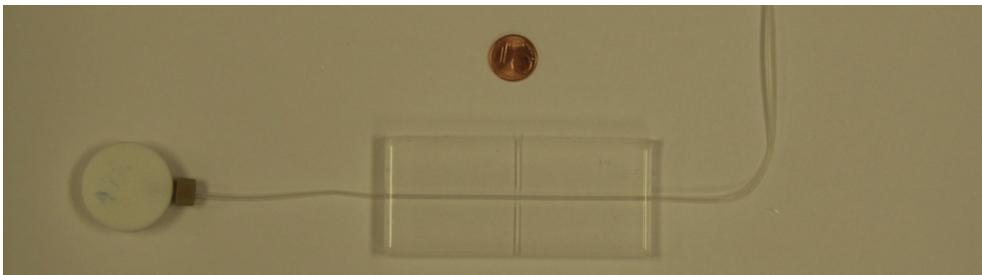


Abbildung 2.3: Foto der verwendeten PDMS-Kapillare mit dem verwendeten Y-Stück und Zuleitung (PTFE)

Das PDMS hat eine Unbeständigkeit gegen einige der eingesetzten Chemikalien gezeigt. Da fortschreitende Quellung und Auflösung der Kapillare nicht ausgeschlossen werden konnten, wurden die Versuche an der PDMS-Kapillare eingestellt.

Ist die chemische Beständigkeit gegeben, weist das Material sehr gute Eigenschaften für die Untersuchung der Pfropfenströmung auf, da es absolut transparent ist und somit sehr gute Voraussetzungen für optische Charakterisierungsmethoden bietet. Darüber hinaus lässt sich das Material sehr leicht verarbeiten und nach Produktion der entsprechenden Form ist die Abformung sehr feiner Strukturen möglich.

### 2.1.1 Fluoreszenzfarbstoffe

Um die Pfropfenströmung mit Fluorophoren zu markieren, wurden je ein Farbstoff für die wässrige und ein Farbstoff für die organische Phase ausgewählt. So konnten gezielt jeweils die Wandbenetzende, bzw. die eingeschlossene Phase untersucht werden. Ausschlaggebend bei der Wahl der Farbstoffe waren erstrangig die Löslichkeit in den verwendeten Medien und hohe Quantenausbeuten der Fluoreszenz, um kontrastreiche Aufnahmen erhalten zu können. Als wasserlöslicher Farbstoff wurde das gebräuchliche Fluorescein und zur Einfärbung der organischen Medien 9,10-Diphenylanthracen ausgewählt.

Tabelle 2.1: Wasserlöslicher Fluoreszenzfarbstoff „Fluorescein“ [Röm97]

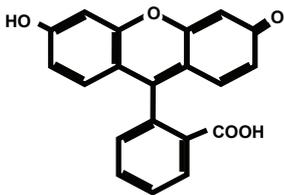
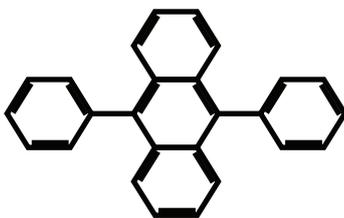
<b>Fluorescein</b>	
CAS 2321-07-5	
gut löslich in Wasser	
Schlecht löslich in organischen Medien	
grün-gelbliche Fluoreszenz	
Absorptionsmaximum: 485 nm	
Fluoreszenzmaximum: 514 nm	
Quantenausbeute: 0,93	

Tabelle 2.2: Organisch löslicher Fluoreszenzfarbstoff „9,10-Diphenylanthracen“ [Röm97]

<b>9,10-Diphenylanthracen</b>	
CAS 1499-10-1	
unlöslich in Wasser	
gut löslich in organischen Medien	
hell blaue Fluoreszenz	
Absorptionsmaximum: 393 nm	
Fluoreszenzmaximum: 428 nm	
Quantenausbeute: 0,99	

Der optimale Anregungsbereich der Fluorophore mit den größten Quantenausbeuten wurde experimentell ermittelt (Anhang 6.6). Auf der Grundlage der Messungen wurde ein entsprechendes Filtersystem für das verwendete Fluoreszenzmikroskop ausgewählt.

Zur Visualisierung der internen Zirkulation stand ein fluoreszierender Feststoff zur Verfügung. Die gelb-grünlich fluoreszierenden Partikel, für medizintechnische Einsatzzwecke, haben 10 µm Durchmesser sind besonders sphärisch und weisen eine enge Partikelgrößenverteilung auf. Das Material besteht aus Polystyrol, dessen Oberfläche mit dem eigentlichen Fluorophor behandelt wurde, und hydrophil eingestellt wurde. Die Dichte des Materials beträgt ca. 1,03 g/cm<sup>3</sup> (FluoroSpheres®, Polystyrene Microspheres, 10 µm, yellow-green fluorescent for blood flow determination, 3.6·10<sup>6</sup> beads/ml).

### 2.1.2 Auswahl der Visualisierungsreaktion

Zur Visualisierung der Strömungsphänomene und insbesondere des Stofftransportes in der Pfropfenströmung wurden Reaktionssysteme mit fluoreszierenden Eigenschaften und solche mit chemoluminiszierenden Eigenschaften in Betracht gezogen.

Um die Diffusion und Hydrodynamik am Propfen zu visualisieren, wurde angestrebt, eine stofftransportlimitierte optisch erfassbare Reaktion durchzuführen, so dass der Reaktionsfortschritt optisch verfolgt und daraus auf den Stofftransport geschlossen werden kann.

Die zunächst versuchten chemoluminiszierenden Reaktionen waren auf mehrere Chemikalien angewiesen, die die Eigenschaften des eigentlich zu untersuchenden Stoffsystems (Grenzflächenspannung, Viskosität etc.) beeinflussen. Daher wurde auf die Verwendung vertretbar geringer Konzentrationen des chemoluminiszierenden Reaktionssystems geachtet. Bei der Peroxalatchemolumineszenz werden in Anwesenheit eines Chlorphenyloxalates (z.B. TCPO, CAS 1165-91-9), Wasserstoffperoxid und einer katalysierenden Base geeignete Farbstoffe zur Lichtemission angeregt (Knicklichtreaktion) [Bra01]. Mit vertretbar geringen Konzentrationen des chemoluminiszierenden Reaktionssystems im zu untersuchenden zweiphasigen Stoffsystem konnten weder im KMR noch im Reagenzglas eine leuchtstarke Reaktion durchgeführt werden. Als Leuchtstoffe wurden 9,10-Diphenylanthracen und Chlorophyll versucht.

Ein weiterer Ansatz zur Visualisierung des Stofftransportes mit Hilfe einer Reaktion zu beobachten war, die Überführung des Farbstoffes Fluorescein in den orange leuchtenden Fluoreszenzfarbstoff Eosin. Das Eosin kann durch Bromierung des wässrig gelösten Fluoresceins dargestellt werden. Als Bromquelle dient dabei das seinerseits in der organischen Phase relativ gut lösliche n-Brom-Succinimid (NBS, CAS 128-08-5).

Es wurde erwartet, dass nach der Extraktion des NBS aus einem organischen Medium ein Farbumschlag von grün-gelblich fluoreszierend (Fluorescein) nach orange-rötlich fluoreszierend (Eosin) stattfinden sollte, und die Reaktion und der Stofftransport dabei beobachtet werden kann. Nach erfolgversprechenden Vorversuchen im Reagenzglas zeigte sich jedoch, dass die intensive gelb-grünliche Fluoreszenz des Fluoresceins das relativ schwach leuchtende Eosin zu stark überstrahlt, als dass im Mikroreaktor gute Beobachtungen möglich gewesen wären. Da keine einfache Umkehrreaktion zur Verfügung stand, die das Eosin in das hell leuchtende Fluorescein überführt, wurden die Bemühungen, zur Eosin-Fluoreszenz eingestellt.

Als gut geeignete und einfache Methode zur Visualisierung des Stofftransportes in der Pfropfenströmung hat sich die Fluoreszenzlöschung erwiesen. Das Abklingen der Fluoreszenz durch Fluoreszenzlöschung wurde von *Stern und Volmer* ausführlich beschrieben [Ste19]. Die Mechanismen zur Fluoreszenzlöschung (bzw. „Quenchen“) werden in Dynamische und Statische unterteilt. Während bei der dynamischen Löschung die Energie des angeregten Fluorophors durch den Quencher absorbiert, also ohne Fluoreszenzlicht abgegeben wird, wirkt bei der statischen Löschung der Quencher als Reaktionspartner für den Farbstoff. Durch Umsetzung eines Fluorophors mit einem Quencher zu einem nicht fluoreszierenden Komplex wird die Fluoreszenz also statisch gelöscht [Bru02].

Da die Fluoreszenzlichtemission des Farbstoffes nur durch das Anion erfolgt, wird durch Extraktion einer Säure, abhängig vom aktuellen pH-Wert, die Fluoreszenz statisch gelöscht.

Im Mikrokapillarreaktor wurden Versuche zur Löschung der mit Fluorescein gefärbten wässrigen Pfropfen, durch den Quencher Essigsäure, der vorher in der kontinuierlichen Phase gelöst wurde, durchgeführt. Der Stofftransport kann dabei detailreich und kontraststark beobachtet werden (Abbildung 2.4). Wegen der gut untersuchten Abhängigkeit der Fluoreszenzlöschung von der Quencherkonzentration (Stern-Volmer-Beziehung [Ste19]) können die Beobachtungen auch quantitativ ausgewertet werden.

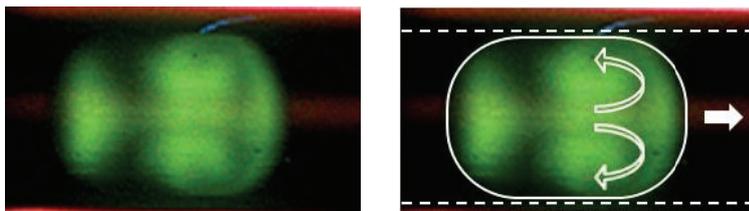


Abbildung 2.4: Mikroskopische Aufnahme der statischen Fluoreszenzlöschung in einem Pfropfen; Bewegungsrichtung links nach rechts

### 2.1.3 Fluoreszenzlöschung

Die gezielte Löschung der Fluoreszenz der Pfropfenphase hat sich als geeignetes Mittel zur Visualisierung des Strömungs- und Stofftransportprofils innerhalb der Pfropfen erwiesen. Es wird bei Durchströmung der PTFE-Kapillare die Fluoreszenz der wässrigen Pfropfen durch Extraktion von Essigsäure aus der organischen wandbenetzenden Phase gelöscht (Kapitel 2.1.2). Um die erstellten Aufnahmen auch quantitativ auswerten zu können wird die von *Stern und Volmer* entwickelte Korrelation [Ste19] zur statischen Löschung der Fluoreszenz durch einen Quencher (Essigsäure) benutzt.

$$\frac{F_0}{F} - 1 = K_{SV} \cdot [Q] \quad 2.1$$

Die durch den Quencher hervorgerufene Schwächung der Fluoreszenzintensität ( $F$ ) verglichen mit dem ungelöschten Zustand ( $F_0$ ) hängt demnach neben der Konzentration des Quenchers  $[Q]$  von einer systemspezifischen Konstante ( $K_{SV}$ ) ab. Indem bei bekannter Konzentration die Fluoreszenzintensität gemessen wird, kann durch geeignete Auswertung die Stern-Volmer-Konstante ( $K_{SV}$ ) bestimmt werden (Abbildung 2.5).

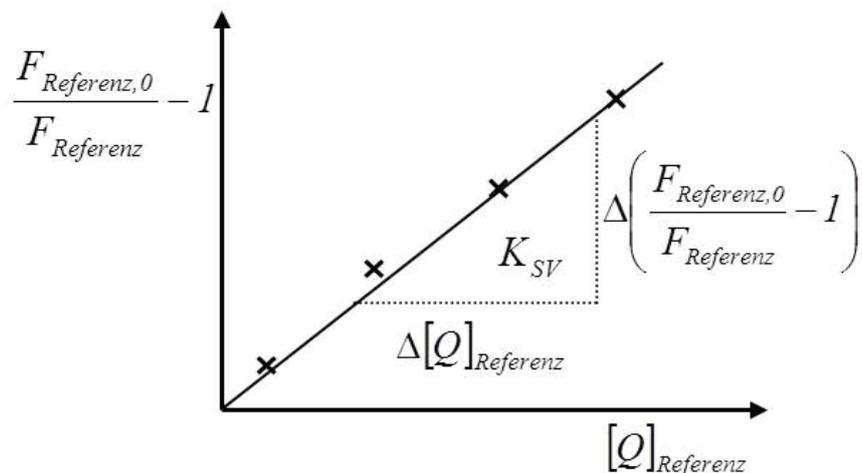


Abbildung 2.5: Stern-Volmer-Auftragung

Nach der Durchführung von Eichmessungen wird die bekannte Konzentration des Quenchers gegen die Fluoreszenzintensität so aufgetragen, dass die Steigung des linearen

Zusammenhangs gerade der gesuchten Konstante entspricht. Anhand der bestimmten Konstante kann eine unbekannte Konzentration des Quenchers durch Messung der Fluoreszenzintensität bestimmt werden. Es wurden mit einer Mikroskopkamera erstellte Fotoaufnahmen (technische Details Anhang 6.10) dazu benutzt um lokale Konzentrationsprofile in den Pfropfen zu berechnen. Die verwendete Auswertungsroutine wurde in MATLAB implementiert und berechnet auf der Grundlage der Stern-Volmer-Beziehung (Gleichung 2.1) ein Konzentrationsprofil aus den Fotoaufnahmen.

## 2.2 Aufbau und Durchführung der Experimente

Um die Pfropfenströmung zu beobachten wurde ein fluoreszenzmikroskopisches Verfahren benutzt. Die zu untersuchende Kapillare wurde auf dem Objektträger eines Durchlichtmikroskops<sup>1</sup> befestigt. Die Kapillare konnte durch ein in das Mikroskop integriertes Auflichtfluoreszenzsystem<sup>2</sup> beleuchtet werden.

Für das Auflichtfluoreszenzsystem wurden anhand der durchgeführten Messungen zum Fluoreszenzverhalten der Farbstoffe (Anhang 6.6) entsprechende Filtermodule<sup>3</sup> (siehe Abbildung 2.6) ausgewählt. Wahlweise wurden eine Quecksilberdampfampe oder ein pulsierender Stickstofflaser (337.1 nm, 300 µJ/Puls bei 4ns Pulszeit) eingesetzt, wie auch innerhalb der Arbeitsgruppe in den Aufbauten der Arbeit *S. Lohse* verwendet [Loh08]. Das auf den Mikroreaktor fokussierte Licht wird in dem Filtermodul zunächst so gefiltert, dass nur das gewünschte Anregungslicht auf den Objektträger geleitet wird. Aus dem vom Objektträger her in das Filtermodul einfallenden Licht wird das reflektierte Anregungslicht ausgefiltert, so dass nur das emittierte Fluoreszenzlicht von der Kamera bzw. dem Auge wahrgenommen wird. Mithilfe einer Mikroskopkamera konnte abhängig vom gewählten Objektiv die Pfropfenströmung sehr detailreich aufgenommen werden.

---

<sup>1</sup> Olympus IX-71

<sup>2</sup> Olympus IX2-RFACA

<sup>3</sup> Filter: Olympus U-MNIBA2 für Fluorescein in Wasser  
Filter: Olympus U-MWU2 für 9,10-Diphenylanthracen in den org. Medien  
(technische Details siehe Anhang 6.10)

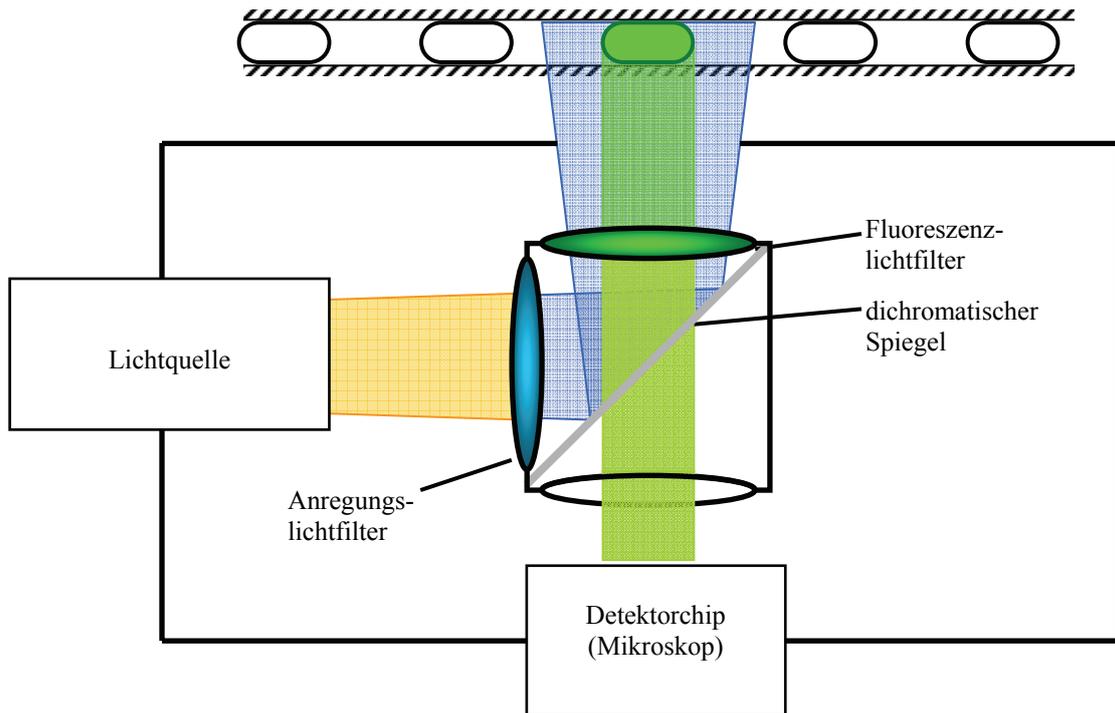


Abbildung 2.6: Schematische Darstellung des Mikroskops und des Auflichtfluoreszenzsystems

Während dieser Aufbau gut dazu geeignet ist, um mit der verwendeten sensiblen Mikroskopkamera<sup>1</sup> die Fluoreszenzintensität in der Kapillare quantitativ zu messen (Kapitel 2.3.5), stößt er bei Aufnahmen größerer Bereiche der Kapillare, ohne Verwendung von Weitwinkelobjektiven an seine Grenzen.

Um einen größeren Teil der Kapillare mit einer Kamera beobachten zu können, beispielsweise um einem Pfropfen über eine längere Strecke in der Kapillare verfolgen zu können, bedurfte es der Installation einer externen Kamera. Da eine an das Mikroskop gebundene Kamera auf dessen Vergrößerungsoptik angewiesen ist und das benutzte Mikroskop eher für die Untersuchung feinsten Strukturen gebräuchlich ist, konnte der Kameraausgang des Mikroskops für Aufnahmen größerer Bereiche der Kapillaren nicht benutzt werden. Daher wurde auf die externe Installation einer Kamera<sup>2</sup> zurückgegriffen.

Zur Anregung der Fluoreszenz sollte das Auflichtfluoreszenzsystem<sup>3</sup> des vorhandenen Mikroskops aber dennoch genutzt werden. Es wurde ein Stativ zur Fixierung der externen Kamera auf dem Objektträger des Mikroskops installiert. Zur Filterung des Fluoreszenzlichtes wurde ein entsprechendes Filterglas im Strahlengang vor der Kamera gesetzt.

<sup>1</sup> Andor Technology™ Luca

<sup>2</sup> Motic® Moticam1000

<sup>3</sup> Olympus IX2-RFACA

(technische Details siehe Anhang 6.10)

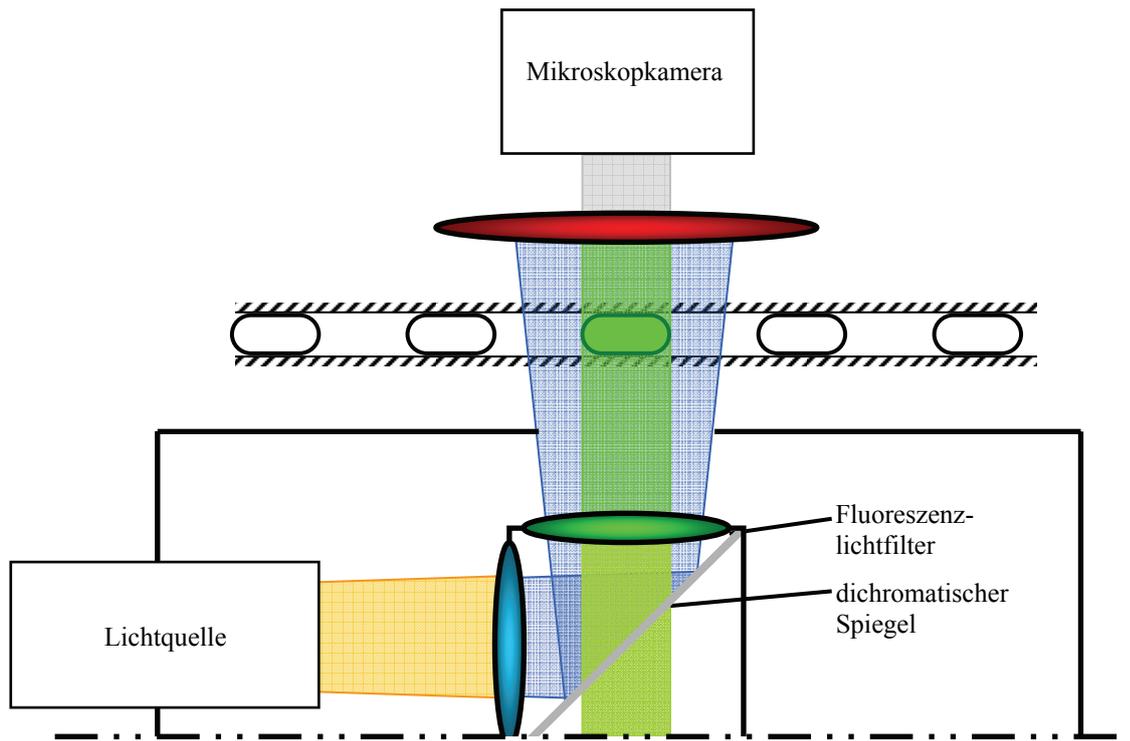


Abbildung 2.7: Schematische Darstellung des Aufbaus zur Benutzung der Motic Kamera mit dem Olympus Auflichtfluoreszenzsystem

Unter Verwendung des optischen Messaufbaus gemäß Abbildung 2.6 kann, indem die Pfropfenströmung mit einem geeigneten Fluorophor markiert ist, die Zweiphasenströmung quantitativ analysiert werden. Zur Messwertaufnahme wurde die Mikroskopkamera eingesetzt um die Lichtintensität in der Kapillare zu messen. Sofern eine der Phasen fluoresziert kann bei geeigneter Datenverarbeitung, der Wechsel der Phasen gemessen werden womit die Bestimmung der Pfropfenlängen- ( $l_{\text{Pfropfen}}$ ) und Pfropfenabstandsverteilungen ( $a_{\text{Pfropfen}}$ ) ermöglicht wird (Kapitel 2.3.1). Um darüber hinaus die Strömung hinsichtlich eines auftretenden Wandfilmes charakterisieren zu können, wurden die jeweils stärker wandbenetzenden Phasen, also die Wässrige in der Glaskapillare und die Organische in der PTFE-Kapillare, mit dem Fluorophor markiert (Abbildung 2.8, Abbildung 2.9). Der Einfluss der Kanalkrümmung auf die Messwertaufnahme kann nicht ausgeschlossen werden, daher wird die Geometrie in Kapitel 5.1.4 (Abhängigkeit der Fluoreszenzintensität von der Kapillargeometrie) diskutiert.

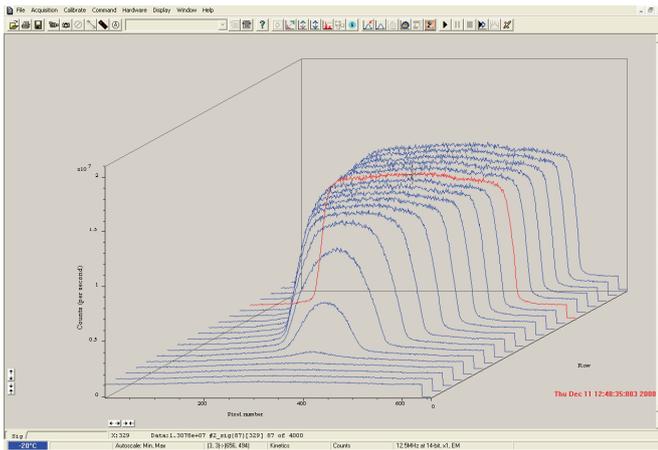


Abbildung 2.8: Messung des radialen Intensitätsprofils eines fluoreszierenden Pfropfens (Stoffsystem Petroleum/Wasser, Glaskapillare)

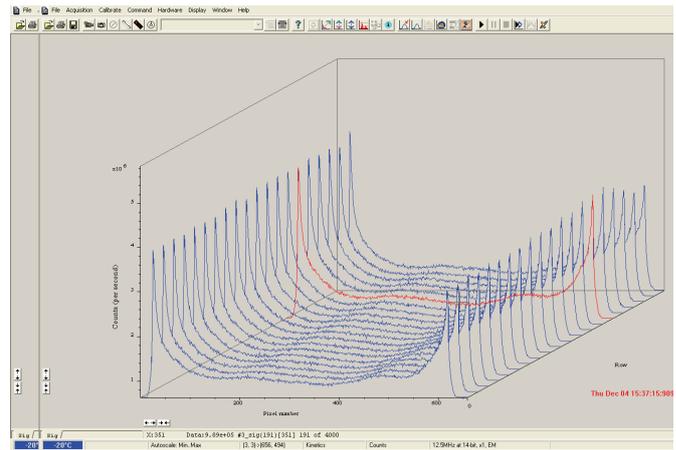


Abbildung 2.9: Messung des radialen Intensitätsprofils bei fluoreszierender Wandfilmphase (Stoffsystem Petroleum/Wasser, Glaskapillare)

Die verwendete rechnergestützte Mikroskopkamera wurde auf die Messung eines radialen Intensitätsprofils in der Kapillare programmiert. Zwischen den Pfropfen, also bei Durchgang der wandbenetzenden fluoreszierenden Phase, ist die radiale Verteilung der Intensitäten in der Kapillare nur unwesentlich profiliert. Bei Durchgang eines Pfropfens hingegen ist eine niedrige Intensität im Zentrum der Kapillare und, analog zu den in Kapitel 2.3.2 beschriebenen Beobachtungen, ein abhängig vom Strömungszustand unterschiedlich breiter Bereich hoher Intensität nahe der Kapillarwand zu messen. Die wiederholte Messung des radialen Intensitätsprofils mit ausreichend hoher zeitlicher Auflösung liefert die zur Charakterisierung der Pfropfenströmung erforderlichen Daten.

## 2.3 Ergebnisse

### 2.3.1 Profpferzeugung und Strömungsregime

Zur Untersuchung der Pfropfenströmung und ihrer Eigenschaften wurden fünf Stoffsysteme eingesetzt. Die Stoffsysteme bestanden soweit nicht anders angegeben jeweils aus vollentsalztem Wasser und einer mit Wasser schlecht mischbaren organischen Komponente. Die Auswahl der organischen Flüssigkeiten erfolgte den in der Literatur vorgefundenen Versuchssystemen für flüssig-mehrphasige Pfropfenströmungen folgend [Kas07; Man08]. Dabei wurde berücksichtigt einen möglichst großen Bereich der Stoff- und Systemeigenschaften, wie beispielsweise der Grenzflächenspannung und der dynamischen

Viskosität, mit den Versuchen abdecken zu können. Als organische Medien wurden ausgewählt:

<b>Ethylacetat</b>	<b>n-Butylformiat</b>	<b>n-Butylacetat</b>	<b>Cyclohexan</b>	<b>Petroleum</b>
CAS 141-78-6	CAS 592-84-7	CAS 123-86-4	CAS 110-82-7	CAS 8008-20-6

Um die Benetzungsspannungen der Chemikalien zu den Kapillarmaterialien zu ermitteln, wurden Kontaktwinkelmessungen durchgeführt (Anhang 6.5. Eine Gesamtübersicht über die Stoffdaten aus Tabellenwerken und aus eigenen Messungen befindet sich im Anhang 6.12.

Die Beobachtung des Einlaufverhaltens ist in Abbildung 2.10 beispielhaft am Stoffsystem n-Butylacetat/Wasser dargestellt. Das Stoffsystem zeichnet sich durch eine verhältnismäßig niedrige Grenzflächenspannung aus ( $\gamma = 7,46 \text{ mN/m}$ ). Die Aufnahmen zeigen den Kapillareinlauf direkt nach dem Y-Stück (Abbildung 2.1). Nachdem die zwei Phasen kontinuierlich in die Kapillare einlaufen, entsteht zunächst ein Parallelströmung, die im Maximum die Länge eines Propfens hat. Entlang der Parallelströmung verformt sich die Grenzfläche zunehmend und die Phase mit der geringeren Dichte, hier die organische, gibt nach. Schliesslich verdrängt die wässrige Phase die organische Phase soweit, dass die Parallelströmung abreißt und ein Propfen entsteht. Dies deckt sich mit den Beobachtungen von *Tan et al.* [Tan09] für die gas-flüssig Propfenerzeugung, in denen Glycerin als die dichtere Phase periodisch Luft verdrängt. Werden die Flüssigkeiten kontinuierlich und ohne Störungen der Hydrodynamik gefördert, ist die Propfenentstehung periodisch und mit hoher Genauigkeit reproduzierbar.

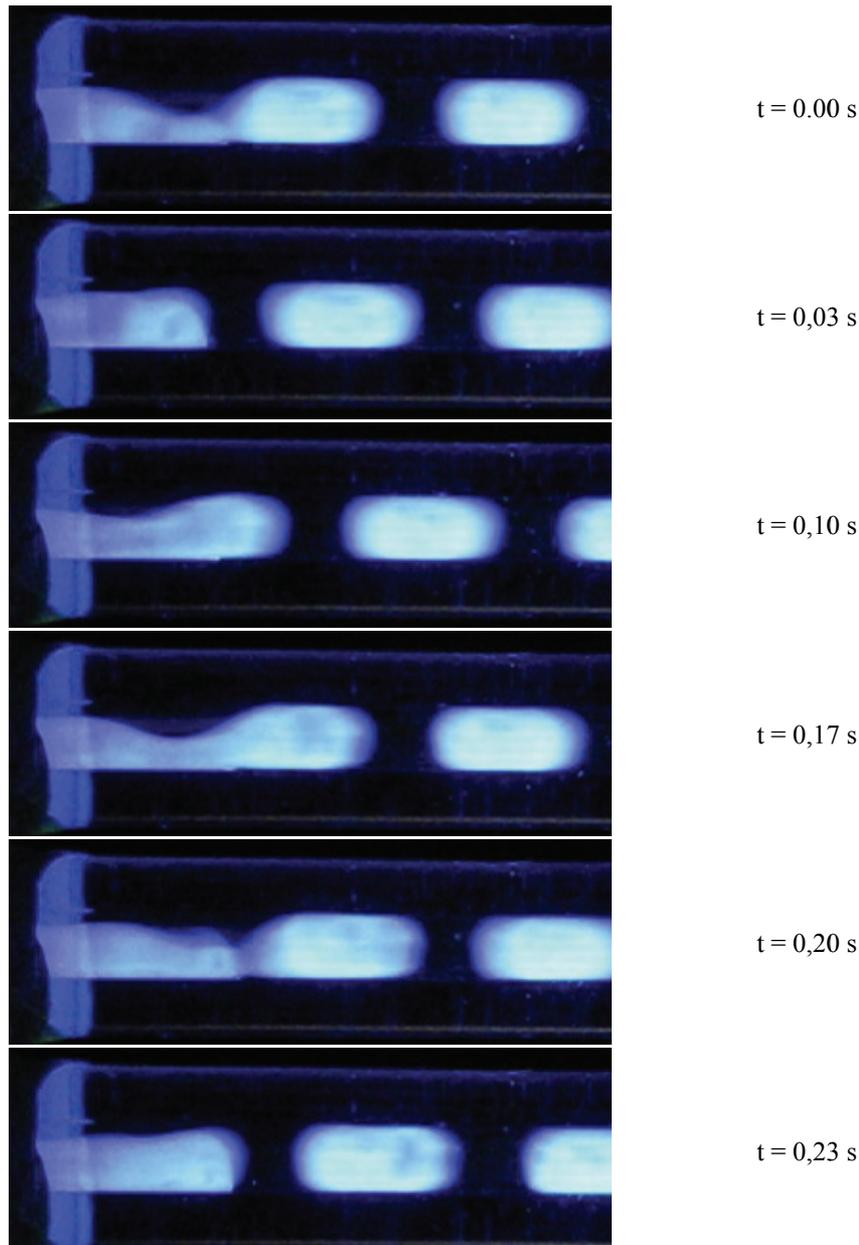


Abbildung 2.10: Einlaufeffekt (Glaskapillare, Stoffsystem n-Butylacetat/Wasser)

Durch Darstellung der Messwerte und eines Maßes für die Breite der Messwertverteilung kann auch die Gleichmäßigkeit des Strömungszustandes erfasst werden. Unter der Annahme normalverteilter Abweichungen liefert die Auswertungsroutine die Ergebnisse in Form der Mittelwerte und der Grenzen des Intervalls, das von der einfachen Standardabweichung um den Mittelwert begrenzt wird und ca. 68 % der Messwerte enthält. Anhand der Auswertungsergebnisse ist zu erkennen, dass die Pfropfenströmung hinsichtlich der Pfropfenlängen und Pfropfenabstände einer zumeist verhältnismäßig geringen Schwankung unterliegt. Die dennoch vorhandenen Schwankungen der Messwertverteilungsbreiten werden auf Unregelmäßigkeiten in der Strömung bedingt durch die verwendeten Kapillaren und

Pumpen zurückgeführt (siehe Kapitel 5.1.1). Anhand der optischen Messreihen zum radialen Intensitätsprofil und der Messparameter wird die Pfropfenströmung hinsichtlich der Pfropfenabstände ( $a_{Ppfpfen}$ ) und Pfropfenlängen ( $l_{Ppfpfen}$ ) analysiert (Abbildung 2.11). Mit steigendem Volumenstrom werden die Propfen in höherer Frequenz erzeugt, was zu leicht abnehmenden Propfenlängen führt.

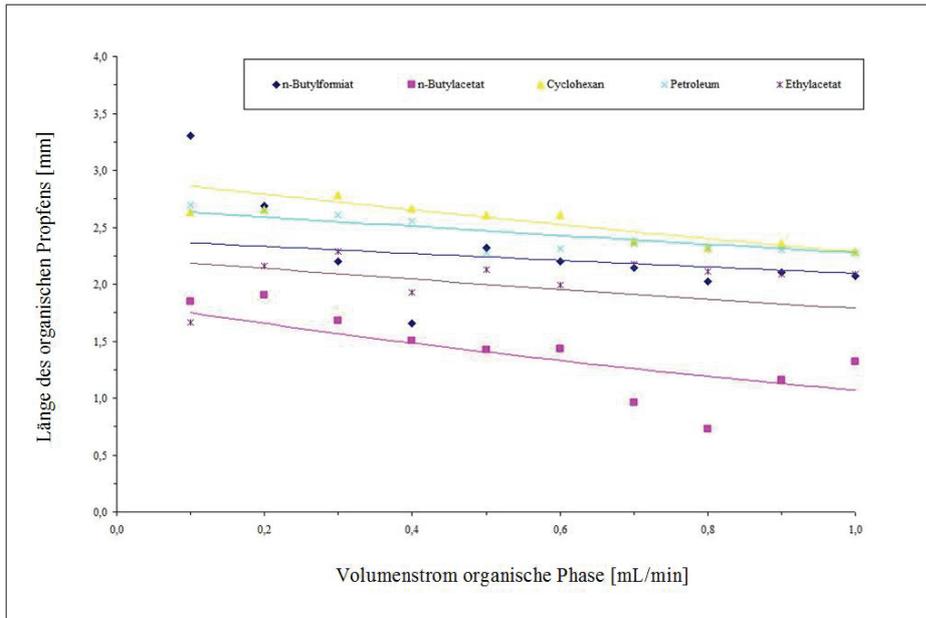


Abbildung 2.11: Optisch erfasste Propfenlängen der organischen Phase in der Glaskapillare Belichtungszeit 2ms, ID = 1mm

Zur Charakterisierung der Stoffsysteme wurden die auftretenden Strömungsregime in Abhängigkeit der Durchsätze der wässrigen Phase und der jeweiligen organischen Phase bestimmt. Die Propfenströmung konnte nur durch sehr hohe Phasenverhältnisse und Durchsätze destabilisiert werden.

Tabelle 2.3: Stoffdaten des Stoffsystems Petroleum/Wasser (Auszug) und dimensionslose Kennzahlen im Bereich der durchgeführten Untersuchungen

Stoffsystem		Wasser	Petroleum
Dichte	[kg/m <sup>3</sup> ]	998,2	787
Dynamische Viskosität	[mPas]	1	1,2
Grenzflächenspannung	[mN/m]		38,5
Benetzungsspannung PTFE	[mN/m]	28,76	23,88
Benetzungsspannung Glas	[mN/m]	72,75	26,98
Reynolds-Zahl $Re$	[-]	21,2 – 211,8	13,9 – 139,2
Kapillar-Zahl $Ca$	[-] 10 <sup>-3</sup>	0,6 – 5,5	0,7 – 6,6
Weber-Zahl $We$	[-] 10 <sup>-3</sup>	11,7 – 1168,5	9,2 – 920,5

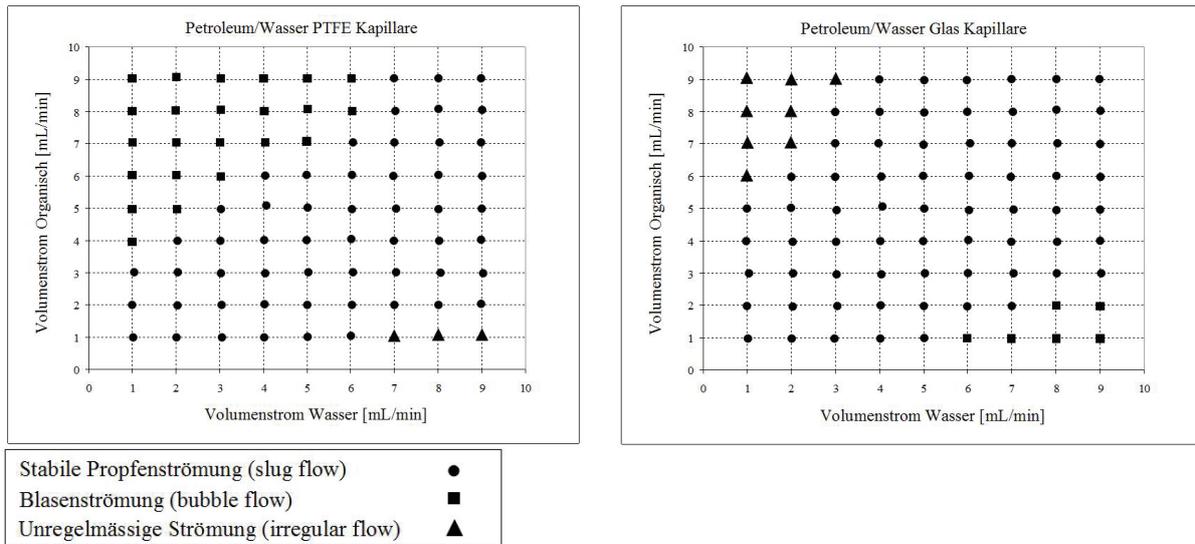


Abbildung 2.12: Beobachtete Strömungsregime des Stoffsystems Petroleum/Wasser in Abhängigkeit der Teilvolumenströme

Tabelle 2.4: Stoffdaten des Stoffsystems n-Butylacetat/Wasser (Auszug) und dimensionslose Kennzahlen im Bereich der durchgeführten Untersuchungen

Stoffsystem		Wasser	n-Butylacetat
Dichte	[kg/m <sup>3</sup> ]	998,2	879,7
Dynamische Viskosität	[mPas]	1	0,74
Grenzflächenspannung	[mN/m]		7,46
Benetzungsspannung PTFE	[mN/m]	22,48	22,48
Benetzungsspannung Glas	[mN/m]	25,12	25,19
Reynolds-Zahl $Re$	[-]	21 – 212	25 – 252
Kapillar-Zahl $Ca$	[-] 10 <sup>-3</sup>	0,6 – 6	2 – 21
Weber-Zahl $We$	[-] 10 <sup>-3</sup>	12 – 1169	5 – 5310

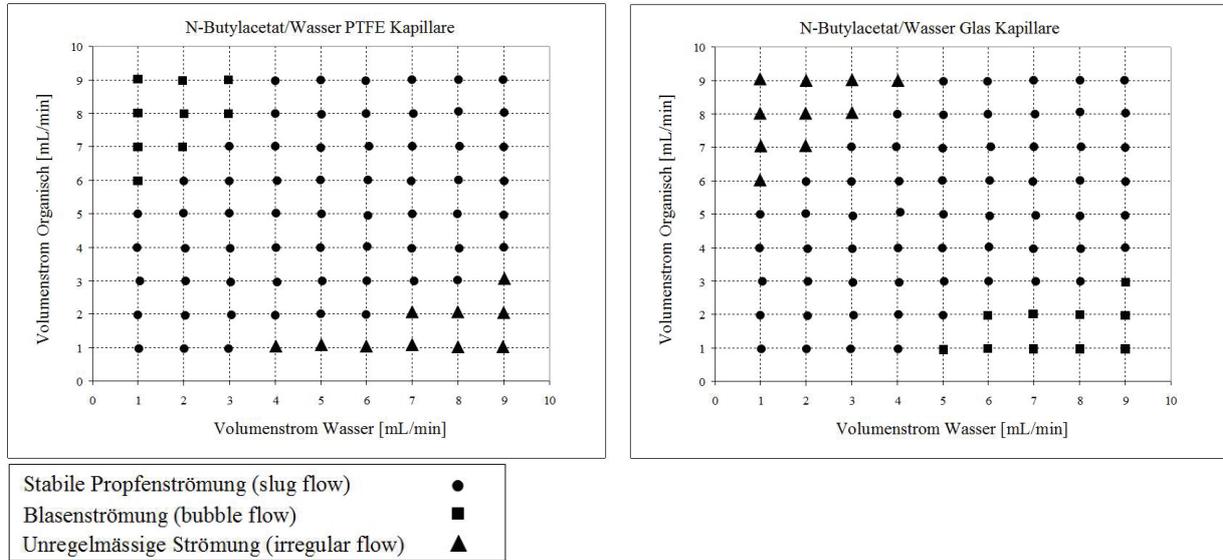


Abbildung 2.13: Beobachtete Strömungsregime des Stoffsystems n-Butylacetat/Wasser in Abhängigkeit der Teilvolumenströme

Tabelle 2.5: Stoffdaten des Stoffsystems Ethylacetat/Wasser (Auszug) und dimensionslose Kennzahlen im Bereich der durchgeführten Untersuchungen

Stoffsystem		Wasser	Ethylacetat
Dichte	[kg/m <sup>3</sup> ]	998,2	900
Dynamische Viskosität	[mPas]	1	0,44
Grenzflächenspannung	[mN/m]		6,39
Benetzungsspannung PTFE	[mN/m]	28,76	21,99
Benetzungsspannung Glas	[mN/m]	72,75	24,21
Reynolds-Zahl $Re$	[-]	21 – 212	43 – 434
Kapillar-Zahl $Ca$	[-] 10 <sup>-3</sup>	0,6 – 6	1 – 15
Weber-Zahl $We$	[-] 10 <sup>-3</sup>	12 – 1169	63 – 6343

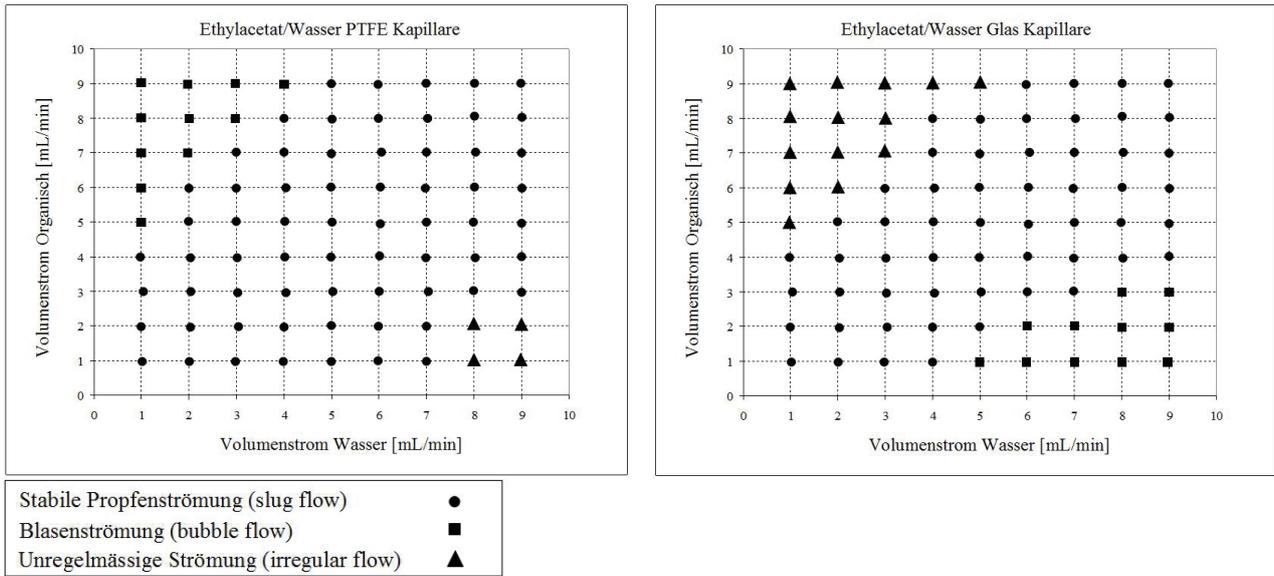


Abbildung 2.14: Beobachtete Strömungsregime des Stoffsystems Ethylacetat/Wasser in Abhängigkeit der Teilvolumenströme

Tabelle 2.6: Stoffdaten des Stoffsystems n-Butylformiat/Wasser (Auszug) und dimensionslose Kennzahlen im Bereich der durchgeführten Untersuchungen

Stoffsystem		Wasser	n-Butylformiat
Dichte	[kg/m <sup>3</sup> ]	998,2	890
Dynamische Viskosität	[mPas)	1	0,69
Grenzflächenspannung	[mN/m]		10
Benetzungsspannung PTFE	[mN/m]	28,76	21,48
Benetzungsspannung Glas	[mN/m]	72,75	24,81
Reynolds-Zahl $Re$	[-]	21 – 212	27 – 274
Kapillar-Zahl $Ca$	[-] 10 <sup>-3</sup>	0,6 – 6	2 – 15
Weber-Zahl $We$	[-] 10 <sup>-3</sup>	12 – 1169	10 – 4000

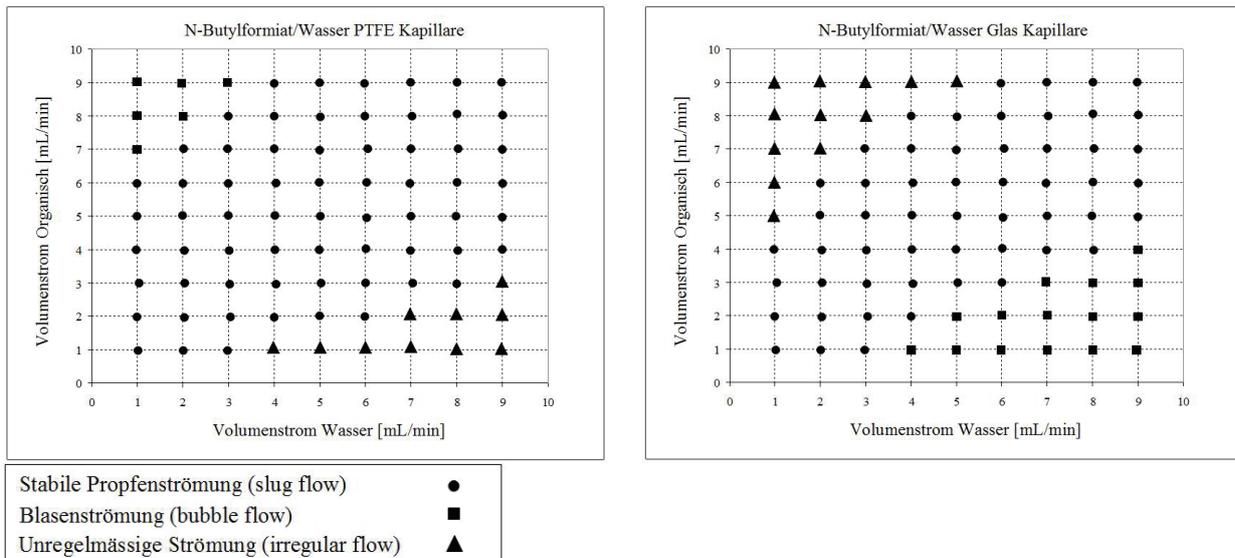


Abbildung 2.15: Beobachtete Strömungsregime des Stoffsystems n-Butylformiat/Wasser in Abhängigkeit der Teilvolumenströme

Tabelle 2.7: Stoffdaten des Stoffsystems Cyclohexan/Wasser (Auszug) und dimensionslose Kennzahlen im Bereich der durchgeführten Untersuchungen

Stoffsystem		Wasser	Cyclohexan
Dichte	[kg/m <sup>3</sup> ]	998,2	775
Dynamische Viskosität	[mPas]	1	0,96
Grenzflächenspannung	[mN/m]		58,5
Benetzungsspannung PTFE	[mN/m]	28,76	23,6
Benetzungsspannung Glas	[mN/m]	72,75	24,85
Reynolds-Zahl $Re$	[-]	21 – 212	17 – 171
Kapillar-Zahl $Ca$	[-] 10 <sup>-3</sup>	0,6 – 6	0,3 – 4
Weber-Zahl $We$	[-] 10 <sup>-3</sup>	12 – 1169	6 – 597

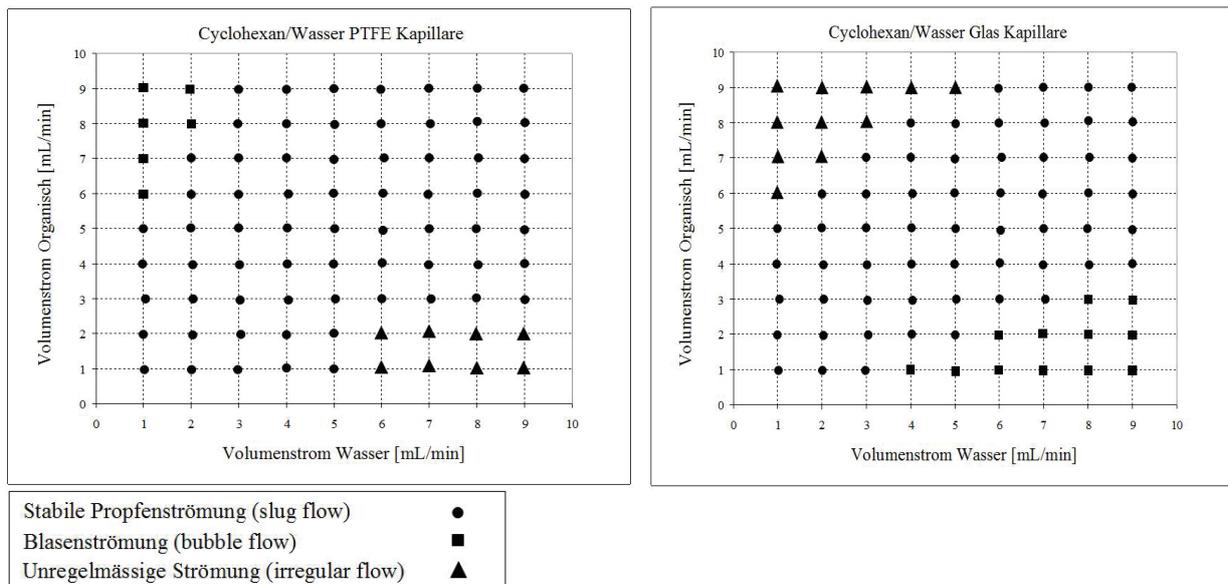


Abbildung 2.16: Beobachtete Strömungsregime des Stoffsystems Cyclohexan/Wasser in Abhängigkeit der Teilvolumenströme

Während die Propfenströmung immer in einem breiten Feld vorlag, konnte bei den durchgeführten Versuchen mit einem Volumenstromverhältnis von bis zu 10 keine Parallel- oder Ringströmung erzeugt werden. Wird die hydrophobe Kapillare zunehmend mit einer hydrophilen wässrigen Phase befüllt, so entstehen unregelmässige Strömungen, häufig gleichzeitig Propfen als auch Blasen der wässrigen Phase. Füllt man die PTFE Kapillare zunehmend mit der organischen Phase, so entsteht eine Blasenströmung mit regelmäßigen Abständen der von der organischen Phase eingeschlossenen Wasserbläschen. Für die hydrophile Glaskapillare verhält es sich umgekehrt. Wird der organische Volumenstrom erhöht, so wird die Strömung zunehmend unregelmässig. Somit eignet sich ein hydrophober Kanal zur Erzeugung erhöhter organisch/wässriger Phasenverhältnisse und der hydrophile Kanal zur Erzeugung erhöhter wässrig/organischer Phasenverhältnisse.

### 2.3.2 Phasengrenzfläche und die Benetzung der Kapillarwand

Die Charakterisierung der Pfropfenströmung wurde für alle Stoffsysteme bei Strömungsgeschwindigkeiten zwischen 4,2 mm/s und 169,8 mm/s durchgeführt. Indem die wandbenetzende Phase der Pfropfenströmung mit einem Fluorophor markiert wird, kann die Strömung unter Zuhilfenahme der empfindlichen CCD-Kamera fluoreszenzmikroskopisch

charakterisiert werden. Es werden die radialen Fluoreszenzintensitätsprofile gemessen und einer Auswertungsroutine zugeführt. Die verwendete Auswertungsroutine wurde in MATLAB<sup>1</sup> implementiert und liefert zunächst die gemessenen Pfropfenlängen ( $l_{\text{Pfropfen}}$ ) und Pfropfenabstände ( $a_{\text{Pfropfen}}$ ). Die Pfropfenströmung wurde für jedes Stoffsystem und bis hin zu sehr hohen Volumenströmen (bis zu 8 ml/min) charakterisiert. Vor dem Ende eines sehr langen Pfropfens ist eine Vergrößerung des fluoreszierenden Wandfilmes zu beobachten (Abbildung 2.17). Die Beobachtung kann als Hinweis auf eine zunehmende Wandfilmstärke ( $h$ ) zum Ende des Pfropfens hin interpretiert werden. Am Ende des Pfropfens wird ebenfalls eine leicht ungleichmäßige Form des Wandfilmes beobachtet. Die Änderung der Deformation des Wandfilmes erlaubt auf eine ungleichmäßige schnelle Bewegung des Filmes in Strömungsrichtung, ähnlich zur beobachteten mechanischen Abtragung des Wandfilmes, zu schließen.

---

<sup>1</sup> The Mathworks MATLAB (Anhang 6.11)  
(verwendete Software Anhang 6.11)

Licht induzierte Fluoreszenz zur Charakterisierung der Propfenströmung

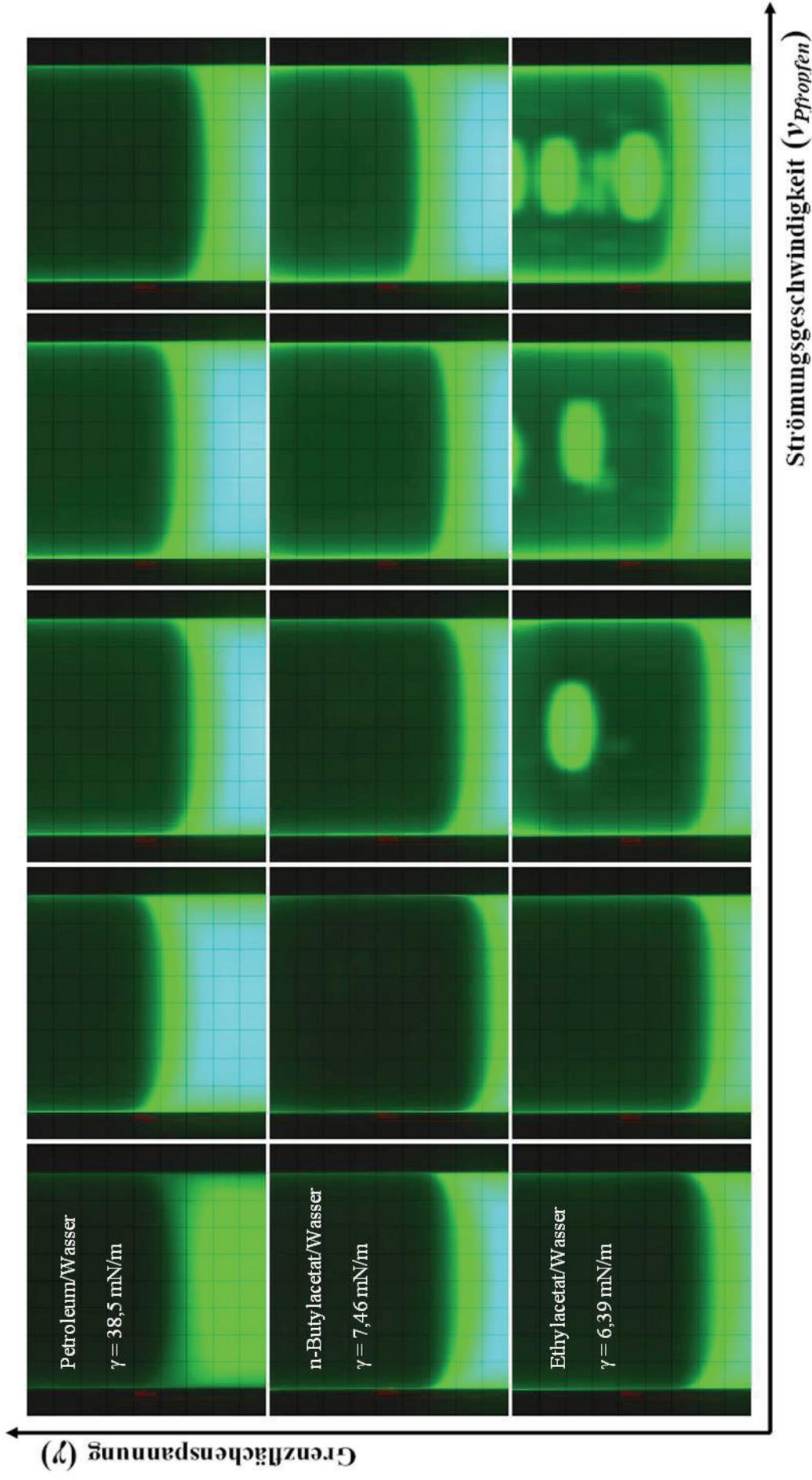


Abbildung 2.17: Abhängigkeit der Wandfilmstärke von der Strömungsgeschwindigkeit und der Grenzflächenspannung. Glaskapillare,  $v_{\text{Propfen}}$  von 12,7 mm/s ( $\dot{V}_{\text{ges}} = 0,6 \text{ ml/min}$ )

bis 63,7 mm/s ( $\dot{V}_{\text{ges}} = 3 \text{ ml/min}$ )

In der PTFE-Kapillare ( $ID = 1.0 \text{ mm}$ ) wird analog zur Glaskapillare das Auftreten eines Filmes der stärker wandbenetzenden Phase beobachtet. Unterbricht man die Zufuhr der wandbenetzenden Phase, so kann man beobachten, dass der Wandfilm zunehmend abgetragen wird. Dabei wird der Wandfilm sowohl durch Verdrängung als auch durch zunehmende Lösung des schwerstlöslichen Filmes in der Pfropfenphase abgebaut. Wird eine alternierende Pfropfenströmung aufgegeben, so wird auch hier der Wandfilm nicht mehr vollständig abgetragen, sondern bildet eine kontinuierliche Phase um die Pfropfen aus (Abbildung 2.18).

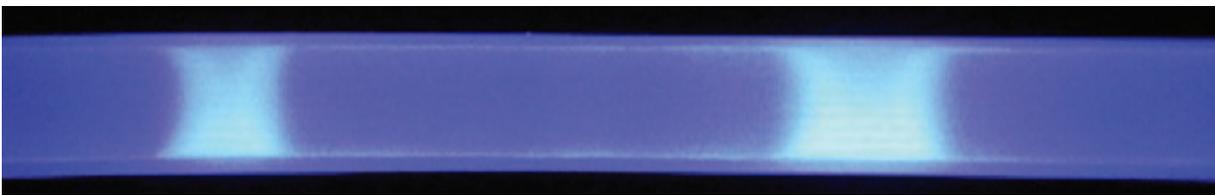


Abbildung 2.18: Pfropfenströmung/Wandfilm (PTFE-Kapillare, Stoffsystem: Wasser/Petroleum,  $v_{\text{Pfropfen}} = 4,2 \text{ mm/s}$ ,  $\dot{V}_{\text{ges}} = 0,2 \text{ ml/min}$ )

Der Vergleich von Fotoaufnahmen der Strömung zeigt bereits qualitativ eine Abhängigkeit der Wandfilmdicke von den Stoffdaten beispielsweise der Grenzflächenspannung der Phasen ( $\gamma_{ij}$ ) und der Strömungsgeschwindigkeit.

Die Auswertungsroutine liefert außerdem ein Maß für die Wandfilmdicke ( $h$ ), indem die wandnahen Intensitätsspitzen bei Durchgang eines Pfropfens ausgewertet werden. Die Auswertung der gemessenen Intensitätsprofile hat eine Abhängigkeit der Breite der Intensitätsspitzen bzw. der von den Spitzen berandeten Flächen vom Stoffsystem und besonders von der Pfropfengeschwindigkeit gezeigt. Durch Auftragung der erhaltenen Mittelwerte der Messung in Abhängigkeit der Strömungsgeschwindigkeit unter Berücksichtigung der zugehörigen Standardabweichung ist eine messbare Verbreiterung des fluoreszierenden Wandfilmes erkennbar.

Die Ergebnisse der Lichtintensitätsmessung haben die Dimension  $[\text{Zeit}^{-1}]$ . Der Meß-Chip der verwendeten CCD Kamera misst die Anzahl eingefallener Photonen je Bildpunkt. Das Ergebnis der Auswertung ( $\sim \text{Filmdicke}$ ) hat die Dimension  $[\text{Länge}^1 \cdot \text{Zeit}^{-1}]$ , da die Intensität der Fluoreszenz über die Bildpunkte aufintegriert wird. Bei der Darstellung wird auf die Angabe der Auswertungsergebnisse wegen ihrer abstrakten Dimension verzichtet. Die geschwindigkeitsabhängige Entwicklung der Wandfilmdicke ist anhand der Auswertung der

fluoreszenzmikroskopischen Messergebnisse dennoch qualitativ gut zu erkennen (Abbildung 2.19). Da die aufintegrierte Intensität wegen der zylindrischen Geometrie der Kapillaren nicht direkt der Wandfilmdicke proportional ist (siehe auch Kapitel 5.1.4), können die Messergebnisse ohne Eichmessungen mit bekannter Wandfilmdicke nicht quantitativ ausgewertet werden. Ungeachtet des Messfehlers liegen die gemessenen Wandfilmdicken in einem Bereich von 5-18  $\mu\text{m}$ , bei einer Pixelbreite von ca. 2,5  $\mu\text{m}$ .

Durch Vergleich der Auswertungsergebnisse miteinander kann die Abhängigkeit der Wandfilmstärke vom Stoffsystem und von der Pfpfengeschwindigkeit qualitativ ermittelt werden. Die beobachteten Verläufe der Wandfilmdicken können mit den Literaturkorrelationen (siehe Kapitel 2.3.3 und Anhang 6.8) verglichen und zur Anpassung einer eigenen Korrelation benutzt werden (Kapitel 2.3.3). Bei den Messungen in der Glaskapillare mit dem pH-Wert-abhängigen Fluorescein wurde zur Gewährleistung der Vergleichbarkeit der Messungen ein pH-Puffer-System zugesetzt, um den Einfluss des Verseifungsgleichgewichtes der eingesetzten Ester auf den pH-Wert abzdämpfen.

Der Vergleich der Stoffsysteme (Abbildung 2.20 und Abbildung 2.21) zeigt für die Glaskapillare das Erreichen eines gemeinsamen Maximums. In der PTFE-Kapillare hingegen erlaubt der Verlauf der Kurven nicht auf das Erreichen eines gemeinsamen Maximums zu schließen. Als Grund für das unterschiedliche Verhalten kann man hier die konstante wandbenetzende Phase (Wasser) in der Glaskapillare nennen, während in der PTFE-Kapillare wechselnde wandbenetzende Phasen (organische Medien) vorliegen.

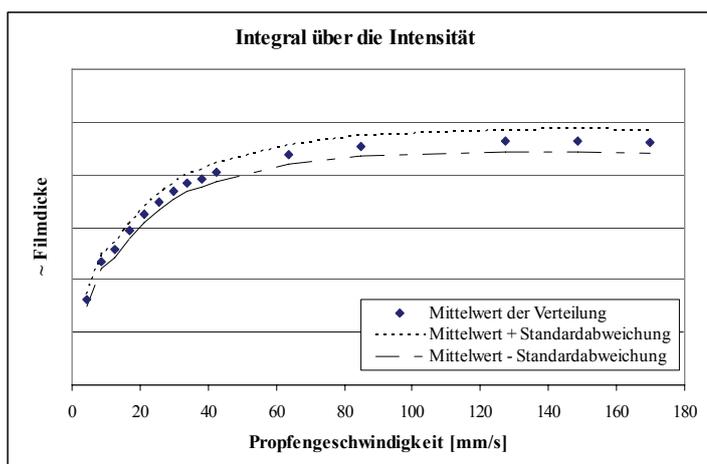


Abbildung 2.19: Ergebnis der Auswertung zur geschwindigkeitsabhängigen Entwicklung der Wandfilmdicke Stoffsystem: Petroleum/Wasser, Glaskapillare

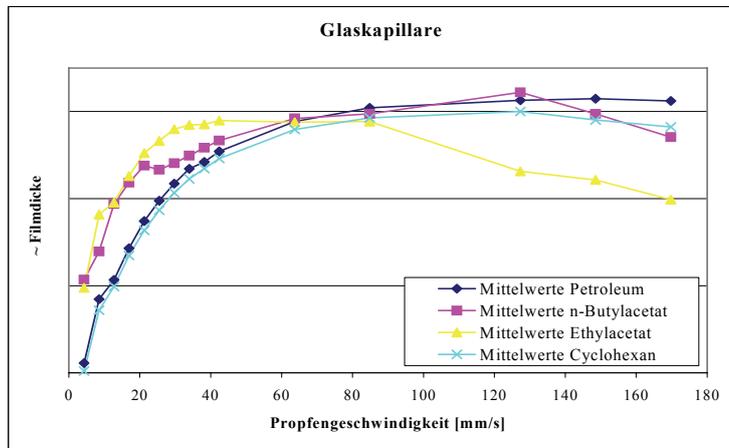


Abbildung 2.20: Vergleich der Messergebnisse bezüglich der Wandfilmdicke in der Glaskapillare

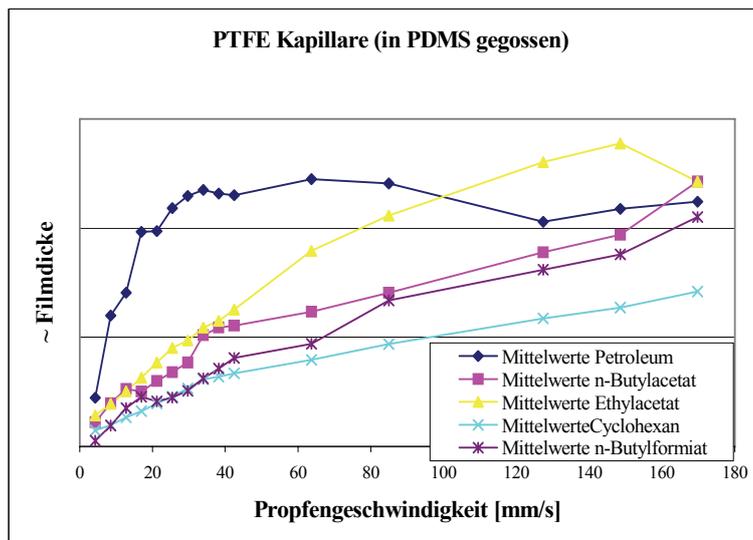


Abbildung 2.21: Vergleich der Messergebnisse bezüglich der Wandfilmdicke in der PTFE-Kapillare

Durch fluoreszenzmikroskopische Verfahren lassen sich bei geeigneter Auswertung des Bildsignals einer CCD-Kamera der Wandfilm und seine Eigenschaften auch quantitativ auswerten. Nachdem die einzelnen radialen Intensitätsprofile zu einer Messreihe verarbeitet worden sind, wird zunächst als Entscheidungskriterium zur Unterscheidung der Phasen die mittlere Intensität ermittelt. Durch Verarbeitung der Intensität an einem festgelegten Punkt im Zentrum der Kapillare wird zwischen der Pfropfenphase (geringe Intensität) und der wandbenetzenden Phase (hohe Intensität) unterschieden. Durch entsprechende Verarbeitung der

Zeitintervalle hoher wie geringer Intensität und der Messparameter ergeben sich auch die Ppropfenabstands- und Ppropfenlängenverteilungen (siehe auch Anhang 6.9).

Zur Bestimmung der Wandfilmstärke werden die Intensitätsprofile, die bei Ppropfendurchgang gemessen wurden herangezogen. Um keine Störung der Messung durch die Ppropfenenden zu erhalten, werden nur die Intensitätsprofile ausgewertet, die sich im mittleren Drittel der Ppropfen befinden. Die Flächen, die von den Intensitätsspitzen berandet werden, werden durch numerische Integration der Intensität über den Kapillarradius berechnet. Die statistische Auswertung der Messreihen hinsichtlich der Mittelwerte und Standardabweichungen erfolgt über vorinstallierte Routinen der verwendeten Software.

### 2.3.3 Anpassung einer Korrelation an die Versuchsergebnisse

Aufgrund fehlender Referenzmessungen mit bekannter Wandfilmdicke (Kapitel 5.1.4) können die Ergebnisse zwar nicht quantitativ ausgewertet werden können, sind jedoch untereinander vergleichbar. Darüber hinaus können die Messergebnisse mit den gängigen Korrelationen verglichen werden (siehe auch Anhang 6.8). Dazu wird eine normierte Größe definiert, um die Vergleichbarkeit zu gewährleisten. Die Messwerte zur Wandfilmdicke werden auf den Wert, der bei der kleinsten Ppropfengeschwindigkeit gemessen wurde normiert.

$$\tilde{h} = \frac{h}{h_{\min}} \quad 2.2$$

Die theoretischen Wandfilmdicken aus den Literaturkorrelationen werden auf dieselbe Weise bezogen. Anhand der normierten Werte aus Theorie und Messung sind die jeweiligen Abweichungen miteinander vergleichbar.

Die Messwerte weisen gegenüber den Korrelationen, die für Ppropfenströmungen mit Gaspropfen angepasst wurden (Abbildung 2.22), größere Abweichungen als zur Korrelation von *Zorin & Churaev* auf (Abbildung 2.23).

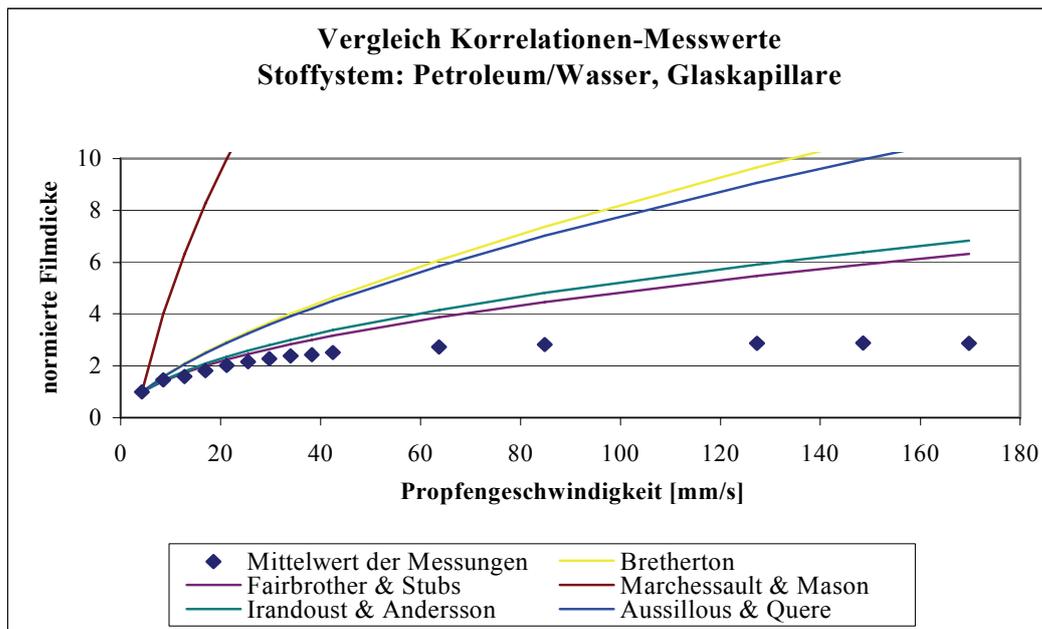


Abbildung 2.22: Vergleich der Messergebnisse zur Wandfilmdicke mit Korrelationen für Gaspropfenströmungen

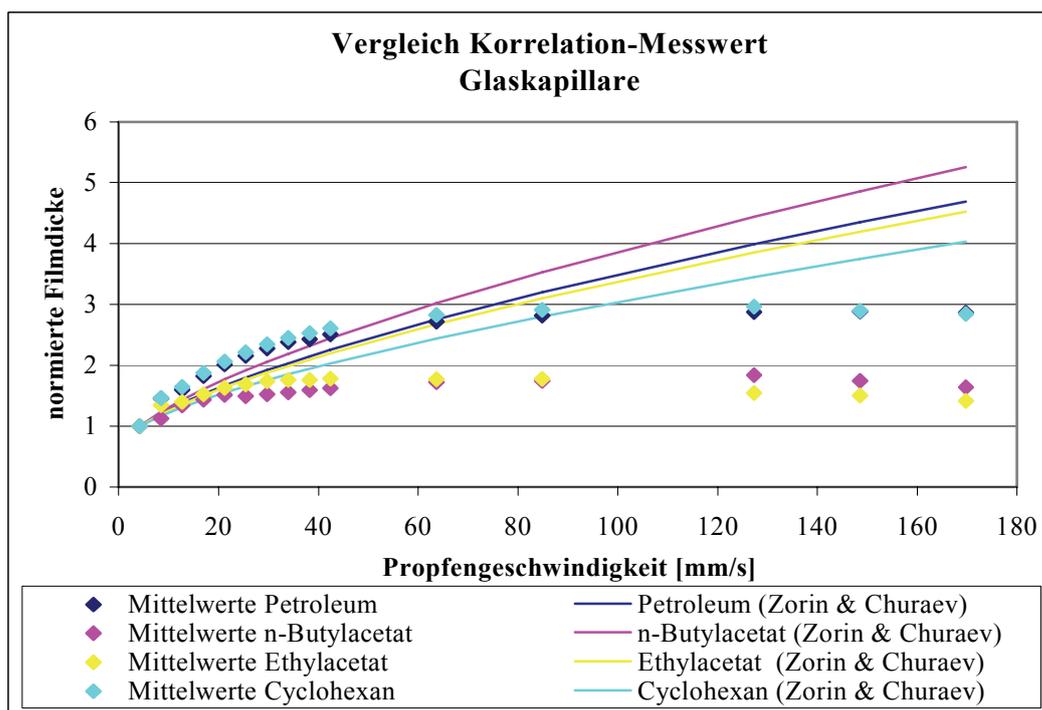


Abbildung 2.23: Vergleich der Messergebnisse zur Wandfilmdicke mit der Korrelation von Zorin und Churaev [Err01] für flüssig/flüssig-Strömungen

Ein Vergleich der Abweichungsquadratsummen zeigte deutlich, dass sich die gesamten Messergebnisse aller Stoffsysteme am besten mit der Korrelation von *Zorin & Churaev*, die eine statische Wandfilmdicke berücksichtigt, beschreiben lassen.

Es wurde eine eigene Korrelation an die Messungen angepasst, die die üblichen stoffspezifischen Parameter, Viskosität ( $\eta_{Film}$ ), Grenzflächenspannung ( $\gamma_{Film, Ppropfen}$ ) und Strömungsgeschwindigkeit ( $v_{Ppropfen}$ ) enthält, darüber hinaus aber noch die stoffspezifischen Benetzungseigenschaften der wandbenetzenden Phase in Form der Benetzungsspannung ( $\sigma_B$ ) berücksichtigen soll. Dazu wurden die gemessenen Benetzungsspannungen der eingesetzten Medien aus der in Kapitel 6.5 beschriebenen Methode verwendet. Die Korrelation wurde nicht an die Kapillarzahl ( $Ca$ ) angepasst, sondern sowohl die Stoffdaten als auch die Strömungsgeschwindigkeit sind individuell mit Parametern gewichtet worden. Der Einfluss der Strömungsgeschwindigkeit wurde zudem mittels einer exponentiellen Abhängigkeit, analog zur Korrelation von *Irandoost und Andersson* [Ira09], beschrieben. Eine statische Wandfilmdicke wurde nicht berücksichtigt. Durch Minimierung der Abweichungsquadratsumme ergibt sich die Korrelation für die normierte Wandfilmdicke im 1mm rundem Kanal gemäß zu:

$$\tilde{h} = 11,48 \cdot \eta_{Film}^{0,163} \cdot \sigma_B^{-0,263} \cdot \gamma_{Film, Ppropfen}^{-0,01} \cdot \left( 1 - \exp\left(-0,136 \cdot v_{Ppropfen}^{0,483}\right) \right) \quad 2.3$$

angepasst für den Geltungsbereich der vorliegenden Messungen:

$\eta_{Film}$	im Bereich von	0,44 mPas	bis	1,22 mPas
$\sigma_B$	im Bereich von	21,5 mN/m	bis	72,75 mN/m
$\gamma$	im Bereich von	6,39 mN/m	bis	58,5 mN/m
$v_{Ppropfen}$	im Bereich von	4,2 mm/s	bis	169,7 mm/s

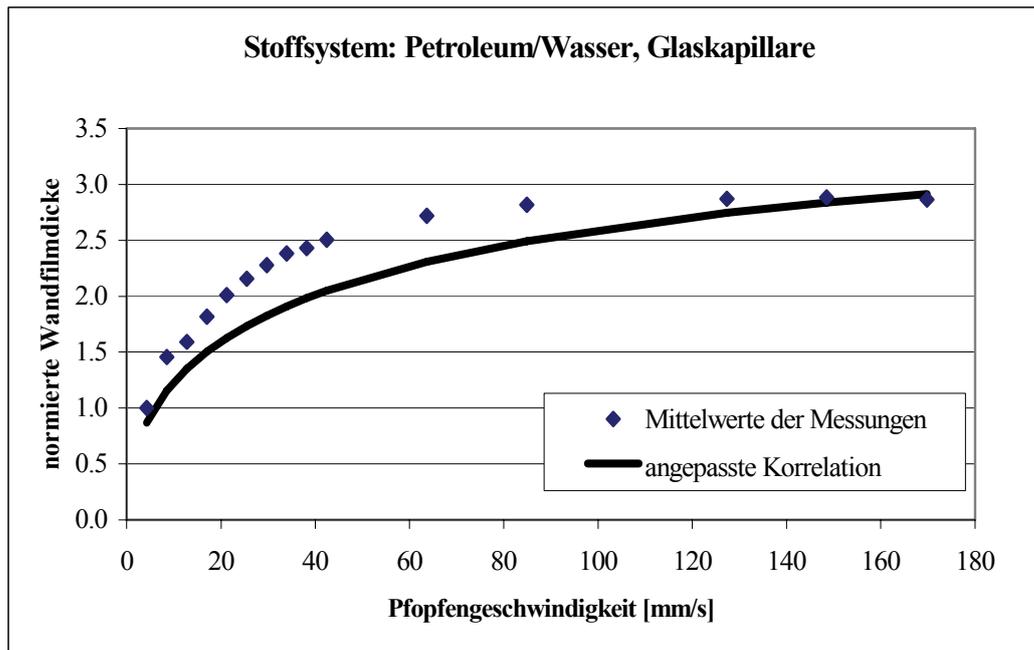


Abbildung 2.24: Vergleich der angepassten Korrelation mit den Messergebnissen

Die Korrelation zeigt gute Übereinstimmung mit den Messwerten, sowohl bei der Glaskapillare als auch der PTFE-Kapillare (Anhang 6.8). Die Abweichung der angepassten Korrelation zu den erzielten Messwerten liegt im untersuchten Propfengeschwindigkeitsbereich von bis zu 170 mm/s immer deutlich unter den Werten für die Korrelation von Zorin und Churaev.

### 2.3.4 Visualisierung der inneren Zirkulation durch reaktiven Quenchens

Um die interne Zirkulation der Pfropfen zu beobachten wurden die Pfropfen mit einem Fluorophor (Fluorescein) markiert und die Fluoreszenz durch einen stofftransportabhängigen Mechanismus deaktiviert (siehe Kapitel 2.1.2). Im Pfropfen sind zeitabhängig bereits deaktivierte Bereiche zu erkennen, was die Bewertung des Stofftransportes zulässt.

Die fortschreitende Löschung der Fluoreszenz durch den Transport der Säure in die Pfropfen ist überall, auch an der Wandseite und besonders wandseitig am Pfropfenende, zu beobachten (Abbildung 2.25).

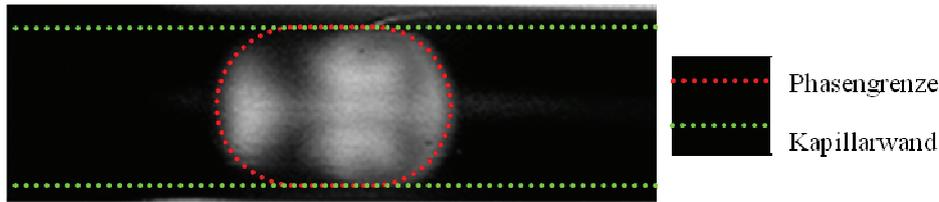


Abbildung 2.25: Interne Zirkulation der Pfropfen durch Fluoreszenzlöschung visualisiert. Bewegungsrichtung des Pfropfens: von links nach rechts

Bei Geschwindigkeiten unter 5mm/s wird keine vollständige interne Zirkulation der Pfropfen beobachtet. Im vorderen Teil der Pfropfen tritt eine Zirkulationsströmung auf, während im hinteren Teil des Pfropfens die Strömung meist stillsteht. Am Übergang vom durchmischten zum stagnierenden Bereich des Pfropfens wird eine Verarmung des Reaktionspartners sichtbar, was auf verstärkten radialen Stofftransport in der Propfenströmung hinweist. Hier scheint der Wandfilm einen entscheidenden Beitrag zu den bisher vergleichsweise hohen Stofftransportraten im KMR zu leisten. Abhängig vom Stoffsystem und dem Verhältnis der Volumenströme, und daraus folgend von der Pfropfengeschwindigkeit wird ein unterschiedlich großer Teil des Pfropfens von der Zirkulationsströmung durchmischt (Abbildung 2.26 und Abbildung 2.27). Hierbei ist zu erwähnen dass die Zirkulationsströme innerhalb der Propfen reproduzierbar waren.

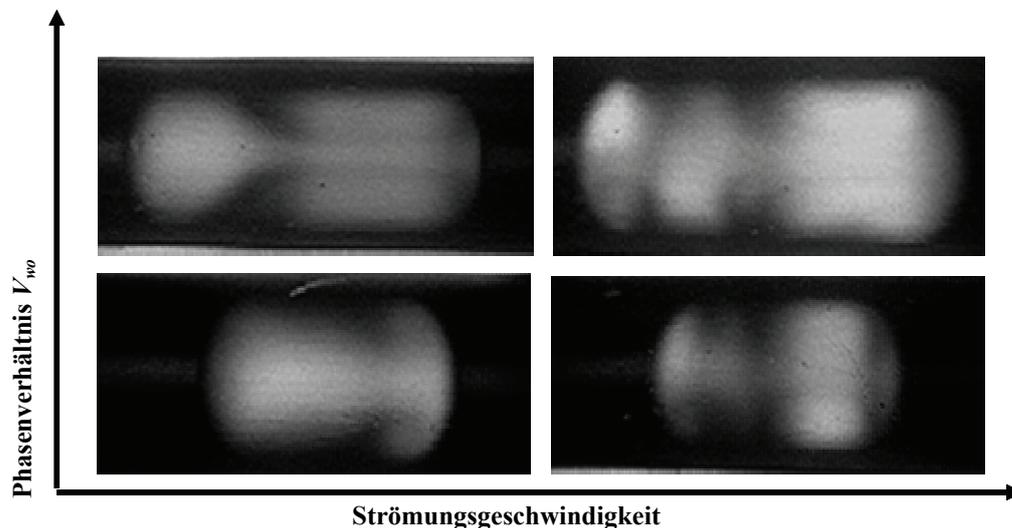


Abbildung 2.26: Gestalt der internen Zirkulation abhängig von der Pfropfengeschwindigkeit und dem Verhältnis der Volumenströme

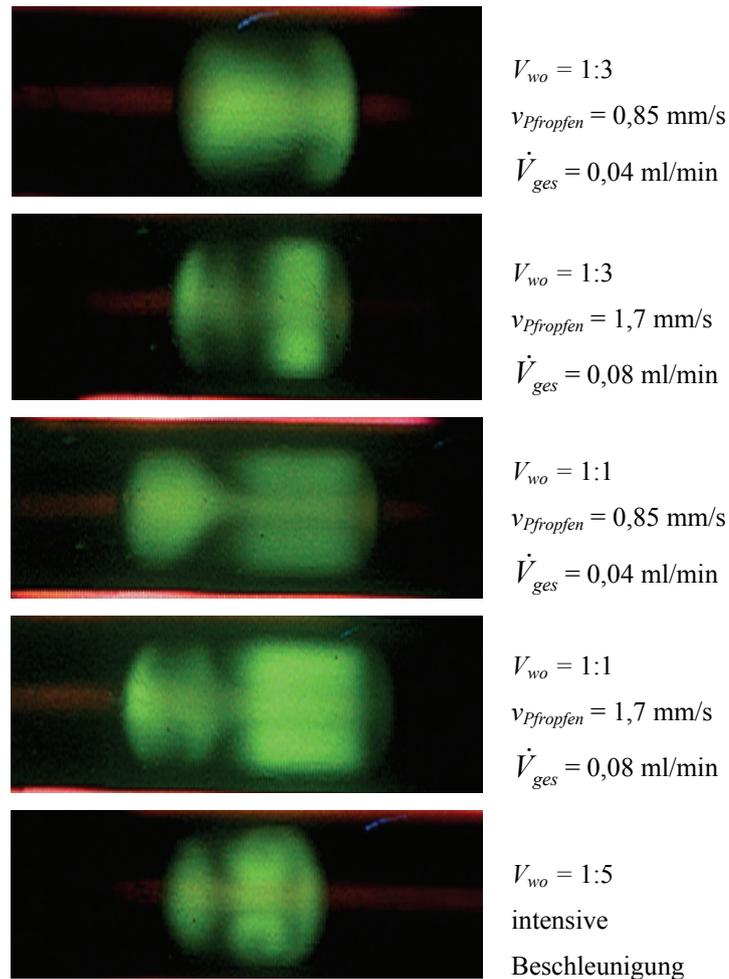


Abbildung 2.27: Interne Zirkulation und lokaler Stofftransport der Pfropfen. Bewegungsrichtung von rechts nach links Stoffsystem: Wasser/angesäuertes Ethylacetat in der PTFE-Kapillare

Bei langen und bei schnellen Pfropfen konnte eine gegenläufige interne Zirkulation an der Pfropfenrückseite beobachtet. Zur Verdeutlichung der beschriebenen Phänomene wurden die Fotoaufnahmen um schematische Darstellungen der Beobachtungen bezüglich der internen Zirkulation der Pfropfen ergänzt.

Wird die Strömung aus dem Stillstand stark beschleunigt, so sind die Wirbel und der Verlauf der Strömung an der Vorderseite der Pfropfen besonders gut zu erkennen. Die fluoreszierenden und bereits deaktivierten Bereiche im Pfropfen können gut voneinander unterschieden werden, da in diesem Zustand besonders die beginnende Makrovermischung durch die interne Zirkulation den Vermischungszustand der Pfropfen dominiert und daher besonders klare Bildaufnahmen möglich sind.

### 2.3.5 Bestimmung lokaler Konzentrationen & Mischungsgrad

Nach Fixierung der PTFE-Kapillare im Versuchsaufbau wurden zunächst wässrige Eichlösungen mit bekannter Konzentration des Fluoresceines und unterschiedlichen Essigsäurekonzentrationen verwendet um die Eichaufnahmen zu erhalten. Die anschließend aufgenommenen Bilder der Pfropfenströmungen ( $v_{Pfpfropfen}$  von 0,8 mm/s bis 8,5 mm/s,  $\dot{V}_{ges}$  von 0,04 ml/min bis 0,4 ml/min) wurden gemeinsam mit den Eichaufnahmen der Auswertungsroutine zugeführt. Die anschließenden Messungen wurden an verschiedenen Stellen am Reaktor (unmittelbar sowie 50mm, 100 mm, 150 mm und 300 mm nach dem Y-Stück) durchgeführt, um die Entwicklung der lokalen Konzentrationen in den Pfropfen entlang der Kapillare und somit an verschiedenen Verweilzeiten ( $\tau$ ) verfolgen zu können. Die verwendeten organischen Medien wurden mit Essigsäure gesättigt. Abhängig von der Messstelle (entlang der Reaktorlängsachse), also der Verweilzeit, konnten unterschiedlich ausgeprägte interne Konzentrationsgradienten und analog dazu unterschiedlich ausgefüllte Bereiche der internen Zirkulation beobachtet werden.

Sind bei geringen Geschwindigkeiten und niedrigen verstrichenen Verweilzeiten niedrige Konzentrationen des Quenchers Essigsäure zu beobachten, so nimmt die Konzentration bei Erhöhung der Pfropfengeschwindigkeit oder der Verweilzeit erwartungsgemäß zu. Auffällig ist, dass bei den Stoffsystemen mit Cyclohexan bzw. Petroleum als wandbenetzenden Phasen keine interne Zirkulation und dementsprechend ein beinahe rein diffusiv getriebener Stofftransport beobachtet wird. Dies lässt sehr niedrige Peclet-Zahlen  $Pe$  vermuten, die im Bereich eines diffusionskontrollierten Systemes liegen ( $Pe < 1$ ). Mit steigender Verweilzeit nimmt die Konzentration der Essigsäure aus radialer Richtung zu (Abbildung 2.28 und Abbildung 2.29). Höhere Viskositäten zeigen hier tendentiell grössere stagnante Zonen innerhalb der Propfen (Stoffdaten siehe Anhang 6.12).

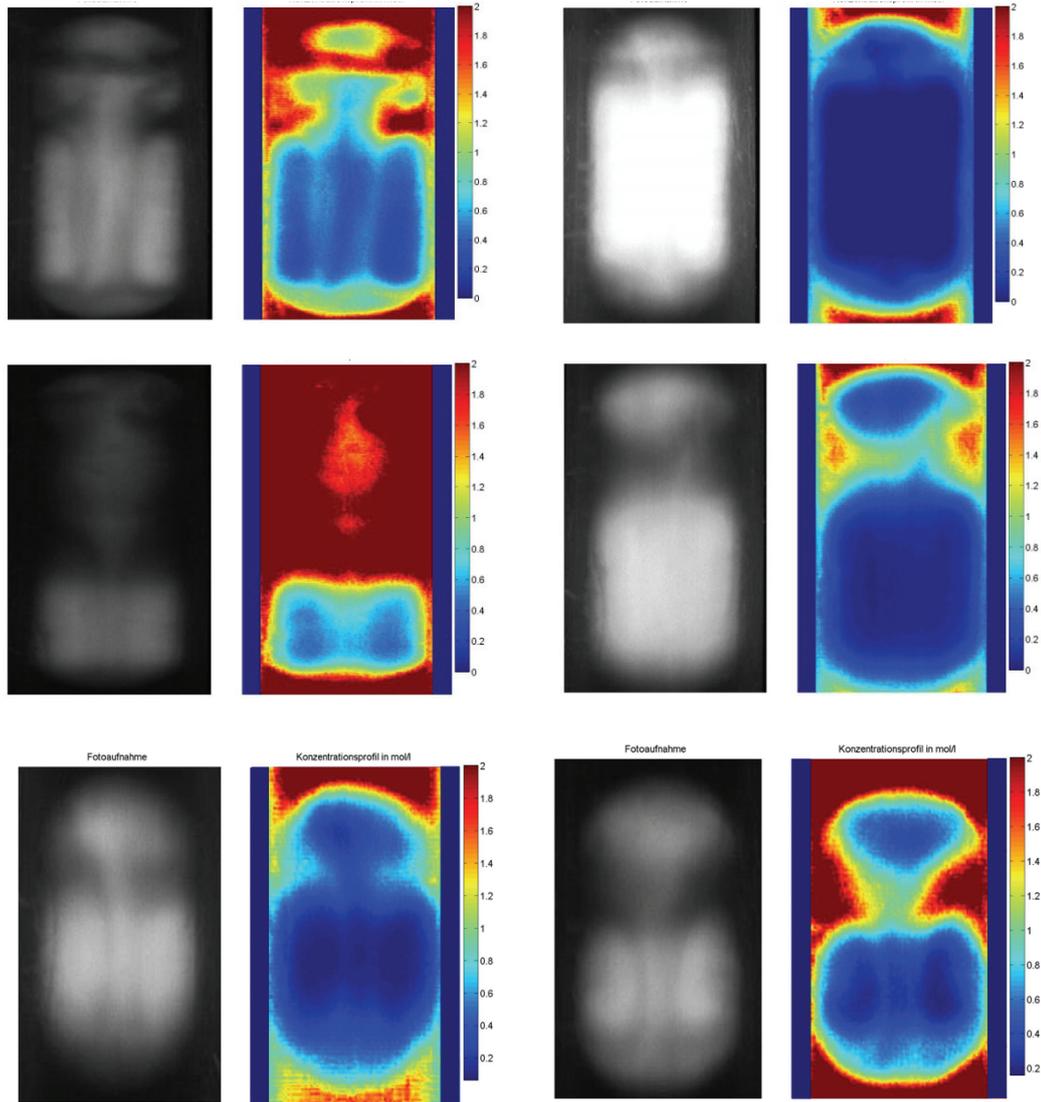


Abbildung 2.28: Lichtintensitäten der Mikroskopaufnahme (links) und berechnetes Konzentrationsprofil mit  $[Q]$  in mol/l (rechts)

Volumenströme jeweils 0,04 ml/min

Abbildung 2.29 : Lichtintensitäten der Mikroskopaufnahme (links) und berechnetes Konzentrationsprofil mit  $[Q]$  in mol/l (rechts)

Volumenströme jeweils 0,2 ml/min

Stoffsysteme von oben nach unten : Ethylacetat/Wasser; Butylformiat/Wasser; n-Butylacetat/Wasser; PTFE-Kapillare; Messort direkt hinter dem Y-Stück

Die Aufnahmen wurden über die Bestimmung des Konzentrationsprofils hinaus dazu benutzt, um den Anteil des durchmischten Volumens am Gesamtvolumen des Pfropfens zu bestimmen. Dazu wurden die auszuwertenden Fotoaufnahmen der Pfropfen vor der Übergabe an die Auswertungsroutine bearbeitet, um den durchmischten Bereich zu kennzeichnen. Die Anteile des durchmischten Volumens am Gesamtvolumen der Pfropfen sind von der

Pfropfengeschwindigkeit und besonders vom Stoffsystem abhängig. Es wurden, unter Verwendung der Fotoaufnahmen zur Bestimmung der lokalen Konzentrationen, die vermischten Volumina für alle Stoffsysteme bei denen die interne Zirkulation beobachtet wurde und bei verschiedenen Strömungsgeschwindigkeiten gemessen (Abbildung 2.30).

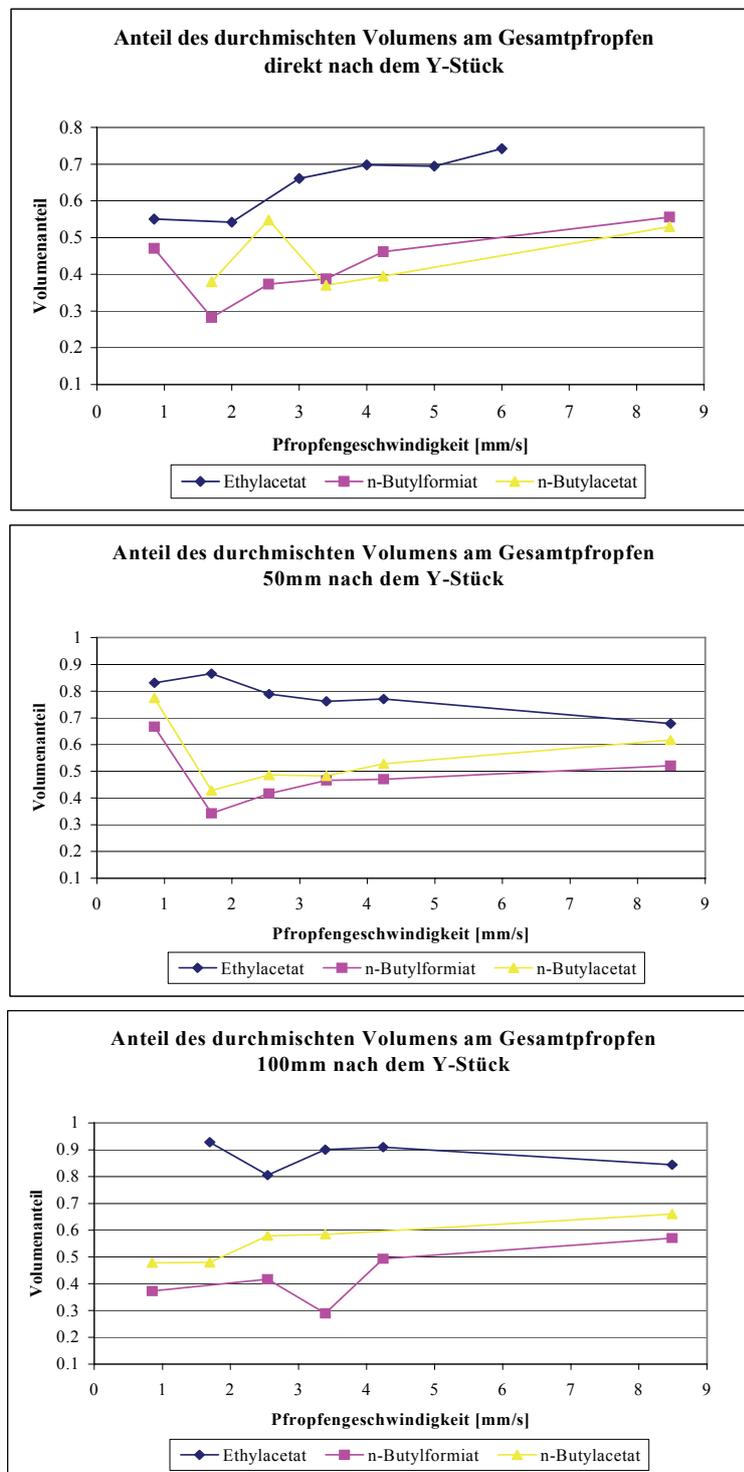


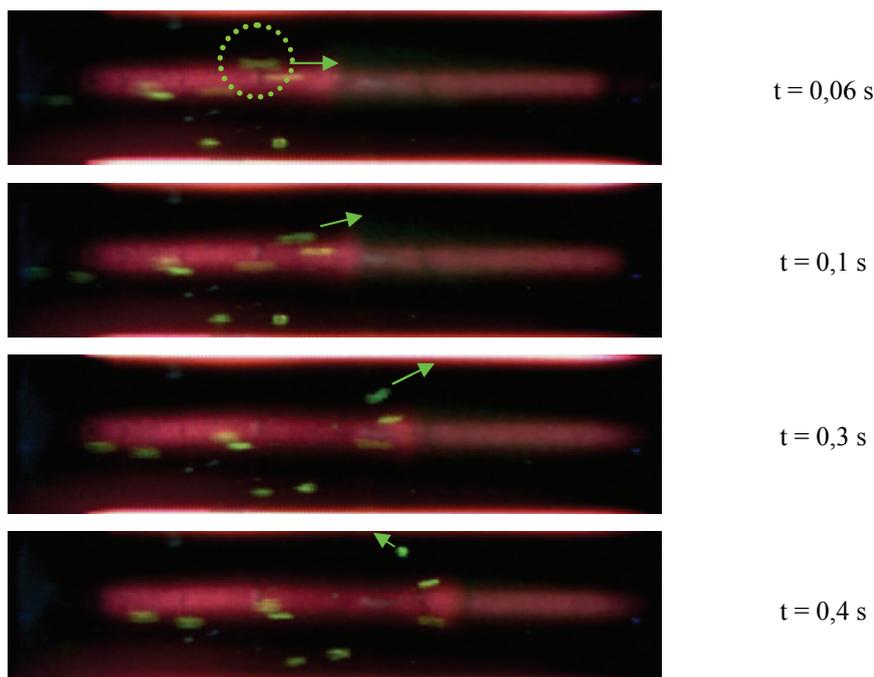
Abbildung 2.30: Vermischter Volumenanteil innerhalb der Pfropfen direkt nach Propfenbildung, 50mm und 100mm nach dem Y-Stück

Es konnte beobachtet werden, dass sich der Anteil des durchmischten Volumens mit zunehmender Verweilzeit im Reaktor erhöht. Im Falle des Ethylacetates, dem Versuchsmedium mit der geringsten Viskosität, ist bereits nach 100 mm hinter dem Y-Stück eine beinahe vollständige Durchmischung zu beobachten. Für den untersuchten Geschwindigkeitsbereich liegen hier Pecletzahlen  $Pe$  von 8000 – 90000 vor ( $D_{i, \text{Essigsäure}} = 1,19 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ ,  $20^\circ\text{C}$ ). Einzelversuche mit besonders hohen Propfengeschwindigkeiten ließen keine Beschleunigung der Durchmischung mit zunehmender Geschwindigkeit erkennen.

### 2.3.6 Partikelzirkulation

Im vorangegangenen Kapitel wurde mit der Methode der Fluoreszenzlöschung der Vermischungsgrad innerhalb der Propfen beobachtet. Hier wurden Konzentrationsgradienten und verschiedene Zonen im Propfen beobachtet (Abbildung 2.26). Um Zonen der inneren Zirkulation von den stagnanten Zonen zu unterscheiden, wurden fluoreszierende Partikel eingesetzt und dessen Verhalten innerhalb der Propfen beobachtet.

Nach Suspendierung eines fluoreszierenden Feststoffes (FluoroSpheres®, Polystyrene Microspheres,  $10 \mu\text{m}$ , Kapitel 2.1.1) in der wässrigen Phase und Aufnahme einer Pfropfenströmung wird die Umwälzung des Feststoffes im vorderen Teil der Pfropfens entlang der in Kapitel 2.3.4 beobachteten Wirbel sichtbar (Abbildung 2.31 und Abbildung 2.32).



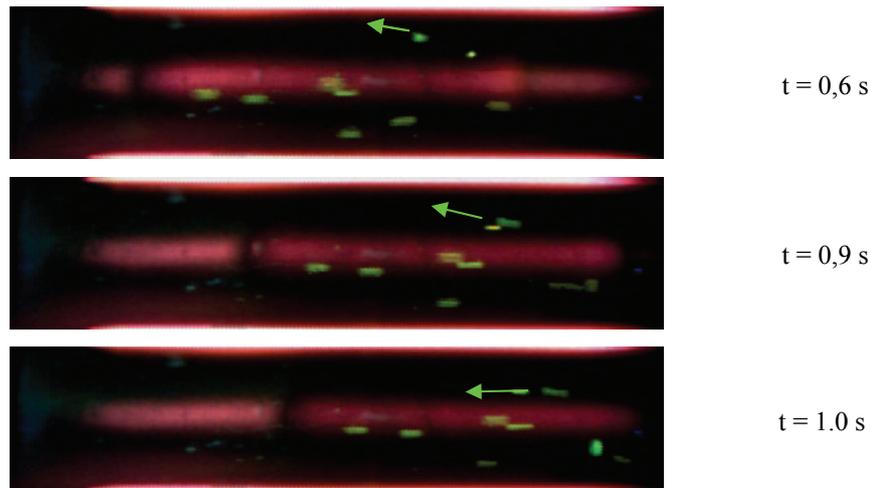


Abbildung 2.31: Umwälzung eines Feststoffes in den Pfropfen (PTFE-Kapillare, Stoffsystem Wasser/Ethylacetat)

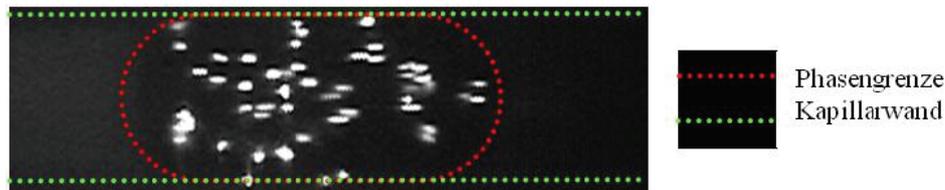


Abbildung 2.32: Visualisierung der internen Zirkulation innerhalb der Pfropfen durch fluoreszierende Partikel

Die Partikel im hinteren Bereich der Pfropfen weisen in dem untersuchten Geschwindigkeitsbereich (bis  $v_{Pfpfropfen} = 2,5 \text{ mm/s}$  bzw.  $\dot{V}_{ges} = 0,12 \text{ ml/min}$ ) keine Relativbewegung zum Pfropfen auf (Abbildung 2.33). Diese Beobachtungen decken sich mit den Arbeiten von *King et al.* [Kin07b]. *King et al.* untersuchten mit einer PIV Methodik die Zirkulation der flüssig-flüssig Propfenströmung in einer PTFE Kapillare mit 0.762 mm Durchmesser. Propfengeschwindigkeiten von bis zu 50mm/s zeigten keine oder partielle Zirkulationsströme innerhalb der Propfen auf, allerdings wird in dieser Arbeit nur ein Stoffsystem verwendet und keine Aussage über die Grösse der Zirkulationszonen gemacht.

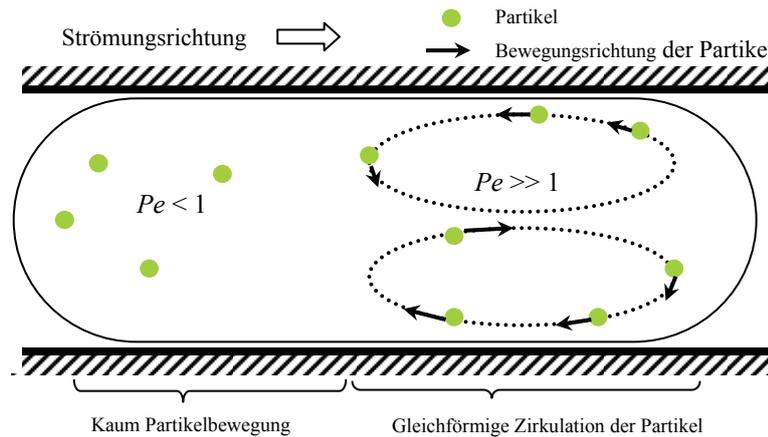


Abbildung 2.33: Beobachtete Zirkulation des Feststoffes innerhalb der Pfropfen

Zum Vergleich wurden Versuchsreihen mit gas-flüssig Propfenströmungen durchgeführt. Anhand eines mitzirkulierenden fluoreszierenden Feststoffes wurde bei der Pfropfenströmung mit Gaspfropfen (Luft) in der flüssigen Phase vollständige interne Zirkulation beobachtet. Sowohl bei gas-flüssig als auch bei flüssig-flüssig Propfenströmungen konnte immer ein vollständiger und reproduzierbarer Zirkulationsstrom in der wandbenetzenden Phase beobachtet werden (Abbildung 2.34).

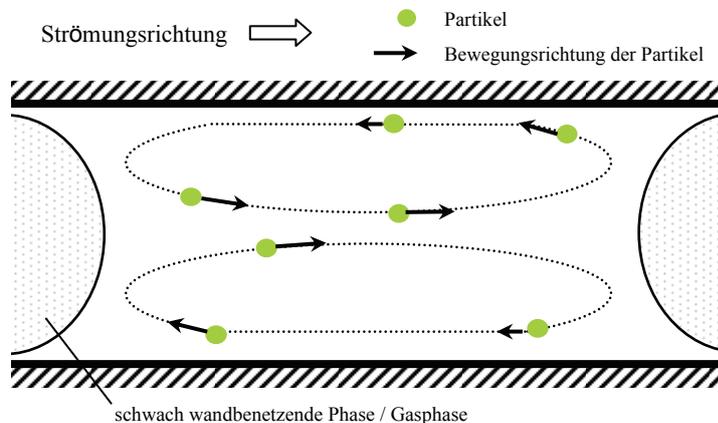


Abbildung 2.34: Interne Zirkulation in der stark wandbenetzenden Phase

Werden beide Methoden gemeinsam eingesetzt entsteht ein guter Eindruck vom Stofftransport über die Phasengrenzfläche und vom internen konvektiven Stofftransport in den Pfropfen (Abbildung 2.35). Hier konnten mit Hilfe der Partikel die stagnanten Zonen (siehe Kapitel 2.3.4) in der nicht wandbenetzenden Phase eindeutig identifiziert werden.

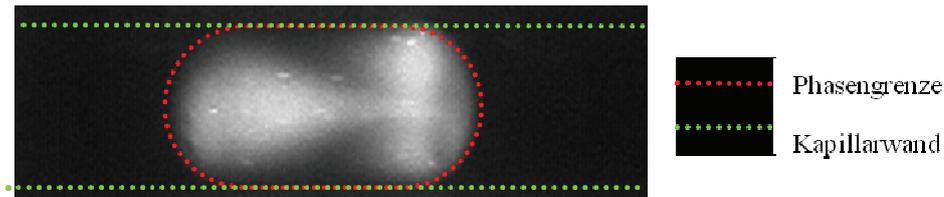


Abbildung 2.35: Visualisierung der internen Zirkulation innerhalb der Pfropfen durch fluoreszierende Partikel und Deaktivierung der Fluoreszenz der wässrigen Phase

Während die Partikel im Kopf des Propfens zirkulieren befinden sich die Partikel im hinteren Ende des Propfens im unbewegten Zustand, was auf eine stagnante Zone am Propfenende schliessen lässt. Eine axiale Verdunkelung, also axialer Stofftransport ist hier geringfügig zu beobachten. Für alle untersuchten Stoffsysteme konnten Zirkulationszonen mithilfe der fluoreszierenden Partikel beobachtet werden, welche in ihrer Wirbelgröße reproduzierbar waren. Mit zunehmender Propfengeschwindigkeit änderte sich die Größe der Zirkulationszonen, jedoch nicht die Zirkulationsgeschwindigkeit. Dies gilt jedoch für die vergleichsweise geringen Volumenströme ( bis  $\dot{V}_{ges} = 0,12 \text{ ml/min}$ ), die von der hier angewendeten Methodik erfordert werden.

## 2.4 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurde die Phasengrenzfläche mit einer optischen Methode bestimmt. Das lichtinduzierte Fluoreszenzverfahren erwies sich hierbei als geeignet um sowohl die Propfenform, als auch die Benetzung der Kapillarwand zu untersuchen. Fünf verschiedene organische Medien mit jeweils Wasser als wässriges Medium wurden in einer hydrophilen Glaskapillare und einer hydrophoben PTFE-Kapillare mit 1 mm Durchmesser untersucht. Die Propfengeschwindigkeiten lagen bei allen Versuchen in einem Bereich von 4,2 mm/s bis 169,8 mm/s. Fluorescein wurde in der wässrigen Phase gelöst, während das in Wasser unlösliche Diphenylanthracen zur Beobachtung der organischen Medien eingesetzt wurde. Es zeigte sich dass sowohl ein pulsierender Stickstofflaser als auch eine Quecksilberdampfampe zur Anregung der eingesetzten Fluoreszenzfarbstoffe geeignet sind.

Die Aufnahme der Propfenerzeugung zeigte dass kurz nach Entstehen einer Parallelströmung die Phase mit der geringeren Dichte von der höher dichten Phase verdrängt wird und dadurch ein Propfen entsteht. Wurde der Anteil der organischen Phase erhöht, so wurde die Propfenströmung

zunehmend unregelmäßig in der hydrophilen Glaskapillare. Umgekehrtes gilt für die PTFE Kapillare. Wurde der organische Volumenstrom konstant gehalten und der Volumenstrom der wässrigen Phase erhöht (bis 10 mL/min), so traten zunehmend Unregelmäßigkeiten auf. Die Propfenströmung war immer stabil, solange die Volumenströme nicht zu stark von einander abwichen.

Bei der Erfassung des Wandfilmes zeigte sich dass die Kapillarwand bei allen Stoffsystem bevorzugt von einer Phase benetzt wird und immer ein Wandfilm vorhanden ist. Die Wandfilmdicke nahm mit zunehmender Grenzflächenspannung des Stoffsystemes ab, wobei hier das System Petroleum/Wasser die höchste Grenzflächenspannung aufwies (38,5 mN/m). Wurde gezielt lange Propfen erzeugt, oder die Kapillare nur noch mit einer Phase durchströmt, so war deutlich ein Aufbau bzw. Abbau des Wandfilmes zu beobachten. Es wurden Wandfilmdicken in einem Bereich von 5 - 18  $\mu\text{m}$  gemessen, wobei der Messfehler auf ca. 2,5  $\mu\text{m}$  geschätzt wird. Die gemessenen Filmdicken lagen deutlich unter den in der Literatur berichteten Messwerten für gas-flüssig Propfenströmungen.

Bei Zugabe einer Säure in die benachbarte Propfenphase fand nach Diffusion über die Phasengrenzfläche eine Fluoreszenzlöschung statt. Es wurden Säurekonzentrationen von bis zu 2 mol/L eingesetzt. Aus den aufgenommenen Intensitätsprofilen konnte der lokale pH-Wert zeitlich aufgelöst ermittelt werden. Mit der zeitlichen pH-Wert Änderung wurden Konzentrationsgradienten in der nicht wandbenetzenden Phase gefunden. Die Ergebnisse zeigen ein charakteristisches Stofftransportverhalten für die verschieden untersuchten fl/fl Systemen, welches sich besonders durch radiale Diffusion am Propfen auszeichnet. Die Propfenhöchstgeschwindigkeit lag in diesen Messungen bei 8,5 mm/s. Es wurde gefunden, dass die interne Zirkulation entgegen der bisher in der Literatur gemachten Annahme, sich nicht grundsätzlich über den gesamten Pfropfen erstreckt, sondern die Ausprägung der internen Zirkulation stark vom Stoffsystem und dem Strömungszustand abhängt. Da eine hohe Sensitivität auf das eingesetzte Stoffsystem beobachtet wurde, konnte die bisher theoretische Vermutung der vollständigen Zirkulation, unabhängig von der Viskosität der Flüssigkeiten, nicht bei allen Stoffsystemen bestätigt werden. In der wandbenetzenden Phase wurde hingegen immer vollständige interne Zirkulation und daraus folgend eine sehr gute Durchmischung der Phase nachgewiesen. Die Beobachtungen gelten sowohl für Glaskapillare welche bevorzugt von der wässrigen Phase benetzt wird, als auch PTFE-Kapillare welche von der hydrophoben organischen Phase benetzt wird.

Durch Zugabe eines fluoreszierenden Farbstoffes konnten Zirkulationszonen und stagnante Zonen weiter aufgeklärt werden. Die monodispersen Partikel hatten einen Durchmesser von 10  $\mu\text{m}$  und waren mit einem Fluoreszenzfarbstoff beschichtet.

Die Messdaten wurden zur Anpassung einer eigenen Korrelation genutzt, bei der die Benetzungseigenschaften der eingesetzten Medien bezüglich des Kapillar-Mikroreaktors berücksichtigt wurden. Die Ergebnisse weichen jedoch bei besonders hohen Propfengeschwindigkeiten von den experimentellen Messwerten ab.

## 2.5 Literatur

- [Bra01] H. Brandl  
*Von Leuchtsteinen und Knicklichtern - Über die Faszination des kalten Lichts*  
Praxis der Naturwissenschaften/Chemie 5 (2001) 16-21
- [Bru02] M. Brunner  
*Spektroskopische Eigenschaften kovalent an Glas gebundener  
Fluoreszenzfarbstoffe und farbstoffmarkierter Peptide*  
Naturwissenschaftlich-Mathematische Gesamtfakultät, Heidelberg, Ruprecht-  
Karls-Universität, 2002
- [Err01] A. P. Ershov, Z. M. Zorin, V.D. Sobolev, N.V. Churaev  
*Displacement of Silicone Oils from the Hydrophobic Surface by Aqueous  
Trisiloxane Solutions*  
Colloid Journal 63, 3 (2001) 290-295
- [Fri08] D.M. Fries, F. Trachsel, Ph. Rudolf von Rohr  
*Segmented gas-liquid flow characterization in rectangular microchannels*  
Int. Journal of Multiphase Flow 34, 12 (2008) 1108
- [Hof07] M. Hoffmann, M. Schlüter, N. Rübiger  
*Untersuchung der Mischvorgänge in Mikroreaktoren durch Anwendung von  
Micro-LIF und Micro-PIV*  
Chemie Ingenieur Technik 79, 7 (2007) 1067-1075
- [Ira09] S. Irandoust, S. Ertle, B. Andersson  
*Gas-liquid mass transfer in taylor flow through a capillary*  
Can. J. of Chem. Eng. 70, 1 (2009) 115-119
- [Kas05] M.N. Kashid, I. Gerlach, et al.  
*Internal circulation within the liquid slugs of a liquid-liquid slugflow capillary  
microreactor*  
Ind. Eng. Chem. Res. 44, 14 (2005) 5003
- [Kin07a] H. Kinoshita, S. Kaneda, T. Fujii, M. Oshima  
*Three-dimensional measurement and visualization of internal flow of a moving  
droplet using confocal micro-PIV*  
Lab on a Chip 7 (2007) 338-346
- [Kin07b] C. King, E. Walsh, R. Grimes  
*PIV measurements of flow within plugs in a microchannel*  
Microfluidics and Nanofluidics 3, 4 (2007) 1613-4982
- [Loh08] S. Lohse, B. T. Kohnen, D. Janasek, P. S. Dittrich, J. Franzke, D. W. Agar

*A novel method for determining residence time distribution in intricately structured microreactors*

Lab Chip 8 (2008) 431-438

- [Mes09] A. Mescher  
*Zur Charakterisierung der Flüssigkeits-Pfropfenströmung im Mikrokapillarreaktor mit optischen und elektrischen Methoden unter besonderer Berücksichtigung lokaler Stofftransportphänomene*  
Diplomarbeit, Technische Universität, 2009
- [Man08] Mandal, T. K., G. Das, P.K. Das  
*Motion of Taylor bubbles and Taylor drops in liquid-liquid systems*  
Industrial & Engineering Chemistry Research 47 (2008) 7048-7057
- [Mat05] R. Matsumoto, H.F. Zadeh, P. Ehrhard  
*Quantitative measurement of depth-averaged concentration fields in microchannels by means of a fluorescence intensity method*  
Experiments in Fluids 39 (2005) 722-729
- [Obe07] M. Oberhausen  
*Der Einsatz laserinduzierter Fluoreszenzmessungen zur Detektion geringster organischer Belagerungen auf Oberflächen*  
Dissertation, Naturwissenschaftliche-Technische Fakultät, Universität des Saarlandes, 2007
- [Röm97] H. Römpp (Begr.), J. Jalbe (Hrsg.)  
Römpp Chemie Lexikon, 9. Auflage,  
Georg Thieme Verlag, München, 1997
- [Ste19] O. Stern, M. Volmer  
*Über die Abklingungszeit der Fluoreszenz*  
Physikalische Zeitschrift 20 (1919) 183-188
- [Tac03] H. Tachibana, T. Mori, K. Hishida, M. Maeda  
*Research development of fiberscope stereo PIV system (Three-dimensional velocity detection algorithms by pulse timing control of diode laser)*  
Thermal Engineering Conference (2003) 273-274
- [Tan09] J. Tan, S.W. Li, K. Wang, G.S. Luo  
*Gas-liquid flow in T-junction microfluidic devices with a new perpendicular rupturing flow route*  
Chem. Eng. J. 146 (2009) 428-433
- [Wae06] S. Waelchli, P.R. von Rohr  
*Two-phase flow characteristics in gas-liquid microreactors*  
International Journal of Multiphase Flow 32, 7 (2006) 791-806
- [Zor92] Z.M. Zorin and N. V. Churaev  
*Immiscible liquid-liquid displacement in thin quartz capillaries*  
Advances in Colloid and Interface Science 40 (1992) 85-108

## Kapitel 3

### 3 Simulation der zweiphasen Propfenströmung und numerische Erfassung des Wandfilmes

#### 3.1 Einleitung

Die Bildung zweier Phasen in einem Reaktionsgemisch stellt die Reaktionstechnik vor eine besondere Herausforderung. Hier liegen in der Regel zwei Reaktionspartner in jeweils einer anderen Phase vor und müssen in Kontakt zueinander gebracht werden, was durch die Überführung (Extraktion) einer Komponente in die andere Phase geschieht. In selteneren Fällen kann auch die Extraktion eines Reaktionsproduktes beabsichtigt sein. Wie bereits in Kapitel 1.2 beschrieben nehmen die hier behandelten flüssig-flüssig Systeme ungefähr 20% der im Labormaßstab durchgeführten Reaktionen ein (Abbildung 1.2). Aus reaktionstechnischer Sicht spielen hier zwei Faktoren eine entscheidende Rolle zur Einflußnahme auf den Reaktionsfortschritt, nämlich zum einen die Größe der Phasengrenzfläche zwischen den Flüssigkeiten, also die Kontaktfläche die für den Stofftransport zur Verfügung steht, zum anderen die Stofftransportrate selbst, also die Menge eines Stoffes die pro Zeiteinheit über die Phasengrenzfläche tritt. Verbessert man diese zwei Faktoren, so können stofftransportlimitierte Reaktionen intensiviert werden (Prozessintensivierung). Direkt beeinflusst werden Stofftransportrate und Form der Phasengrenzfläche durch die sich im Reaktor abspielende Hydrodynamik.

Im Folgenden Abschnitt wird die flüssig-flüssig Phasengrenzfläche der Propfenströmung simuliert, die Strömungen innerhalb der Propfen vorausgesagt und die Auswirkung eines Wandfilmes untersucht. Gas-flüssig Strömungen wurden bereits in verschiedenen Mikrokanalgeometrien mit freier Oberfläche simuliert [Yu07; Nog06; Fra05; Kum07], wobei nach *J.D. Ramshaw* ein zweiphasiges, mit aus jeweils einer Komponente bestehendes System, nicht vom Dichteverhältnis der Phasen abhängen muss, also je nach Einfachheit des Modells Gas oder Flüssigphase integriert werden können [Ram76]. Im Forschungsbereich für flüssig-flüssig Propfenströmungen gibt es noch Nachholbedarf, was daran liegen kann dass die flüssig-flüssig Propfenströmung noch nicht mit den Standardeinstellungen kommerzieller Software berechenbar ist.

Bisherige zweiphasige Modelle des KMR haben die Phasengrenzfläche nicht-verformbar und nach empirisch ermittelten Parameter berechnet [Har03; Kas07]. Die Simulationen von *Harries et al.* und *Kashid et al.* zeigten Zirkulationsströme in den jeweiligen Propfen der zweiphasigen Strömung und berechneten Säure-Base Reaktionsfortschritte nach vorausgegangenem Stofftransport einer Säure über die Phasengrenzfläche. Hier konnte die Anwendbarkeit der jeweiligen Simulationssoftware auf die entsprechende strömungsmechanische und reaktionstechnische Problemstellung gezeigt werden. Aufgrund der starren Phasengrenzfläche konnte jedoch keine weiterführende Untersuchung der dynamischen Systemgeometrie auf das Betriebsverhalten des KMR erfolgen. Während in den bisherigen Modellen radialer Stofftransport an den Propfenenden vermutet wurden, zeigen experimentelle Untersuchungen auch radialen Stofftransport in flüssig-flüssig Systemen (Kapitel 2.3.5) und gas-flüssig Systemen [Ira09].

Um die reaktionstechnische Vorgänge im KMR zu studieren soll in diesem Abschnitt ein Ansatz gemacht werden die Propfenströmung mit freier Oberfläche zu simulieren und den zuvor beobachteten Wandfilm (Kapitel 2.3.2) numerisch zu erfassen. Die Strömungsbewegungen der Flüssigkeiten sollen durch eine Finite-Volumen-Methode berechnet werden, wobei jede einzelne Flüssigkeit über die inkompressiblen Navier-Stokes-Gleichungen beschrieben wird. Nach einer geeigneten Zeitdiskretisierung werden die Anfangs und Randbedingungen durch die Reaktorgeometrie und den gängigen Betriebsparametern des KMR festgelegt. Eine eingehende Optimierung des Berechnungsverfahrens wurde in dieser Arbeit nicht vorgenommen, jedoch kann durch Modifizierung der Grenzflächenberechnung eine noch höhere Schärfe dargestellt werden, wie zum Beispiel 1997 von *O. Ubbink* vorgestellt [Ubb97]. Im folgenden Unterkapitel werden die mathematischen Berechnungsgrundlagen vorgestellt.

### 3.1.1 Erhaltungsgesetze

#### **Kontinuumsmechanik**

Als Grundlage für die Berechnung von Fluiden gelten die Erhaltungssätze für Masse, Impuls und Energie. Die folgenden Formulierungen für kompressible Fluide können auch im Detail beschrieben den Ausführungen von *Streeter, Wylie & Bedford* [Str98] und *Oertel & Laurien* [Oer03] entnommen werden:

### Masseerhaltung

Zusammengefasst in Vektorschreibweise beschreibt die Kontinuitätsgleichung die Erhaltung von Masse:

$$\nabla \cdot U = 0 \quad 3.1$$

### Impulserhaltung

In Vektorschreibweise beschreibt die Navier-Stokes-Gleichung die Erhaltung des Impulses:

$$\rho \cdot \left( \frac{\partial U}{\partial t} + (U \cdot \nabla) \cdot U \right) = F - \nabla p + \eta \Delta U \quad 3.2$$

mit

$$\nabla p = \left( \frac{\partial p}{\partial x}, \frac{\partial p}{\partial y}, \frac{\partial p}{\partial z} \right)^T \quad 3.3$$

$$\Delta U = \frac{\partial^2 U}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 U}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 U}{\partial z^2} \quad 3.4$$

$F$  = Vektor der von außen wirkende Kräfte (Schwerkraft, elektrische, magnetische Kräfte, geistige Kräfte)

Zusammen bilden die Gleichungen (3.1) und (3.2) vier partielle, nicht lineare Differentialgleichungen (DGL) zweiter Ordnung mit vier Unbekannten. Die Raumrichtungen des Geschwindigkeitsvektors  $U$  sowie den Druck  $P$ . Bei inkompressiblen Flüssigkeiten bleibt die Dichte konstant. Sollte die Dichte in Abhängigkeit von Druck und Temperatur gestellt werden, wäre noch eine fünfte Gleichung, die Energiegleichung, nötig.

Mit der steigenden Leistung der handelsüblichen Computer hat sich die numerische Strömungsberechnung (engl. CFD) neben den Versuchen im Labor als weitere wissenschaftliche Untersuchungsmethode etabliert. Vor allem die Kosten und Zeitersparnis gegenüber

aufwendigen Versuchen im Strömungskanal haben zum Erfolg der CFD-Simulationen beigetragen. Moderne CFD-Programme setzen sich dabei aus drei Teilen zusammen:

- Der Pre-Processor:  
Hier wird die Geometrie des Problems generiert sowie ein Rechnergitter erstellt.
- Der Solver:  
Hier erfolgt die numerische Integration der o.g. Grundgleichungen nach zuvor festgelegtem Algorithmus.
- Das Post-Processing:  
Hier erfolgt die graphische Auswertung der errechneten Daten. Druckverläufe, Vektorfelder oder Stromlinien können dargestellt werden.

### 3.1.2 Modellbildung

Anfangspunkt einer CFD Berechnung ist die Definition der zu untersuchenden Geometrie. Zur Geometriegenerierung stehen unterschiedliche Möglichkeiten zur Verfügung. Bei komplexen Geometrien werden CAD-Programme zu Hilfe gezogen, mit denen sich aus einfachen Geometrien wie Kugeln, Zylindern, Ebenen oder Kegeln komplexere Geometrien erstellen lassen. In der hier verwendeten Software OpenFOAM<sup>1</sup> wird oft das frei zugängliche CAD Programm Salome<sup>2</sup> benutzt um 3D-Modelle zu erstellen. Ferner verfügt Salome über einen integrierten Netzgenerator, mit welchem man das notwendige Netz erzeugen und in einem für OpenFOAM importierbaren Format (IDEAS UNV) überführen kann. Bei CAD Programmen ohne Netzgenerator muss der Umweg über ein, für strömungsmechanische, numerische Berechnungssoftware, brauchbares Format (STEP, IGES) erfolgen. Zusätzlich wird ein Netzgenerator benötigt.

Eine wichtige Möglichkeit der Geometrieerzeugung ist die punktweise Erstellung. Dabei wird ein schon erstelltes Windkanalmodell mit einem Abtastgerät eingelesen. Vorteil dieser Methode ist die einfache Digitalisierung praktisch jeder Geometrie. Ein einfacher geometrischer Körper lässt sich auch durch analytische Methoden definieren. Ein Tragflügleprofil lässt sich durch zweidimensionale  $z(x)$  oder dreidimensionale  $z(x,y)$  Funktionen beschreiben. Ein Beispiel sind die NACA-Profile (Abbildung 3.1), die durch die Funktion

---

<sup>1</sup> Open Foam ®: open source CFD

<sup>2</sup> SALOME CAD/CAE open source integration platform  
(verwendete Software siehe Anhang 6.11)

$$z = \pm d \cdot (a_1 \cdot \sqrt{x} + a_2 \cdot x + a_3 \cdot x^2 + a_4 \cdot x^3 + a_5 x^4) \quad 3.5$$

beschrieben werden.

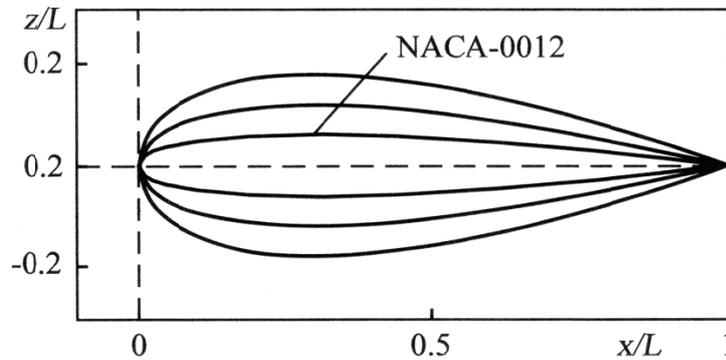


Abbildung 3.1: NACA-Profil [OER03]

Als numerisches Netz oder Gitter bezeichnet man die Gesamtheit aller Punkte (Knoten) der Geometrie, an denen die zuvor festgelegten Variablen berechnet werden. Zur besseren Visualisierung werden diese Punkte miteinander verbunden und es entsteht eine netzartige Struktur. Die Punkte des Netzes müssen nicht zwangsläufig mit Punkten der Geometrie übereinstimmen [Oer03]. Ein von den Punkten eingeschlossenes Gebiet bezeichnet man als Kontrollvolumen.

Man unterscheidet Rechenetze zwischen dreidimensionalen (3D) und zweidimensionalen (2D) Netzen. Bei 2D-Netzen wird der Einfluss der dritten Raumrichtung auf die Strömung nicht berücksichtigt. Bei Rotationssymmetrischen Strömungsproblemen wie Rohrströmungen kann auf ein 2D-Netz zurückgegriffen werden und dadurch Rechenleistung und Zeit gespart werden. Ferner unterscheidet man zwischen strukturierten, unstrukturierten und blockstrukturierten Netzen. Wobei hier nur auf die ersten beiden eingegangen wird, da diese bei den späteren Simulationen von Bedeutung sind.

Bei einem strukturierten Netz lässt sich jeder Punkt oder ein Kontrollvolumen, definiert durch vier Punkte, anhand eines Indextripels  $(i, j, k)$  im Raum eindeutig zuordnen. Die einfachsten strukturierten Netze sind rechteckige Netze, die dem kartesischen Koordinatensystem entsprechen. Abbildung 3.2 zeigt ein solches einfaches strukturiertes Netz. Aber auch nicht rechteckige strukturierte Netze sind möglich. Vorteile der strukturierten Netze sind eine große Anzahl an Solvern, die für die Netzart ausgelegt sind. Sie sind weniger rechenintensiv im Gegensatz zu unstrukturierten Netzen. Nachteil dieser Netze ist, dass sie nur für geometrisch

einfache Formen nutzbar sind. Bei komplizierteren Strukturen muss auf die flexibleren, unstrukturierten Netze zurückgegriffen werden [Fer08].

Bei einem unstrukturierten Netz werden die Punkte quasi wahllos im Raum verteilt. Dabei lässt sich die Lage im Raum nicht so einfach feststellen wie bei strukturierten Netzen. Die Punkte sind miteinander so verbunden, dass die Kontrollvolumina stets Dreiecke bzw. für dreidimensionale Probleme Tetraeder sind. Für die Zuordnung der Punkte ist eine Zuordnungsmatrix vonnöten, in der die Nachbarinformationen der Punkte gespeichert werden. Abbildung 3.2 zeigt ein unstrukturiertes 2D-Netz und eine zugehörige Zuordnungsmatrix.

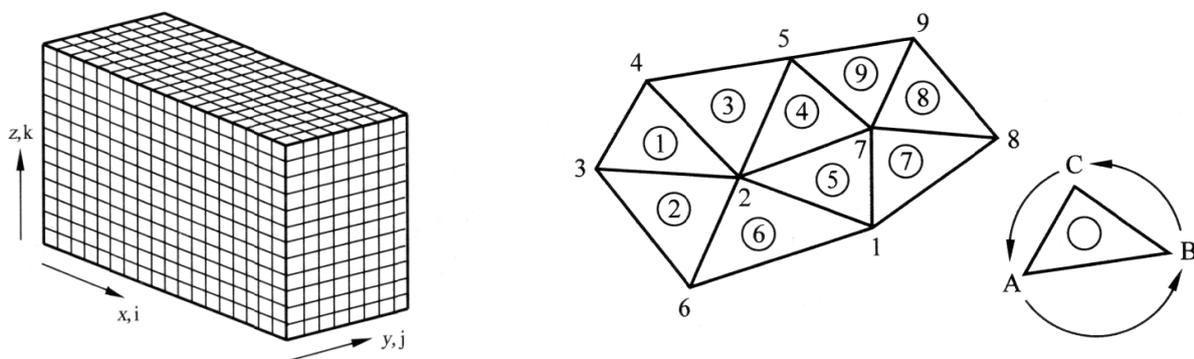


Abbildung 3.2: Kartesisches, rechteckiges Rechennetz für CFD-Simulationen (links) und unstrukturiertes Rechennetz (rechts) mit Zählweise der Eckpunkte (Knoten) [Oer03]

Tabelle 3.1: Zuordnungsmatrix für unstrukturiertes Netz in Abbildung 3.2

	Element Nr.								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
A	3	6	2	2	1	1	1	7	7
B	2	2	5	7	7	2	8	8	9
C	4	3	4	5	2	6	7	9	5

Vorteil dieser unstrukturierten Netze ist ihre Flexibilität. Da die Punkte kein Anordnungsmuster haben müssen, kann das Netz praktisch jeder Geometrie angepasst werden. Ein Nachteil gerade bei rechenintensiven 3D-Modellen ist, dass die Zuordnungsmatrix bei jedem Rechenschritt ausgelesen werden muss [Oer03].

Der Solver hat die Aufgabe die vorher definierten Zustandsgleichungen zu lösen. Da es sich bei den o.g. Gleichungen um partielle Differentialgleichungen handelt, müssen die Gleichungen

numerisch gelöst werden. Zuvor müssen die kontinuierlichen Größen in den Differentialgleichungen in diskrete umgewandelt werden, so dass nur für bestimmte Punkte im Raum und für einen bestimmten Zeitpunkt die Lösung der Differentialgleichungen berechnet wird. Für die Bereiche zwischen den Schritten ist ein Interpolationsverfahren nötig. Für die räumlichen Größen ist die Diskretisierung schon durch das numerische Gitter geschehen. Die hier eingesetzte Methode zur Lösung des räumlichen Problems wird als Finite-Volumen-Methode bezeichnet. Die Zeitskala wird durch eine bestimmte Anzahl von Stützstellen aufgeteilt. Die Lösung der DGLs erfolgt nur an diesen Zeitpunkten. Der Abstand  $\Delta t$  zwischen den Stützstellen wird als Schrittweite bezeichnet und ist unter anderem ausschlaggebend für die Güte der Simulation. Für die Lösung des zeitlichen Problems stehen Approximationsverfahren zur Verfügung wie das Euler Verfahren, das *Runge-Kutta-Verfahren* oder das Verfahren von *Crank & Nicholson*. Eine eingehende Ausarbeitung des Diskretisierungsverfahrens kann zum Beispiel in der Arbeit von *R. Axthelm* gefunden werden [Axt07]. Für die Lösung der DGLs werden Anfangs- und Randwerte benötigt. Als Anfangswerte bezeichnet man den Zustand der Variablen zum Zeitpunkt  $t = 0$ , also zu Anfang der Simulation. Als Randwerte bezeichnet man den Zustand der Variablen am Rand des Rechnernetzes, z.B. Geschwindigkeit  $v = 0$  an der Wand auf Grund der Haftbedingung (no-slip) oder eine bestimmte Geschwindigkeit oder Druck am Einlass eines Rohres.

### 3.1.3 Diskretisierungsmethoden

#### Raumdiskretisierung (Finite-Volumen-Methode)

Neben der vorher erwähnten Finite-Volumen-Methode (FVM) stehen zur Lösung noch die Finite-Differenzen-Methode und die Finite-Elemente Methode zur Verfügung, auf welche aber nicht weiter eingegangen wird, da sie bei den hier vorgestellten Berechnungen nicht angewandt wurden. Bei der Finite-Volumen-Methode wird ein jeweiliges Kontrollvolumen in 6 (3D) bzw. 4 (2D) Oberflächenintegrale mithilfe des Gaußschen Integralsatzes umgewandelt [Fer08]:

$$\iiint_V (\nabla \cdot f) \cdot dV = \iint_O (f \cdot n) \cdot dO \quad 3.6$$

Mit  $f$  als räumlichen Vektor, die geschlossene Oberfläche  $O$  und das Volumen  $V$ . Die nach aussen gerichtete Flächennormale ist hier mit  $n$  bezeichnet.

Es ist dabei zunächst nicht von Belangen mit welcher Methode das Netz erstellt wurde. Angewandt auf die Euler Gleichung, die eine Vereinfachung der Navier-Stokes-Gleichungen darstellt

$$\frac{\partial}{\partial t} \int_V U \cdot dV + \sum_{m=1}^3 \int_O (F_m \cdot n_m) \cdot dO = 0 \quad 3.7$$

ergibt sich:

$$\frac{d}{dt} (U_{i,j,k} \cdot V_{i,j,k}) + \sum_{m=1}^3 \sum_{l=1}^6 (F_{ml} \cdot O_{ml})_{i,j,k} = 0 \quad 3.8$$

Vereinfacht beschrieben besagt Gleichung 3.8, dass die Änderung der Größen  $U$  und  $V$  über die Zeit im Kontrollvolumen der über die Flächen ein- bzw. austretenden Flüsse ist. Somit gibt die mit der Finite-Volumen-Methode diskreditierte Euler-Gleichung den gleichen physikalischen Zusammenhang wieder, wie die differentiellen Erhaltungsgleichungen. Diese nun gewöhnlichen Differentialgleichungen, die von der Zeit abhängen, lassen sich mit einem numerischen Integrationsverfahren lösen [Oer03].

### Zeitdiskretisierung

In diesem Abschnitt soll kurz auf das Euler-Verfahren eingegangen werden, da dieses in den nachfolgenden Simulationen verwendet wurde. Man unterscheidet zwischen dem expliziten und dem impliziten Euler Verfahren. Bei dem expliziten Euler-Verfahren wird der Differentialquotient einer unbekanntes Zeitfunktion

$$\frac{dU}{dt} = f(U(t)) \quad 3.9$$

durch den Differenzenquotienten ersetzt

$$\frac{U^{n+1} - U^n}{\Delta t} = f^n \quad 3.10$$

mit

$$U^{n+1} = U^n + \Delta t \cdot f(U^n) \quad 3.11$$

Dabei ist  $\Delta t$  die zuvor definierte Schrittweite. Der Verlauf einer Funktion wird durch die Tangente an einer Stelle  $t^n$  approximiert. Der Funktionswert  $u^{n+1}$  entspricht dabei einem Punkt auf der Tangente zum Zeitpunkt  $t^{n+1} = t^n + \Delta t$ .

Im Gegensatz zum expliziten Euler-Verfahren, stehen beim impliziten Euler-Verfahren auf der rechten Seite der Gleichungen auch die gesuchten Größen.

$$\frac{U^{n+1} - U^n}{\Delta t} = f^{n+1} \quad 3.12$$

mit

$$U^{n+1} = U^n + \Delta t \cdot f(U^{n+1}) \quad 3.13$$

Graphisch betrachtet heißt das, dass die Tangente nicht die Steigung vom bekannten Punkt  $f(U^n)$  besitzt sondern vom gesuchten Punkt  $f(U^{n+1})$ . Abbildung 3.3 verdeutlicht das explizite und das implizite Eulerverfahren grafisch anhand einer Beispielfunktion.

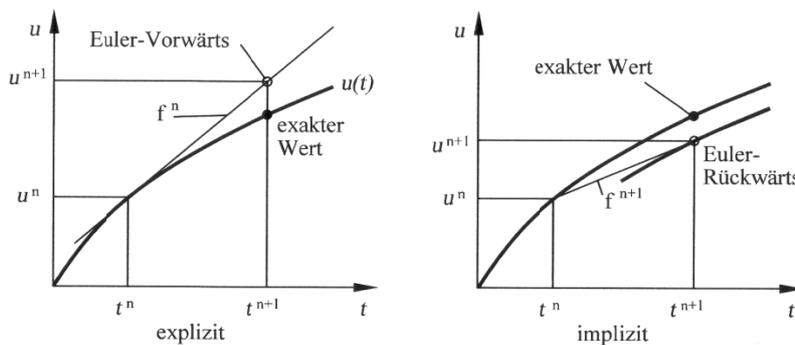


Abbildung 3.3: Explizites und implizites Eulerverfahren, [Oer03]

Für die Strömungssimulationen wurde das implizite Eulerverfahren verwendet. Es besitzt zwar die gleiche Genauigkeit wie das explizite, erweist sich aber als stabiler. An den Abbildungen ist auch zu erkennen, wie sich die Schrittweite auf die Genauigkeit auswirkt. Je kleiner die Schrittweite, desto genauer der approximierte Wert. Gleichzeitig werden aber auch mehr

Rechenschritte benötigt. Deswegen verfügen CFD Programme über eine dynamische Schrittweitensteuerung, die sich an der CFL-Zahl orientiert.

Die CFL Zahl (benannt nach *Richard Courant, Kurt Friedrichs und Hand Lewy*) ist definiert als

$$c = \frac{U \cdot \Delta t}{\Delta x} \quad 3.14$$

Die CFL Zahl gibt das Verhältnis zwischen der charakteristischen Konvektionszeit ( $\frac{U}{\Delta x}$ ) und dem diskreten Zeitschritt  $\Delta t$  an.  $U$  gibt die Ausbreitungsgeschwindigkeit von kleinen Störungen an und  $\Delta x$  den diskreten Raumschritt an. Nach [Cou29] besagt dieses Verhältnis, dass das Euler-Verfahren nur stabil bei CFL-Zahlen unter 1 ist. In den folgenden Simulationen lag sie meist im Bereich von 0,49 bis 0,69.

### 3.1.4 Anfangs- und Randbedingungen

Wie in Abschnitt 3.1.1 bereits erwähnt werden für die Lösung der Differentialgleichungen Anfangs- und Randwerte benötigt. Dabei soll hier nur kurz auf die für die nachfolgenden Simulationen wichtigen Randbedingungen eingegangen werden. Zur Verfügung stehen die Randbedingungen für einen Einlass (*Inlet*), Auslass (*Outlet*) sowie für Wände (*Wall*). Neben diesen drei gibt es noch die Randbedingungen für eine Symmetrieachse, zyklische Randbedingungen sowie die Randbedingung „Empty“, die bei OpenFOAM benötigt wird um 2D Simulationen durchzuführen. Da OpenFOAM nur 3D-Simulationen durchführen kann, wird zwar ein 3D-Modell erstellt aber die Ränder des Modells, dessen Normalenvektoren in die dritte Dimension zeigen, haben die Randbedingung „Empty“. Somit werden diese Ränder für die Berechnung der Strömung nicht berücksichtigt und es wird quasi-2D simuliert. Ferner ist das Modell nur eine Gitterzelle in die Richtung der dritten Dimension breit.

Für die Zweiphasigen Simulationen wurden zwei verschiedene Modelle erstellt. Bei dem ersteren handelt es sich um ein T-Stück mit zwei Einlässen (*Inlet*) und einem Auslass (*Outlet*), ähnlich des beschriebenen Aufbaus in Kapitel 1.3, Abbildung 1.8. Durch einen Einlass (Einlass 2, oben) wurde Wasser in die Kapillare injiziert, durch den anderen das org. Lösungsmittel. Zu Anfang der Simulationen war das gesamte Reaktorvolumen mit der organischen Phase gefüllt. Der Durchmesser der Einlässe sowie der Kapillare wurde auf 1mm gesetzt, entsprechen der in

Kapitel 2 durchgeführten optischen Untersuchungen. Der KMR besaß hier eine Länge von 20 mm gemessen ab dem T-Verbindungsstück. Da es sich in den ersten Durchläufen gezeigt hat, dass der Zeitbedarf mehrphasiger Simulationen mit 3D-Modellen unverhältnismäßig hoch ist (Einkernprozessor, 1GB Arbeitsspeicher), wurde entschieden, in den folgenden Studien quasi-2D-Modelle zu verwenden. Hier wurden die Finite-Volumen-Methode beibehalten, aber die dritte Raumdimension nur auf eine Zelle beschränkt, so dass die Berechnungen in zwei Raumrichtungen stattfanden. Aufgrund der zirkulären Geometrie des KMR werden hier keine besonderen Nachteile einer 2D-Simulation erwartet. Abbildung 3.4 zeigt ein solches, nicht rotationssymmetrisches, 2D-Modell, erstellt mit blockMesh, den in OpenFOAM integrierten Gittergenerator.

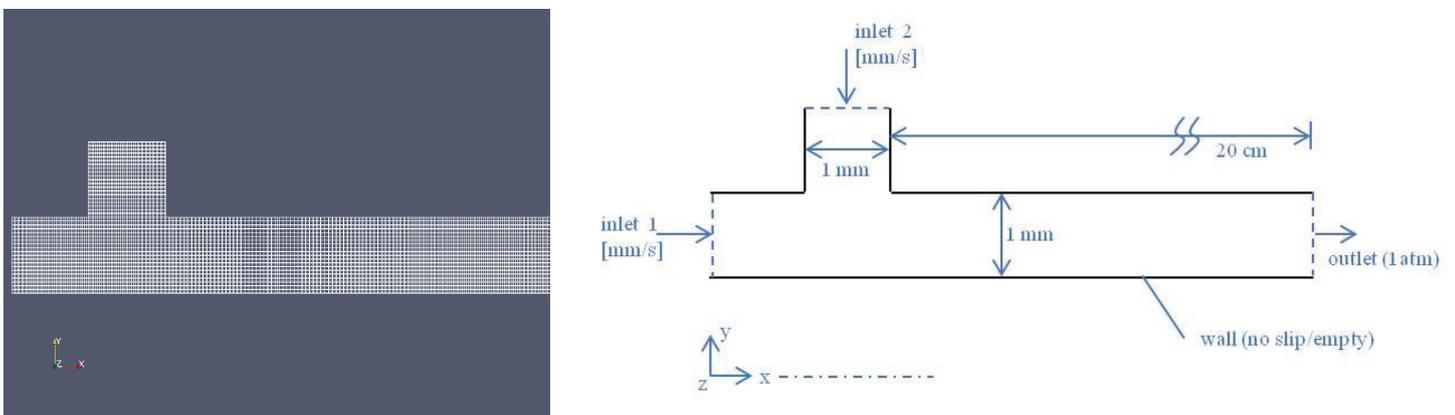


Abbildung 3.4: Rechengitter für die 2-phasigen Simulationen eines T-Stücks (links) und skizziertes Modell mit Randbedingungen (rechts)

Das Modell besteht aus 9200 rechteckigen Volumenelementen. Die Anzahl resultiert aus den entsprechenden quasi-2D-Simulationen, wobei das Modell wie oben erwähnt eine Zelle tief ist und die Bewegung des Fluids in zwei Raumrichtungen stattfindet.

Es wurden Simulationen durchgeführt mit Wasser und den zuvor in Kapitel 2 experimentell verwendeten 5 organischen Lösungsmitteln. Für die Zulaufgeschwindigkeit wurde eine Geschwindigkeit von 8,5 mm/s gewählt, sowie bei einem einzelnen Stoffsystem eine Geschwindigkeit von 1 mm/s und 30 mm/s. Als Randbedingung für die Wände wurde auch hier eine „No-Slip“ Randbedingung gewählt.

Untersucht wurde der Einfluss der unterschiedlichen Stoffsysteme (Dichte, Viskosität, Grenzflächenspannung) sowie der Zulaufgeschwindigkeiten auf die Bildung der Pfropfen im T-Stück sowie auf die innere Zirkulation. Für die Randbedingung „Inlet“ werden Angaben zu

Geschwindigkeit oder Druck sowie bei mehrphasigen Simulationen der Phasen benötigt. Ist Geschwindigkeit oder Druck nicht bekannt, kann eines aus dem anderen berechnet werden. Ebenso gilt dies für den Auslass. An der Wand gilt die Haftbedingung (no-slip). Das heißt, dass das Fluid an der Wand die gleiche Geschwindigkeit besitzt, wie die Wand. Neben der No-Slip Bedingung für Wände existiert noch die Free-Slip Bedingung. Diese legt fest, dass keinerlei Wechselwirkungen zwischen Wand und Fluid existieren, was beim Modell der Propfenströmung mit durch Wandreibung initiierten Zirkulationswirbeln nicht in betracht gezogen werden kann.

Die Abbildung 3.5 und die Abbildung 3.6 zeigen das verfeinerte Rechengitter und den Startzustand für die Simulationen in Kapitel 3.2.5. Hier wurde das Rechengitter in Wandnähe verfeinert und auf die Phasenzuführung mit einem T-Stück verzichtet. Statt dessen wird ein rechteckförmiges Element einer Phase in den, mit der zweiten Phase gefüllten Kanal, aufgegeben. Details zu den Start- und Randbedingungen finden sich im entsprechendem Kapitel.

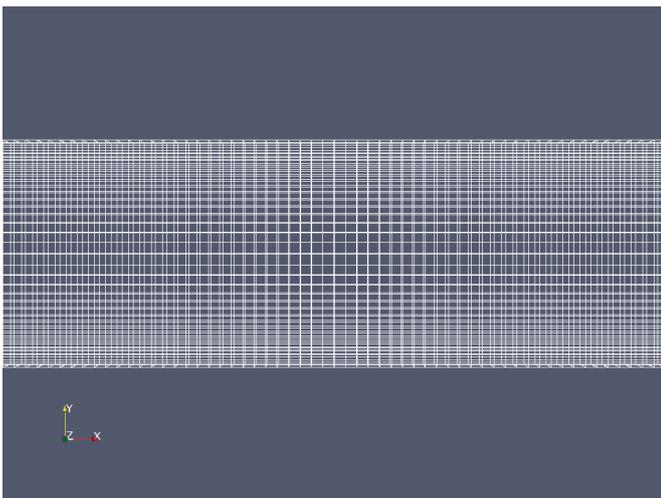


Abbildung 3.5: Ausschnitt des numerischen Rechengetzes mit Zellenverdichtung für die 2-phasigen Simulationen ohne T-Stück, Zellenhöhe an der Wand =  $0,5 \mu\text{m}$

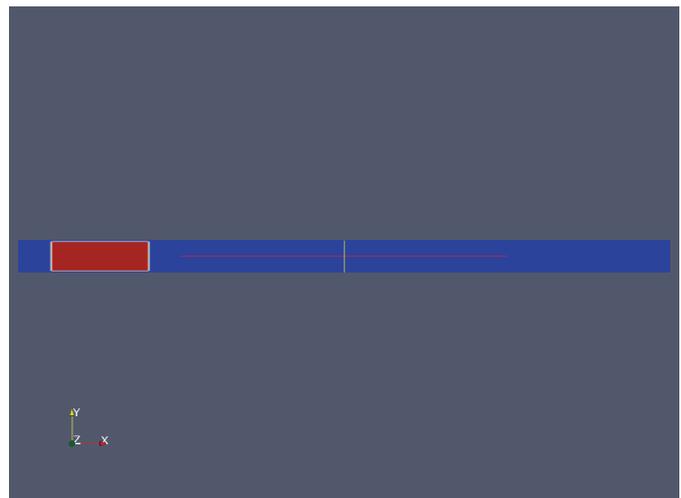


Abbildung 3.6: Startzustand der Simulationen ohne T-Stück, rot: Wasser, Kanallänge = 20 cm

### 3.1.5 Berechnung der Grenzfläche und Darstellung der Geschwindigkeitsfelder

Bei der Simulationen mit mehr als einer Phase spielt die Berechnung der Phasengrenzfläche eine wichtige Rolle. *I. Benjamin* hat mit einer Zusammenfassung der bekannten Phänomene auf molekularer Ebene aufgezeigt wie komplex eine mathematisch-physikalische Beschreibung der flüssig-flüssig Grenzfläche werden kann [Ben97]. Da Ort und Geschwindigkeit der

Phasengrenzfläche nur zu Anfang der Simulation bekannt sind, muss während der laufenden Simulation der Ort der Phasengrenzfläche erfasst und in den nächsten Rechenschritt mit einfließen. Wie zuvor in Kapitel 3.1.4 beschrieben müssen auch für die Phasengrenzfläche Randbedingungen gesetzt werden. Es handelt sich hierbei um die kinematische und die dynamische Randbedingung. Die kinematische Randbedingung besagt, dass es keinen Massefluss durch die Grenzfläche gibt. Die dynamische Randbedingung besagt, dass die Kräfte an der Phasengrenzfläche im Gleichgewicht stehen müssen. Die Implementierung dieser Randbedingungen wäre genau so problemlos möglich, wie die der anderen Randbedingungen, wenn die Lage der Grenzfläche von Anfang an immer bekannt sei. Da die Phasengrenzfläche aber eine freie Oberfläche darstellt, die sich mit der Strömung verändert, muss diese berechnet werden. Eine Randbedingung muss für die Lösung des Problems genutzt werden, die andere direkt implementiert werden [Fer08].

Für die Berechnung der Grenzfläche stehen neben den empirischen Modellen zwei numerische Methoden zur Verfügung: Die Interfaceverfolgungsmethode, und die Interfaceerfassungsmethode, bzw., die Propfenverfolgungsmethode und die Propfen-erfassungsmethode [Iss03]. Empirische Modelle, wie zB. das Modell mit der Korrelation von *Pohorecki & Kuka* für Kapillarzahlen  $Ca$   $10^{-3}$  bis  $10^0$  [Poh08], haben den Nachteil dass die Phasengrenzfläche im ruhenden Zustand, also nach der Propfenerzeugung bzw. Verformung berechnet wird. Soll jedoch zusätzlich Stofftransport durch die Phasengrenzfläche simuliert werden, kann durch eine empirische Methode Rechenaufwand eingespart werden. Bei der Interfaceverfolgungsmethode wird die Grenzfläche als scharfe Trennung zwischen zwei Fluiden definiert und die Bewegung verfolgt. Es werden dynamische Netze verwendet die für jeden Zeitschritt neu berechnet und angepasst werden. Bei der Interfaceerfassungsmethode wird ein festes Gitter benutzt und über das gesamte Gitter gerechnet. Die Grenzfläche wird über den Volumenanteil eines der Fluide definiert ( $\gamma = 1$  entspricht Fluid A,  $\gamma = 0$  entspricht Fluid B, dazwischen liegt die Phasengrenzfläche). Für die Berechnung der Phasen stehen unterschiedliche Ansätze zur Verfügung.

Eine an experimentellen Untersuchungen angelehnte Methode ist die sogenannte *Marker-And-Cell-Methode* (MAC). Dabei werden zu Beginn der Simulation masselose Partikel in einer Phase dispers verteilt. Da sich die Partikel nur in einer Phase bewegen, können der Ort, sowie die Geschwindigkeit der Phase über die Partikel bestimmt werden. Dies ähnelt der experimentellen Particle-Image-Velocimetry Methode (*PIV*), bei der in ein reelles Fluid Partikel injiziert werden. Durch Verfolgung der Bewegung der Partikel kann auf die Bewegung des Fluides geschlossen

werden. Dies erlaubt sogar die Erstellung von Geschwindigkeitsvektorfeldern mit rein experimentellen Methoden.

Eine weitere numerische Methode zur Erfassung der Grenzfläche ist die Volume-of-Fluid Methode (VOF). Hierbei wird neben den oben genannten Erhaltungsgleichungen für Masse, Impuls und gegebenenfalls Energie noch eine weitere Gleichung für den Phasenanteil  $\gamma$  berücksichtigt. Die Transportgleichung für den Phasenanteil lautet:

$$\frac{\partial \gamma}{\partial t} + \nabla \cdot (\gamma \mathbf{U}) = 0 \quad 3.15$$

Ein Charakteristikum der VOF-Methode ist, dass sie eine vergleichsweise scharfe Trennung zwischen den Phasen angibt [The04]. Um diesen Vorteil zu Nutzen wird in einigen Arbeiten auch der Versuch unternommen eine zweite Methode mit dieser zu kombinieren, wie zB. die Kopplung der VOF mit einem Two Fluid Model [Cer01]. Durch den Sprung der Variable für den Phasenanteil gibt es eine Unstetigkeit an der Phasengrenzfläche, die numerisch nur durch einen glatten Übergang approximiert werden kann. Es kommt somit an der Grenzfläche zu einer Vermischung beider Phasen (Abbildung 3.7). Die Phasenfraktion direkt an der Grenzfläche besitzt damit einen Wert von 0.5 (50% Fluid A und 50% Fluid B). Was auch dazu führt, dass sich Dichte und Viskosität mit verändern, da diese über den Phasenanteil berechnet werden.

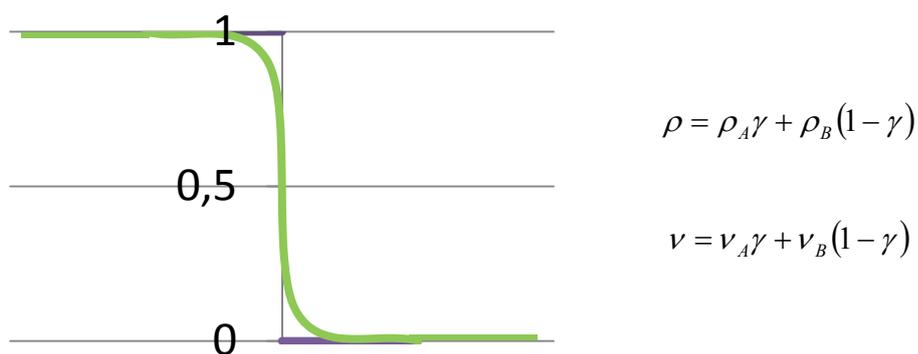


Abbildung 3.7: Approximation der Unstetigkeit an der Phasengrenzfläche bei der VOF-Methode

Dieses Problem lässt sich mit der sogenannten Level-Set Methode umgehen. Hierbei wird nicht mit einem Phasenanteil  $\gamma$  sondern mit einer Funktion  $\Phi$  gerechnet. Diese nimmt für eine Fluid A den Wert 1 an und für Fluid B den Wert -1 an. An der Phasengrenzfläche hat sie den Wert 0

und beschreibt einen glatten Übergang. Ein Vermischen der Phasen ist trotzdem nicht möglich, da auch gilt [Fer08]:

$$\begin{aligned} \rho = \rho_A \quad \text{und} \quad v = v_A \quad \text{wenn} \quad \Phi > 0 \\ \rho = \rho_B \quad \text{und} \quad v = v_B \quad \text{wenn} \quad \Phi < 0 \end{aligned}$$

Die Simulationen liefen alle bei Kapillarzahlen im Größenbereich von  $10^{-4}$ . Für die Grenzflächenspannung  $\gamma_{ij}$  wurden globale Werte gewählt und auf eine lokale Berechnung verzichtet, so dass durch Gravitation hervorgerufene *Rayleigh-Taylor Instabilitäten* zwischen den Phasen unterschiedlicher Dichte hier nicht an der Grenzfläche zu erwarten sind [Bra92]. Da laut Definition der Kapillarzahl in diesem Bereich die Oberflächenkräfte überwiegen, spielen die Benetzungsvorgänge und der aus der Oberflächenspannung resultierende Kontaktwinkel eine wichtige Rolle. Beim Kontaktwinkel unterscheidet man zwischen dem statischen und dem dynamischen Kontaktwinkel [Bla06]. Der Kontaktwinkel ist der sich zwischen zwei Fluiden und der festen Phase einstellende Winkel. In dem Fall des Kapillar-Mikroreaktors zwischen den Pfropfen und der Wand. Der statische Kontaktwinkel stellt sich bei ruhenden Fluiden ein. Ein Beispiel für den statischen Kontaktwinkel ist der Meniskus einer, in einer Kapillare, aufgestiegenen Flüssigkeitssäule wie in der in Kapitel 6.5 angewendeten Methode (Abbildung (A) 3).

Der dynamische Kontaktwinkel setzt sich aus 3 Anteilen zusammen. Dem statischen, dem fortschreitendem Kontaktwinkel sowie dem zurückgehenden Kontaktwinkel. Wobei der fortschreitende Kontaktwinkel sich an der Fluidfront einstellt und der zurückgehende Winkel am Ende des sich bewegenden Fluids (Abbildung 3.8).



Abbildung 3.8: Fortschreitender und zurückgehender Kontaktwinkel bei sich bewegenden Fluiden

Die Formel für den dynamischen Kontaktwinkel wurde wie folgt in OpenFOAM implementiert:

$$\Theta_{Dynamisch} = \Theta_{Konst} + (\Theta_A - \Theta_R) \cdot \tanh\left(\frac{U_{Wand}}{U_{Theta}}\right) \quad 3.16$$

wobei  $U_{Wand}$  die Komponente der Geschwindigkeit zur Wand wiedergibt.  $\Theta_A$  und  $\Theta_R$  der fortschreitende und der zurückgehende Kontaktwinkel sind und  $U_{Theta}$  eine angepasste Geschwindigkeitsfunktion darstellt. In der Regel werden empirische Gleichungen verwendet, die das Problem aufgrund experimenteller Messungen approximieren. Da der dynamische Kontaktwinkel keinen Einfluss auf die Propfenentstehung und Formgebung in den Simulationen zeigte wurden feste Werte verwendet (Stoffdaten Kapitel 6.12).

Die Software besitzt die Möglichkeit Vektorfelder darzustellen, den Zustand von Größen anhand von Farbverläufen zu visualisieren sowie Stromlinien darzustellen. Für die einphasigen Simulationen wurde mit Salome das Modell eines 2mm langen breiten Pfropfens erstellt (ID = 1 mm). Als Gitter wurde eine Kombination aus viereckigen Gittern für die Mantelfläche und dreieckigen Gitterteilen für die Kappen benutzt, was zu prismenförmigen Volumenelementen im 3D-Modell führte. Das Gitter wurde im IDEAS UNV<sup>1</sup> Format gespeichert und mithilfe eines in OpenFOAM implementierten Konverters in ein für OpenFOAM geeignetes Format konvertiert. Insgesamt besaß das Modell 2520 Vierecke auf der Mantelfläche und jeweils 1435 Dreiecke auf den Kappen. Daraus entstanden 57400 prismenförmige Volumenelemente mit 30750 Knoten. Für die Kappen des Zylinders sowie für die Mantelfläche wurden No-Slip Randbedingungen gewählt. Als Randwert für die Mantelfläche wurde eine Geschwindigkeit von 1 mm/s gewählt, was einer Pfropfengeschwindigkeit von 1 mm/s entspricht.

In den erstellten Modellen sollten die innere Zirkulation der zuvor experimentell betrachteten Stoffsystemen (Wasser und 5 organische Medien) untersucht werden (Stoffdaten siehe Anhang 6.12). Vereinfachend wurde hier ein Modell gewählt, bei dem sich nicht der Pfropfen bewegt, sondern die Wand. Dies erlaubt einphasige Simulationen mit einem sich quasi durch die Kapillare bewegendem Propfen, bei denen die Phasengrenzfläche als Wand (die kreisrunden Flächen des Zylinders) definiert werden. Es wurde angenommen, dass die Simulationen mit bewegender Wand ähnliche Ergebnisse liefern würde, wie 2-phasige Simulationen mit bewegenden Pfropfen. Hierbei wurde zunächst kein Wandfilm in betracht gezogen, dass heisst die Propfen beider Phasen standen in direktem Wandkontakt.

---

<sup>1</sup> Input SDRC I-DEAS Text Datei

Als Medien wurde Wasser gewählt sowie Cyclohexan, n-Butylacetat, n-Butylformiat, Ethylacetat und Petroleum als organische Phase (Stoffdaten siehe Anhang 6.12). Für die Auswertung wurden die Geschwindigkeiten über den Kapillardurchmesser aufgetragen, was zu charakteristischen Geschwindigkeitsprofilen für jedes Stoffsystem führte. Um die Daten auszulesen wurde nicht der Post-Processor ParaView<sup>1</sup> genutzt, sondern das Post-Processing Utility Sample von OpenFOAM, da ParaView für die zunehmend verfeinerten Gitter nicht mehr genug Punkte auslas und die Kurven dadurch Unstetigkeiten aufwiesen. Als Solver wurde der in OpenFOAM implementierte Solver icoFoam verwendet. Damit die Simulation stabil verläuft, wurde mit einer variablen Zeitschrittsteuerung gerechnet, damit die Courantzahl nicht den Wert 0,4 überstieg. Die Simulation wurde angehalten nachdem sich die Werte der Geschwindigkeit nicht mehr verändert haben und sich damit ein stationärer Zustand eingestellt hatte. Als Raumdiskretisierungsmethode nutzt der Solver die Finite-Volumen-Methode, die zeitabhängigen Differentialgleichungen werden mit dem impliziten Eulerverfahren gelöst (Kapitel 3.1.3).

## 3.2 Ergebnisse

### 3.2.1 Partikeltracking im einphasigen Modell

Für die einphasigen Simulationen wurde mit Salome 4.1.4 ein 3D-Modell eines 2mm langen und 1mm breiten Pfropfens erstellt. Das Flüssigkeitssegment ist mit einer no-slip Randbedingung an die umgebende Wand umschlossen, während die Propfenbewegung durch die Kapillare mit einer konstanten Wandbewegung simuliert wird. Als Gitter wurde eine Kombination aus viereckigen Gittern für die Mantelfläche und dreieckigen Gitterteilen für die Kappen benutzt. Tabelle 3.2 zeigt die Gittereigenschaften der durchgeführten einphasigen und zweiphasigen Simulationen.

Tabelle 3.2: Zur Gitterstruktur der Durchgeführten Simulationen

Modell	Dimension	Knoten	Volumenlemente
Einphasig	3D	30750	57400 (Prismen)
Zweiphasig (T-Stück)	Quasi-2D	19362	9200 (Rechteckig)
Zweiphasig (Kapillare)	Quasi-2D	32852	16000 (Rechteckig)

Bei den einphasigen Simulationen mit einer Wandgeschwindigkeit von 1 mm/s ergaben sich folgende Geschwindigkeitsprofile in den Pfropfen (Abbildung 3.9):

---

<sup>1</sup> ParaView Kitware Inc.  
(verwendete Software siehe Anhang 6.11)

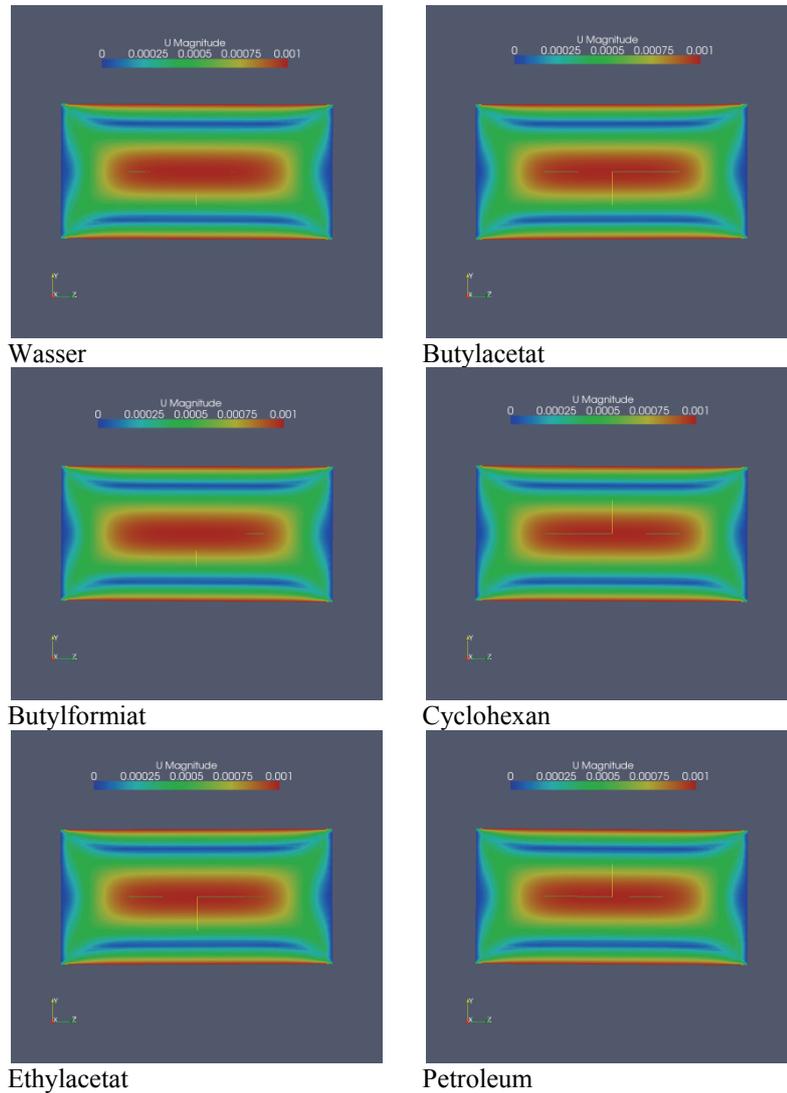


Abbildung 3.9: Innere Zirkulation im Pfropfen bei der einphasigen Simulation bei unterschiedlichen Stoffsystemen,  $ID = 1\text{mm}$ ,  $L_{\text{slug}} = 2\text{mm}$ ,  $v_{\text{Propfen}} = 1\text{mm/s}$

Es ist zu erkennen, dass die Zirkulationsgeschwindigkeit bei allen Stoffsystemen beinahe identisch ist. Die Viskositäten der Flüssigkeiten zeigten wie bereits von *Kashid et al.* und *Harries et al.* festgestellt eine zu vernachlässigenden Einfluss auf die innere Zirkulation der Propfen. Auch das radiale Zirkulationsprofil unterscheidet sich nicht. Bei den optischen Messungen aus Kapitel 2 (siehe Kapitel 2.3.4) hat sich aber gezeigt, dass unterschiedliche Stoffsysteme zu unterschiedlichen Zirkulationsgeschwindigkeiten geführt haben. Um zu überprüfen ob es nicht doch Unterschiede in den Geschwindigkeitsprofilen gibt, die man aber bei der Darstellung oben nicht erkennen kann, wurden die Geschwindigkeitsbeträge der einzelnen Rechenzellen ausgelesen. Dabei wurden Gitterzellen entlang des Durchmessers der Kapillare

also radial untersucht. Hier zeigte sich, dass die Geschwindigkeitsprofile bei jedem Stoff identisch sind. Es lässt sich damit erklären, dass bei diesem einphasigem Modell die Grenzflächen über Wände definiert sind. Es handelt sich damit um ein geschlossenes System ohne Energiedissipation. Es bildet sich somit ein laminares Profil mit genau der Geschwindigkeit im Zentrum der Kapillare wie die der Wandgeschwindigkeit, damit die Erhaltungssätze (Masse und Impuls) erfüllt bleiben.

In Kapitel 2.3.3 wurde eine Korrelation zwischen Pfpfengeschwindigkeit und der normierten Wandfilmdicke  $\tilde{h}$  hergeleitet, abhängig von der Benetzungsspannung zu PTFE bzw. Wasser  $\sigma_B$ , der Grenzflächenspannung  $\gamma_{Film,Pfropfen}$  sowie der dynamischen Viskosität des Wandfilms  $\eta_{Film}$  (siehe Gleichung 2.2 und 2.3). Diese Korrelation wird in diesem Abschnitt genutzt um von einer Anfangspfpfengeschwindigkeit von 4,2 mm/s, bei der sich eine normierte Wandfilmdicke von 1 einstellt auf eine entsprechende Pfpfengeschwindigkeit zu schließen, die abhängig von den restlichen Größen ist. Die Unterschiedlichen Pfpfengeschwindigkeiten bei identischem Volumenstrom liegen der Beobachtung aus Kapitel 2 zugrunde, dass in Anwesenheit eines Wandfilmes die Propfen der nicht wandbenetzenden Phase, abhängig von ihren Stoffeigenschaften offenbar unterschiedlichen Reibungskräften unterliegen und spezifische Geschwindigkeiten erreichen. Umgestellt nach  $U_{Pfpfepen}$  mit  $\tilde{h} = 1$  ergaben sich folgende unterschiedliche auf der empirischen Formel beruhenden Pfpfengeschwindigkeiten:

Tabelle 3.3: Theoretische Pfpfengeschwindigkeiten nach Korrelation Gleichung 2.3

Stoffsystem	Pfpfengeschwindigkeit [mm/s]
Cyclohexan in Wasser	6,22
n-Butylformiat in Wasser	5,95
n-Butylacetat in Wasser	5,91
Ethylacetat in Wasser	5,89
Petroleum in Wasser	6,15
Wasser in Cyclohexan (PTFE-Kapillare)	3,11

Bei den Stoffsystemen handelt es dabei um organische Lösungsmittel umgeben mit einer wässrigen, wandbenetzenden Phase (Filmphase = wässrige Phase) in einer Glaskapillare (Benetzungsspannung  $\sigma_B$  für Glas). Bei dem letzten Stoffsystem handelt es sich um Wasser umgeben von Cyclohexan (Film) in einer PTFE Kapillare (Benetzungsspannung  $\sigma_B$  für PTFE). Für die Berechnung wurde ein Wandfilm angenommen, in den Simulationen wurde aber die Anwesenheit eines Wandfilms, auf Grund des einphasigen Modells, nicht berücksichtigt. Die

errechneten Pfropfengeschwindigkeiten wurden für die Wandgeschwindigkeiten in den Simulationen gewählt. Anschließend wurden die Geschwindigkeitsprofile wie oben gegen den Radius aufgetragen (Abbildung 3.10).

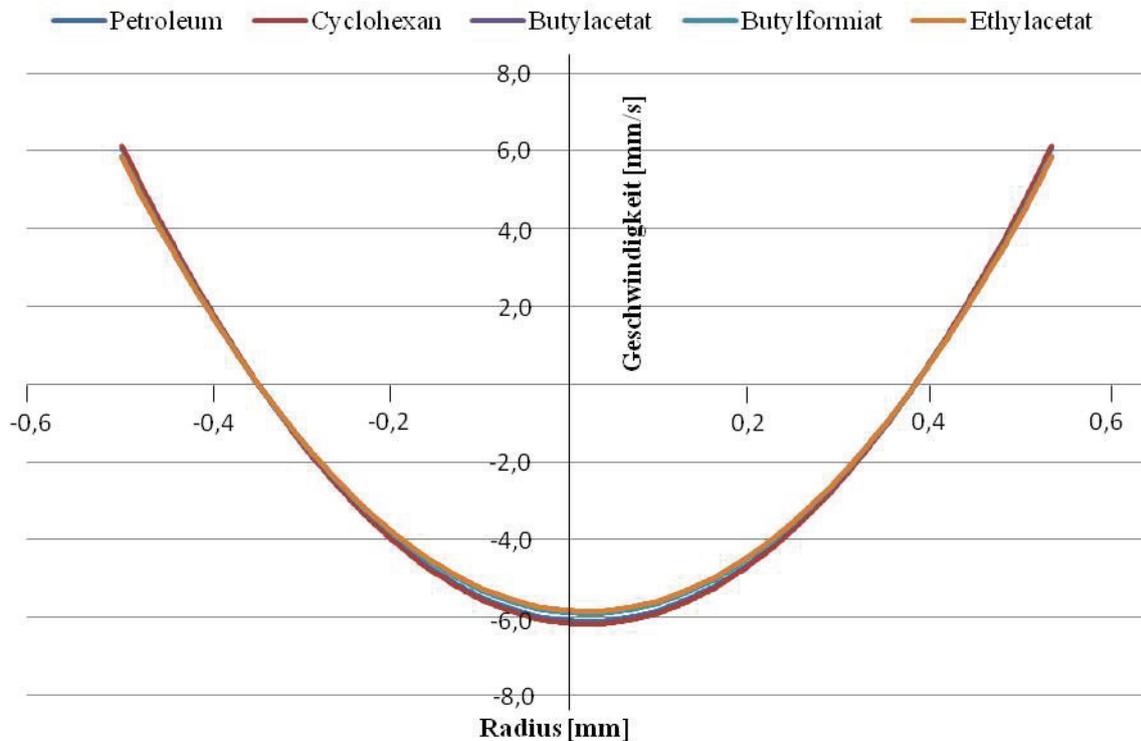


Abbildung 3.10: Geschwindigkeitsprofile in den Pfropfen bei einer Wandgeschwindigkeit von 4,2 mm/s nach der Korrelation für fl/fl Systeme (Kapitel 2.3.3)

Hier zeigen sich Unterschiede in der Zirkulationsgeschwindigkeit im stationären Zustand. Trotzdem liegt die Geschwindigkeit im Zentrum des Pfropfens wie bei den vorherigen Simulationen genau bei dem Wert der Wandgeschwindigkeit. Es zeigten sich aber auch Unterschiede der Zeitspanne bis der stationäre Zustand erreicht war. Abhängig vom Stoff dauerte es unterschiedlich lange bis die Zirkulationsgeschwindigkeit die Wandgeschwindigkeit erreichte (Abbildung 3.11 und Abbildung 3.12).

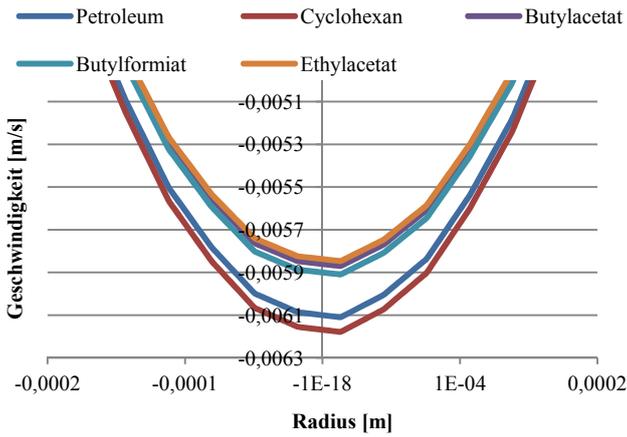


Abbildung 3.11: Vergrößerter Ausschnitt der Geschwindigkeitsprofile in den Pfropfen bei einer Wandgeschwindigkeit

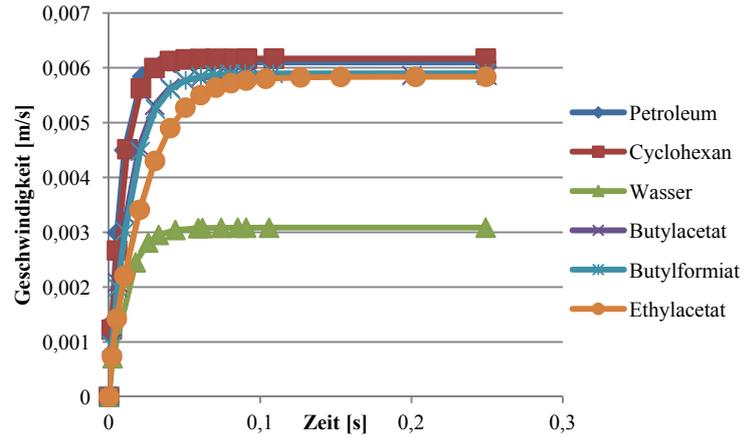


Abbildung 3.12: Geschwindigkeits-Zeit-Diagramm für die innere Zirkulation in den Pfropfen. Wandgeschwindigkeit berechnet nach der Korrelation aus Kapitel 2.3.3

Trägt man die Zeit bis zum stationären Zustand gegen die kinematische Viskosität auf, zeigt sich ein linearer Zusammenhang (Abbildung 3.13).

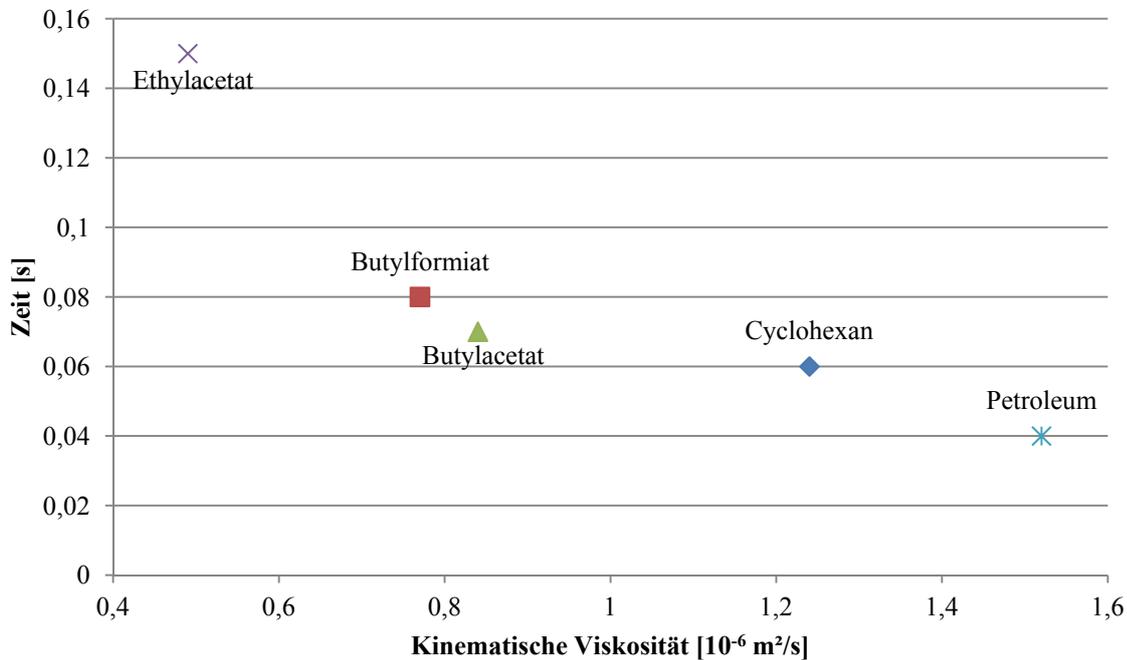


Abbildung 3.13: Auftragung der Zeit bis zum stationären Zustand der Zirkulation gegen die Viskosität

Da die Viskosität ein Maß für die innere Reibung in einem Fluid ist, entspricht die Dickflüssigkeit bzw. die Dünflüssigkeit einem entsprechenden Beitrag auf die Einstellung des

Gleichgewichtszustands. Je viskoser ein Fluid ist, desto stärker wechselwirken die Moleküle untereinander. Anders dargestellt hängen die Moleküle in einem weniger viskosem Fluid wie Ethylacetat lockerer aneinander als in Petroleum. Dies führt dazu, dass die Reibung untereinander kleiner ist und sich die Zirkulation später einstellt.

Wenn sich feste Partikel dispers in einer fluiden Phase befinden, muss der Weg, den die Partikel zurücklegen mit berechnet werden. Das Fluid übt dabei auf Grund der Reibung eine Kraft auf die Partikel aus, welche sich dadurch in Bewegung setzen. Im Gegenzug beeinflussen die Partikel aber auch das Fluid und sich untereinander. Werden die Partikel vom Fluid umströmt, ist die Flussrichtung eine andere, als wenn keine Partikel sich im Fluid befinden würden und die Partikel verändern wiederum die Richtung wenn sie durch Kollisionen zusammentreffen. In der numerischen Strömungsmechanik spricht man dabei von „one-way-coupled“ wenn das Fluid nur die Partikel beeinflusst aber die Partikel im Gegenzug nicht das Fluid. Beeinflussen sich Partikel untereinander und das Fluid spricht man von „fully-coupled“ oder „two-way-coupled“.

Der einfachste Fall ist der hypothetische Fall von masselosen Partikeln. Da diese Partikel keine Masse haben, wirkt keinerlei Trägheitskraft auf diese Partikel. Sie bewegen sich wie Fluidteilchen auf den Stromlinien des Fluids.

Für die Simulationen mit Partikeln wurde der Solver icoLagrangianFoam verwendet. Bei diesem Solver handelt es sich nicht um einen ausgereiften fertigen Solver. So sind keine Drag-Modelle implementiert. Es werden ausschließlich masselose Teilchen simuliert, die später im Post-Processing durch Kugeln dargestellt werden können. Es wurde für diesen Solver entschieden, da OpenFOAM keinen implementierten Solver bietet, der für die Simulation von Partikeln in einer zweiphasigen Pfropfenströmung geeignet ist. Der Solver basiert auf dem, für einphasige Simulationen genutzten, Solver icoFoam besitzt aber noch ein Lagrange-Modell zur Verfolgung von Partikeln. Hierbei sollte lediglich untersucht werden inwieweit es möglich ist Partikel mit OpenFOAM zu simulieren und darzustellen (Mit Screenshots und Videos). Die Partikel wurden dabei im Zentrum der Kapillare über einen Zeitraum von 0,2 Sekunden injiziert, so dass nach dieser Zeit insgesamt etwa 20 Partikel in im Pfropfen zirkulierten. Zusammengefasst sind die Gitterdetails in der nachfolgenden Tabelle.

Für den Vergleich mit Experimenten wurde beispielhaft ein Video aus der Diplomarbeit [Mes09] mit dem Stoffsystem Ethylacetat / Wasser ausgewählt.

Das Video wurde mit der Anwendungssoftware VirtualDub 1.8.8 in Einzelbilder zerlegt. Das Video besaß eine 30 Bilder pro Sekunde. Für den Vergleich wurden zwei Bilder gewählt, die einen Abstand von 20 Einzelbildern voneinander entfernt waren. Somit wurde eine Zeitspanne von  $2/3$  Sekunden gewählt. Da bekannt war, dass die Kapillare einen Innendurchmesser von 1 mm hatte, konnte mithilfe eines graphischen Gitters jede weitere Wegstrecke berechnet werden. Die Kapillare war 6 Gitterzellen breit, was 1 mm entsprach. Um die Wegstrecke, die ein Partikel in der Zeit zurückgelegt hat, zu bestimmen, wurden die beiden Einzelbilder mithilfe eines Bildbearbeitungsprogramms (Adobe Photoshop 7, Anhang 6.11) übereinander gelegt und farblich markiert. Abbildung 4.7 zeigt das daraus entstandene Bild. Dabei sind die Partikel zum Zeitpunkt  $t = 0$  blau markiert und die Partikel zum Zeitpunkt  $t = 2/3$  rot markiert. Die Markierung „1“ und „2“ zeigt dabei ein Partikel zu den zwei Zeitpunkten. Es wurden insgesamt 8 Partikel verteilt über den ganzen Durchmesser auf ihre Geschwindigkeit innerhalb des Pfropfens untersucht. Dabei wurde angenommen, dass die Partikelgeschwindigkeit in dem untersuchten Bereich konstant bleibt.

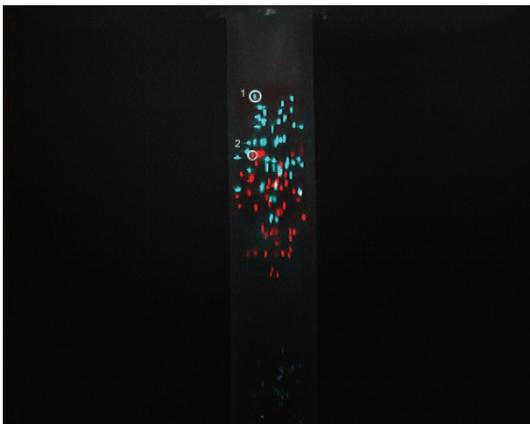


Abbildung 3.14: Untersuchung der Partikelgeschwindigkeit eines Partikels 0,23 mm links vom Kapillarzentrums. Blau:  $t = 0$  Sekunden, Rot  $t = 2/3$  Sekunden

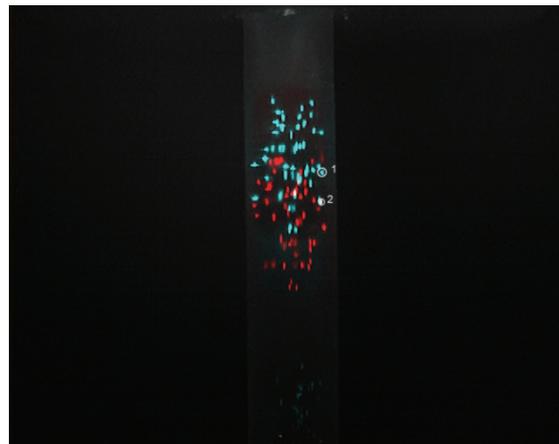


Abbildung 3.15: Untersuchung der Partikelgeschwindigkeit eines Partikels 0,38 mm rechts vom Kapillarzentrums. Blau:  $t = 0$  Sekunden, Rot  $t = 2/3$  Sekunden

Ferner wurden nur Partikel ausgewählt, die sich längs der Kapillare bewegten und nicht axial. Das Partikel in Abbildung 4.7 hatte eine Geschwindigkeit von 1,15 mm/s in y-Richtung. Zum Vergleich zeigt Abbildung 4.8 ein Partikel welches sich näher an der Wand bewegte. Dieses hatte eine Geschwindigkeit von 0,52 mm/s in y-Richtung.

Die Partikel zirkulierten zwar in der Kapillare nah an der Wand in negative y-Richtung, durch die zusätzliche Pfropfenbewegung in y-Richtung bewegten sich diese aber auch absolut in positive y-Richtung. Deswegen wurde zusätzlich die Pfropfengeschwindigkeit bestimmt – bei genügend großer Vergrößerung waren die Kapillarwand und die Pfropfenenden auf dem Bild zu erkennen. Der Pfropfen bewegte sich mit 1,04 mm/s in y-Richtung. Somit konnte für alle ausgewerteten Partikel die relative Zirkulationsgeschwindigkeit bestimmt werden, um die Ergebnisse mit den Simulationen vergleichbar zu machen. Um aus den 8 Punkten ein parabolisches Profil zu erhalten wurde mittels Regression eine Funktion 2. Grades für die 8 Punkte erstellt. Zum Vergleich wurde ein Profil aus der ersten Simulationsreihe mit einer Wandgeschwindigkeit von 1 mm/s für alle Stoffe gewählt, damit es mit der Pfropfengeschwindigkeit aus dem Video von 1,04 mm/s vergleichbar ist. Die Korrelation konnte nicht verwendet werden, da diese nur für Pfropfengeschwindigkeiten ab 4,2 mm/s eine hohe Genauigkeit aufweist.

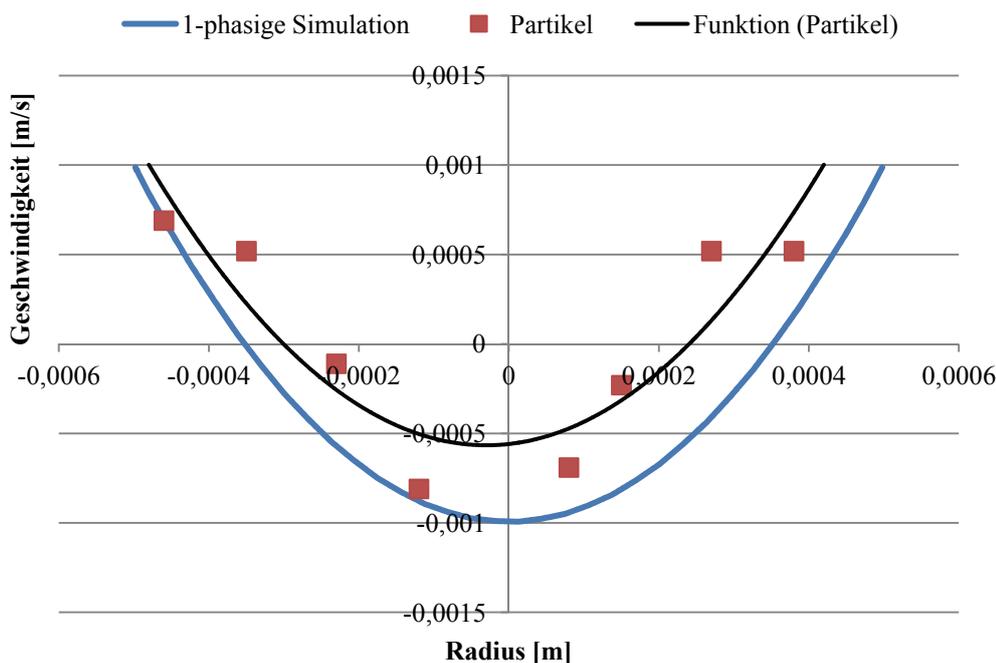


Abbildung 3.16: Durch die Auswertung der Messreihen [MES09] errechnetes Geschwindigkeitsprofil (schwarze Linie) und ein Geschwindigkeitsprofil aus der ersten Simulationsreihe.

Es zeigt sich bei dem Profil aus den Experimenten, dass die Geschwindigkeit im Zentrum des Pfropfen (Radius = 0) nicht der Pfropfengeschwindigkeit entspricht. Dies ist bei den Simulationen aber der Fall, wenn man annimmt, dass die Wandgeschwindigkeit der Pfropfengeschwindigkeit entspricht. Hier zeigen sie die Schwächen des einphasigen Modells.

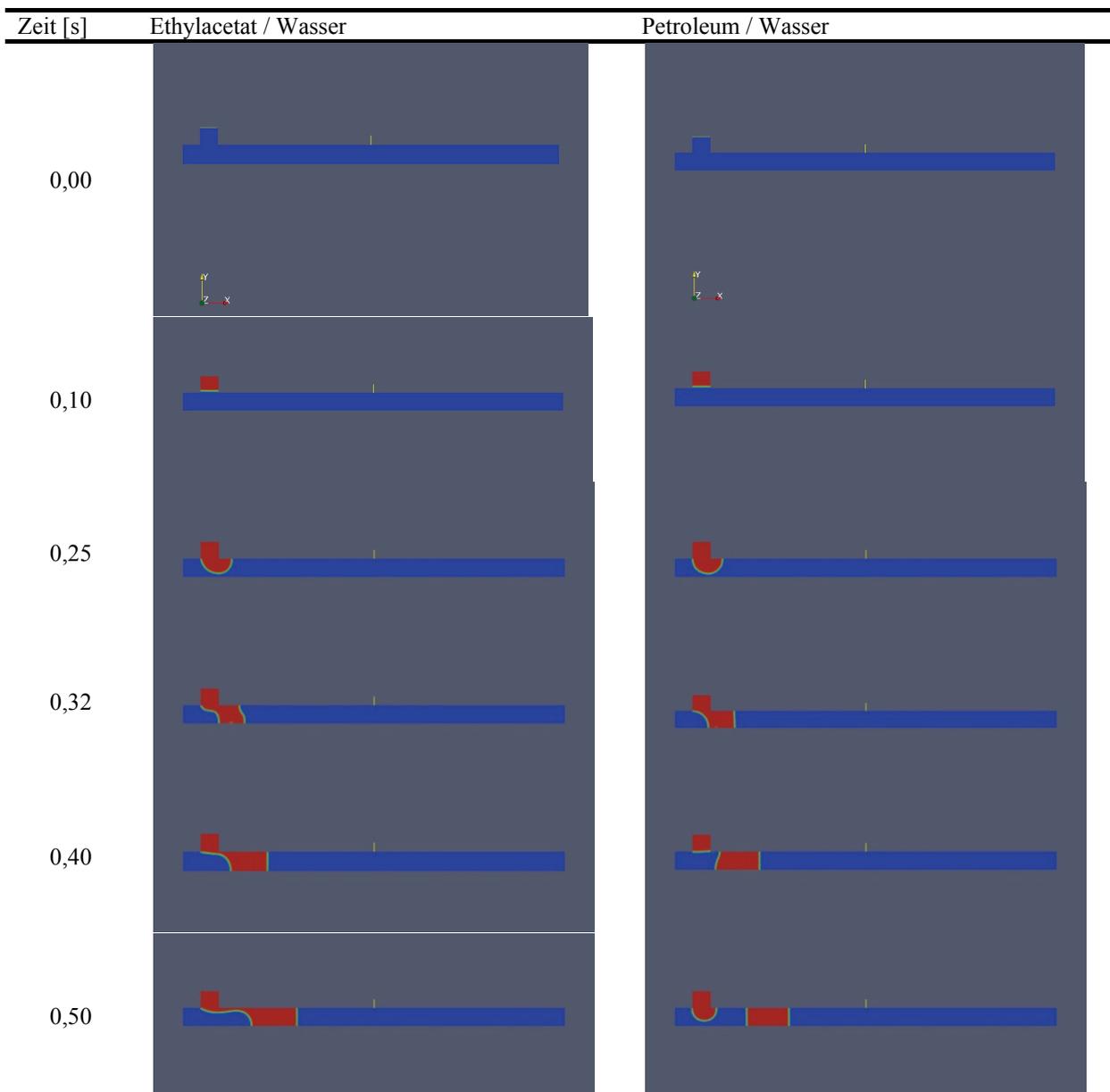
Schon bei der Auswertung zeigten sich Ungereimtheiten, da für alle Stoffe das gleiche Profil erhalten wurde, was nicht der Wirklichkeit entspricht. Es muss noch erwähnt werden, dass sich in Experimenten gezeigt hat, dass das Profil nicht exakt einen parabolischen Profil entspricht, sondern eher dem Profil in dem kleinen Diagramm in Abbildung 4.9. Es bildet sich eine Kernströmung mit konstanten Geschwindigkeiten über den Querschnitt im Pfropfen aus.

Die Simulationen und der Vergleich mit dem ausgewerteten Video haben gezeigt, dass das einphasige Pfropfenmodell nicht ausreichend ist für die Simulationen eines Kapillar-Mikroreaktors. Für genauere Simulationen kann also auf eine zweite Phase nicht verzichtet werden. Beide Phasen müssen Einfluss aufeinander und auf die innere Zirkulation haben. Ferner wurde durch die 1-phasigen Simulationen der Einfluss eines Wandfilms vernachlässigt. Ein fluider Wandfilm müsste aber das umschlossene Fluid anders beeinflussen als die feste Kapillarwand. Ein weiterer Faktor ist die Pfropfenform. Für die Simulationen wurde eine zylindrische Form gewählt. Ein Zylinder mit zwei Halbkugeln an den Enden entspricht aber eher der Form der Pfropfen. Diese Faktoren, die fehlende zweite Phase und die einfache geometrische Form, haben anscheinend unter anderem dazu geführt, dass die Simulationen nicht den Experimenten entsprachen. Es wurde deswegen entschieden ein zweiphasiges Modell mit freier Oberfläche und Phasengrenzfläche zu erstellen, um die Hydrodynamik beider Phasen und den Einfluss der Phasen aufeinander untersuchen zu können.

### **3.2.2 Propfenerzeugung und Phasenverteilung**

Für die Zweiphasigen Simulationen wurden zwei Modelle erstellt. Bei dem ersten handelte es sich um ein T-Stück mit 2 Einlässen (Inlet) und 1 Auslass (Outlet). Durch einen Einlass (Einlass 2, oben) wurde Wasser in die Kapillare injiziert, durch den anderen das org. Lösungsmittel. Zu Anfang der Simulationen war das komplette Modell nur mit org. Lösungsmittel gefüllt. Der Durchmesser der Einlässe sowie der Kapillare lag bei 1mm. Die Kapillare besaß eine Länge von 20 mm gemessen ab dem T-Verbindungsstück. Da es sich gezeigt hat, dass der Zeitbedarf mehrphasiger Simulationen mit 3D-Modellen unverhältnismäßig hoch ist, wurde entschieden 2D-Modelle zu verwenden. Abbildung 3.2 zeigt ein solches 2D-Modell erstellt mit blockMesh, den in OpenFOAM integrierten Gittergenerator.

Es wurden Simulationen für alle Stoffsysteme durchgeführt, jeweils mit Wasser und einem organischen Lösungsmittel. Dabei symbolisiert die blaue Phase das organische Lösungsmittel und die rote Phase das Wasser. Die Kapillare war zu Anfang immer mit org. Lösungsmittel gefüllt. Die Abbildungen zeigen die Stoffsysteme Ethylacetat/Wasser und Petroleum/Wasser nach unterschiedlichen Laufzeiten der Simulation. Ein Randwinkel war bei diesen Simulationen nicht implementiert. Die Zulaufgeschwindigkeit lag bei allen Simulationen bei 8,5 mm/s pro Einlass.



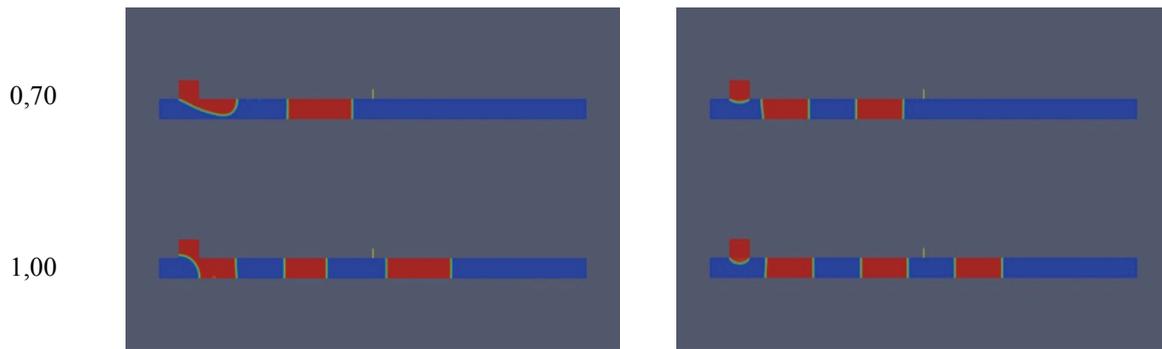


Abbildung 3.17: Vergleich der Pfropfenentstehung bei den Stoffsystem Ethylacetat/Wasser ( $\gamma=6,35$  mN/m) und Petroleum/Wasser ( $\gamma=38,5$  mN/m), wässrige Phase: rot, organische Phase: blau

Die Zeit bis zur Pfropfenentstehung unterscheidet sich bei den Stoffsystemen. Beginnt die Pfropfenentstehung bei Petroleum/Wasser schon nach 0,28 Sekunden, entsteht der Pfropfen bei Ethylacetat/Wasser erst nach 0,31 Sekunden. Auch die Zeit bis der Pfropfen abreißt und die Pfropfenlängen sind bei den Stoffsystemen unterschiedlich. Bei Ethylacetat reißt der Pfropfen erst nach 0,63 Sekunden ab, bei Petroleum schon nach 0,4 Sekunden. Vergleicht man die restlichen Stoffsysteme auf ihre Pfropfenentstehung hin, stellt man fest, dass diese Stoffsysteme dem Verhalten von Petroleum ähneln.

Tabelle 3.4: Zeiten von Pfropfenentstehung bis Pfropfenabriss der unterschiedlichen Stoffsysteme

Org. Lösungsmittel	Zeit bis Pfropfenentstehung [s]	Zeit bis Pfropfenabriss [s]	$\Delta t$ [s]
n-Butylacetat	0,32	0,42	0,10
n-Butylformiat	0,27	0,41	0,14
Cyclohexan	0,30	0,40	0,10
Ethylacetat	0,31	0,63	0,30
Petroleum	0,28	0,40	0,13

Nur Ethylacetat, welches auch in experimentellen Versuchen ein deutlich anderes Verhalten als die anderen Stoffe gezeigt hat, hat eine viel höhere Zeit bis zum Pfropfenabriss. Ein Grund dafür kann die in Relation zu den anderen Stoffen gesehen kleine Oberflächenspannung von nur 0,49 mN/m sein.

Beobachtet man die Pfropfenlängen stellt man auch fest, dass man nur bei Ethylacetat einen starken Unterschied der Länge zu den anderen Stoffsystemen messen kann. Zudem springt die Pfropfenlänge bei Ethylacetat alternierend zwischen 2,1 mm und 3,3 mm.

Tabelle 3.5: Pfcropfenlängen der unterschiedlichen Systeme

<b>Stoffsystem (org. + Wasser)</b>	<b>Pfcropfenlänge [mm]</b>
n-Butylacetat	2,3
n-Butylformiat	2,4
Cyclohexan	2,4
Ethylacetat	3,3 und 2,1 (alternierend)
Petroleum	2,4

Hierbei hat sich gezeigt, dass die Pfcropfenlängen zunächst zunehmen, ab einer bestimmten Geschwindigkeit dann aber wieder kleiner werden. Dies lässt sich dadurch erklären, dass zunächst durch die höhere Zulaufgeschwindigkeit mehr Fluid pro Zeiteinheit in die Kapillare strömt und dadurch die Pfcropfen stärker wachsen bevor sie abreißen. Ist eine bestimmte Geschwindigkeit erreicht, überwiegt die Reibung der Strömung aus dem horizontalen Zulauf so, dass die Pfcropfen schneller abreißen und somit wieder kleiner werden.

Um das Simulationsmodell noch weiter zu verfeinern, wurde anschließend ein dynamischer Kontaktwinkel implementiert. Die vorherigen Simulationen wurden mit einem statischen Kontaktwinkel durchgeführt, das heißt die Strömungsgeschwindigkeit hatte keinen Einfluss auf den Winkel der Phasengrenzfläche an der Wand, da der statische Kontaktwinkel sich nur bei ruhenden Fluiden einstellt. Nach Einführung des dynamischen Kontaktwinkels stellte sich aber keine Veränderung bei den Simulationen ein. Die Pfcropfenform ähnelte der aus den Simulationen mit statischem Kontaktwinkel. Erklären lässt sich dieser Effekt mit der Kapillarzahl. Da die Kapillarzahl bei den Simulationen weit unter 1 lag (im Bereich  $10^{-4}$ ), überwogen Grenzflächenspannung im Nenner des Terms gegenüber der Geschwindigkeit.

Um zu untersuchen wie sich das System bei sehr hohen und niedrigen Geschwindigkeiten verhält, wurden zwei Simulationen mit Zulaufgeschwindigkeiten von 1 mm/s und 30 mm/s durchgeführt. Als Stoffsystem wurde n-Butylformiat/Wasser gewählt. Bei 30 mm/s Zulaufgeschwindigkeit stellte sich nach kurzer Zeit eine Parallelströmung in der Kapillare ein. Der Pfcropfenabriss verschob sich dabei räumlich weiter nach hinten in der Kapillare verursacht durch die schnelle Strömung aus dem horizontalen Einlass.

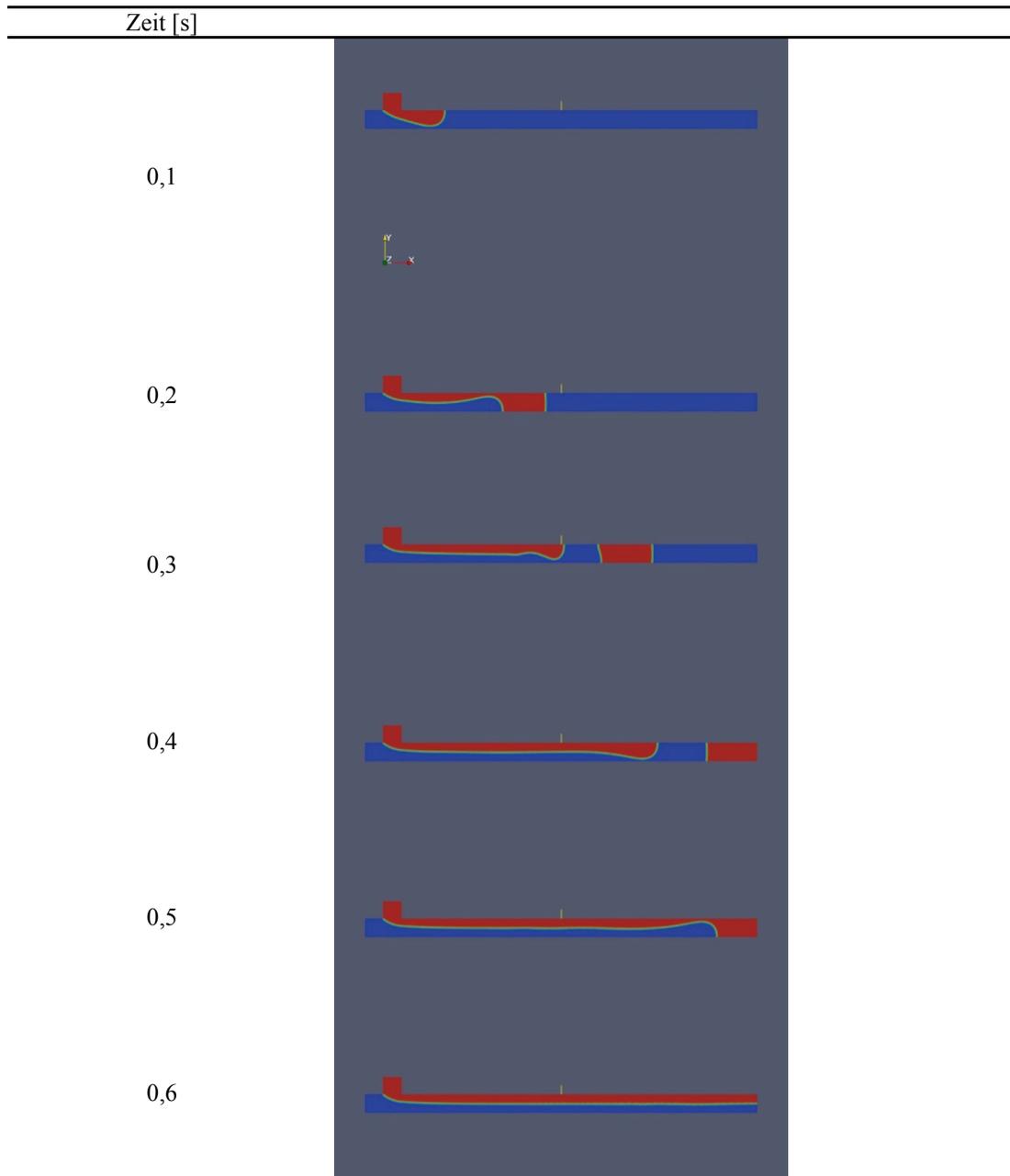


Abbildung 3.18: Simulation der Pfropfenbildung bei Wasser(Rot)/Butylacetat(Blau) mit 30 mm/s Einlaufgeschwindigkeit

Bei Einlassgeschwindigkeiten von 1 mm/s stellte sich die gleiche Pfropfenströmung wie bei Einlassgeschwindigkeiten von 8,5 mm/s, nur nach einer viel längeren Simulationszeit, ein.

Für eine Verfeinerung des Modells wurden zusätzlich ein statischer sowie ein dynamischer Kontaktwinkel implementiert. Dabei wurde für den statischen Kontaktwinkel  $66,71^\circ$  für Wasser gewählt, was dem Benetzungswinkel von Wasser in einer PTFE Kapillare entspricht (siehe

Anhang 6.5). In den Pfropfen bildeten sich für alle Stoffsysteme die in Versuchen beobachteten Kappenformen aus. Die Abbildungen zeigen dabei das Stoffsystem n-Butylacetat/Wasser und Petroleum/Wasser.

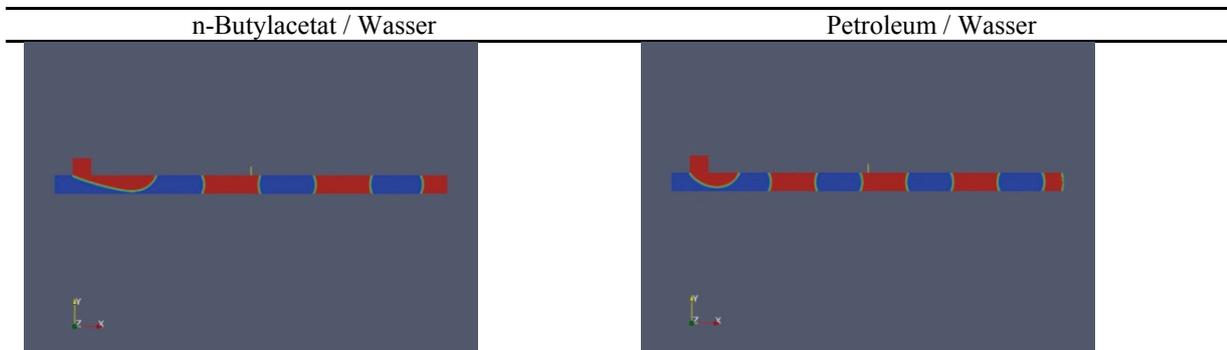


Abbildung 3.19: Vergleich der Pfropfenbildung zwischen Wasser/Butylacetat links ( $\gamma = 7,46\text{mN/m}$ ) und Wasser/Petroleum rechts ( $\gamma = 38,5\text{ mN/m}$ ) mit implementiertem Kontaktwinkel  
wässrige Phase: rot, organische Phase: blau

Die Ergebnisse der Simulationen decken sich mit den in Kapitel 2.3.1 gemachten optischen Beobachtungen. Bei verhältnismäßig geringer Grenzflächenspannung (Wasser/Butylacetat, Wasser/Ethylacetat) entsteht eine längere Zone paralleler Strömung am Reaktoreinlauf. Die Phase mit der höheren Dichte (Wasser) verdrängt zunehmend die zweite Phase bis die Parallelströmung abreißt und ein Propfen entsteht. Bei einem Stoffsystem mit wesentlich höherer Grenzflächenspannung (Petroleum/Wasser), bzw. „steiferer“ Phasengrenzfläche, findet dieser Prozess in kürzeren Abständen statt und es entstehen kürzere Propfen.

### 3.2.3 Innere Zirkulation im zweiphasigen Modell

In diesem Abschnitt wird die Hydrodynamik innerhalb der Propfen untersucht. Für die graphische Auswertung besitzt OpenFOAM die Software ParaView. Mit dieser ist es möglich die Ergebnisse einzulesen und zu visualisieren. Die Software besitzt die Möglichkeit Vektorfelder darzustellen, den Zustand von Größen anhand von Farbverläufen zu visualisieren, sowie Stromlinien darzustellen. Weiter besitzt die Software die Möglichkeit von jedem Zeitzustand Fotos zu erstellen um anschließend diese zu Videos zusammenzufügen, wie bei einigen Simulationen geschehen.

Um die Zirkulation innerhalb des Pfropfens sichtbar zu machen wurde ein Post-Processing Werkzeug geschrieben, welches von dem Vektorfeld der Kapillare die

Strömungsgeschwindigkeit der Pfropfen abgezogen. Somit erhielt man nur die relative Geschwindigkeit in den Pfropfen. Die Pfropfen bewegten sich bei Einlassgeschwindigkeiten von 8,5 mm/s genau mit der doppelten Geschwindigkeit, was auch dem Satz der Masseerhaltung für inkompressible Fluide entspricht. In den Pfropfen ließ sich eindeutig eine Zirkulation feststellen. Zu erwähnen ist, dass es sich nur im rot markierten Bereich um die relative Geschwindigkeit handelt (Abbildung 3.20). Die restlichen Bereiche zeigen weiterhin die absolute Geschwindigkeit.

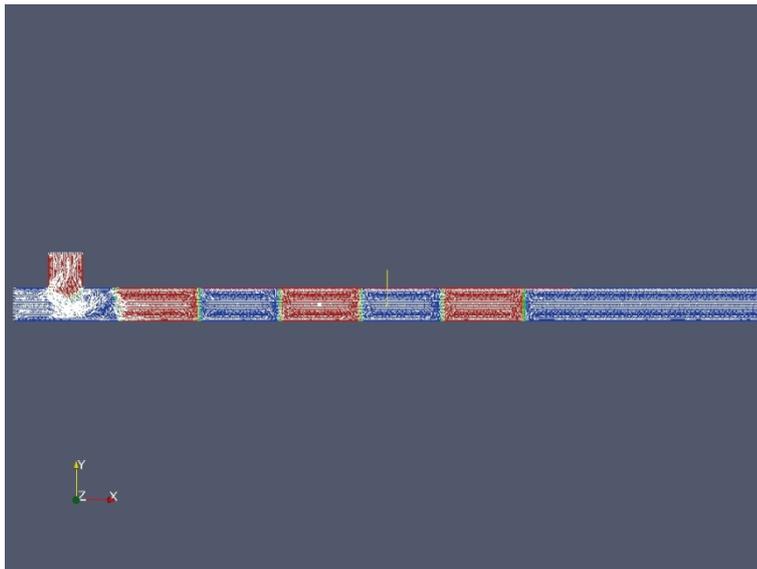


Abbildung 3.20: Relative Geschwindigkeit in den Pfropfen im markierten Bereich (n-Butylacetat/Wasser)

Ferner wurden Simulationen mit einem implementierten Kontaktwinkel durchgeführt. Dabei wurde ein statischer sowie dynamischer Kontaktwinkel gewählt (Abbildung 3.22).

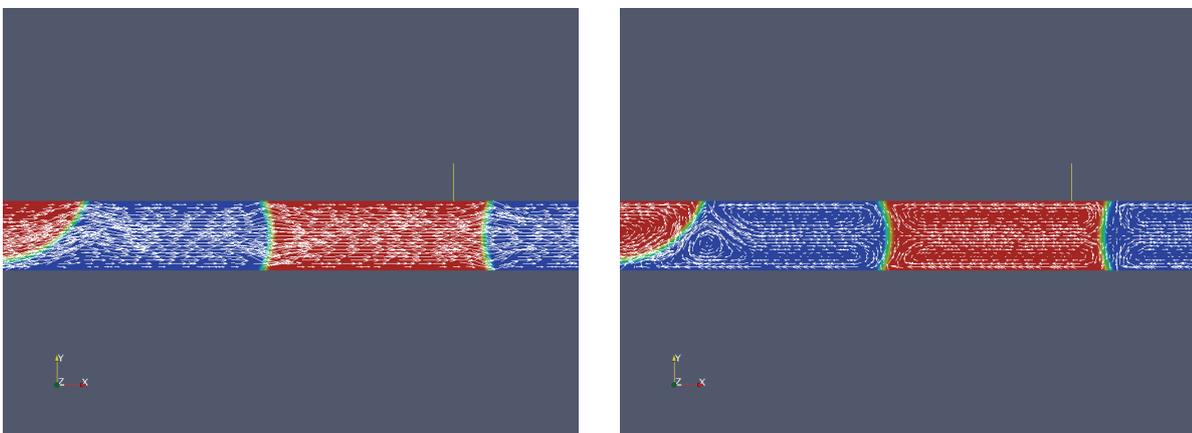


Abbildung 3.21: Absolute und relative Geschwindigkeiten Pfropfenströmung im Kapillar-Mikroreaktor

Um die innere Zirkulation sowie den Einfluss des Randwinkels genauer zu untersuchen wurde ein zweites Modell erstellt, welches zu einer Ersparnis von Rechenleistung und Zeit führen sollte. Das zweite Modell bestand aus einer 20 mm langen Kapillare mit einem Einlass und einem Auslass. Durch den Einlass wurde org. Lösungsmittel bei unterschiedlichen Geschwindigkeiten (1 mm/s, 4,2 mm/s, 8,5 mm/s) injiziert. Die zweite Phase (Wasser) wurde zu Anfang der Simulation ( $t = 0$ ) als viereckiger, 3 mm langer Pfropfen in die Kapillare gesetzt. Dafür wurde das Pre-Processing Utility setFields, welches in OpenFOAM implementiert ist, genutzt. Abbildung 3.5 zeigt die Simulation zum Zeitpunkt  $t = 0$ . Somit ließ sich Zeit sparen indem man auf die Simulation der Pfropfenbildung verzichtete und nur die Pfropfenbewegung untersuchte. Zusätzlich wurden hier Simulationen mit unterschiedlichen Kontaktwinkeln durchgeführt. Die innere Zirkulation wurde zudem mithilfe von Geschwindigkeitsprofilen dargestellt und mit dem Ergebnis der Videoauswertung verglichen.

Die innere Zirkulation wurde auch mit dem eigens für die Simulationen erstellten Post-Processing Utility deutlich gemacht. Das Modell besaß 16000 rechteckige Volumenelemente. Ferner wurde das Gitter zur Wand hin verdichtet und wandnahe Bereiche höher aufzulösen. Bei verdichteten Gittern wird die Anzahl der Gitter in eine Richtung erhöht. Dabei bleibt die Gesamtanzahl der Gitter gleich zu der in einem unverdichteten Gitter. Dies wird dadurch erreicht, dass in Bereichen, die für die Simulation weniger relevant sind, die Anzahl der Gitterzellen verkleinert wird. Somit besitzt dieses Modell hier weniger Gitterzellen im Mittelpunkt des Modells und 5-mal mehr Zellen an der Wand.

### **3.2.4 Druckverlust**

Der Pfropfenabriss wird dabei durch den Druckverlust vor und hinter dem Pfropfen ausgelöst. Abbildung 3.22 zeigt dabei die Phasenverteilung von Petroleum (Blau) und Wasser (Rot) und den Druckverlust kurz vor und nach dem Abreißen des Pfropfens.

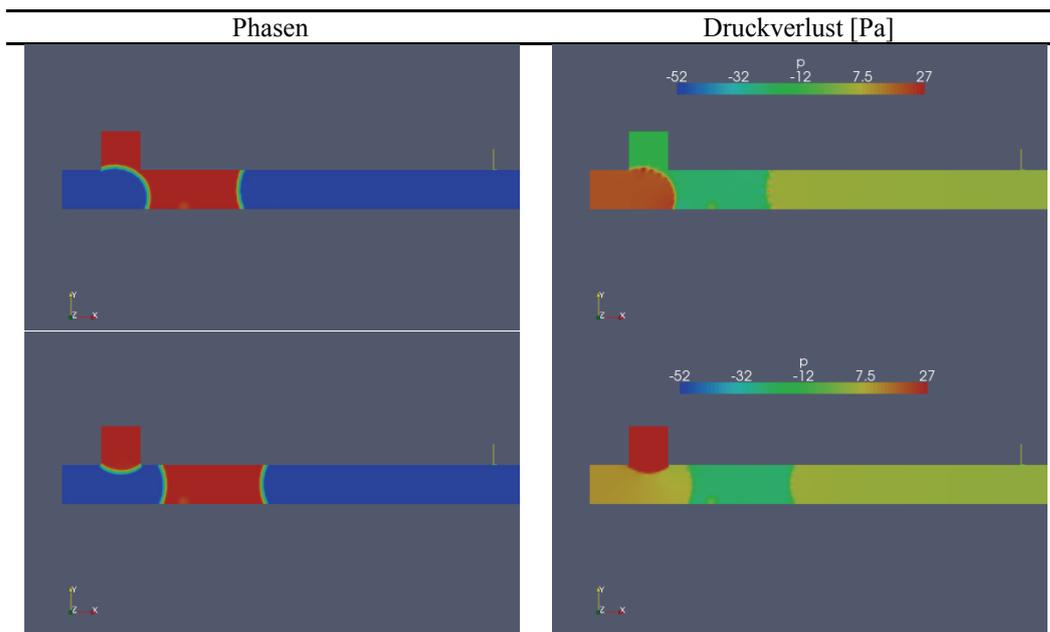


Abbildung 3.22: Druckverlust vor und nach dem Abreißen des Pfropfens Petroleum/Wasser

Die Pfropfenentstehung lässt sich somit auf einem Druckverlust-Zeit-Diagramm verfolgen. Abbildung 3.23 zeigt den Druckverlust der unterschiedlichen Stoffsysteme aufgetragen über die Zeit. Die Messpunkte wurden jeweils 0,5 mm nach dem Einlass sowie vor dem Auslass der Kapillare gesetzt.

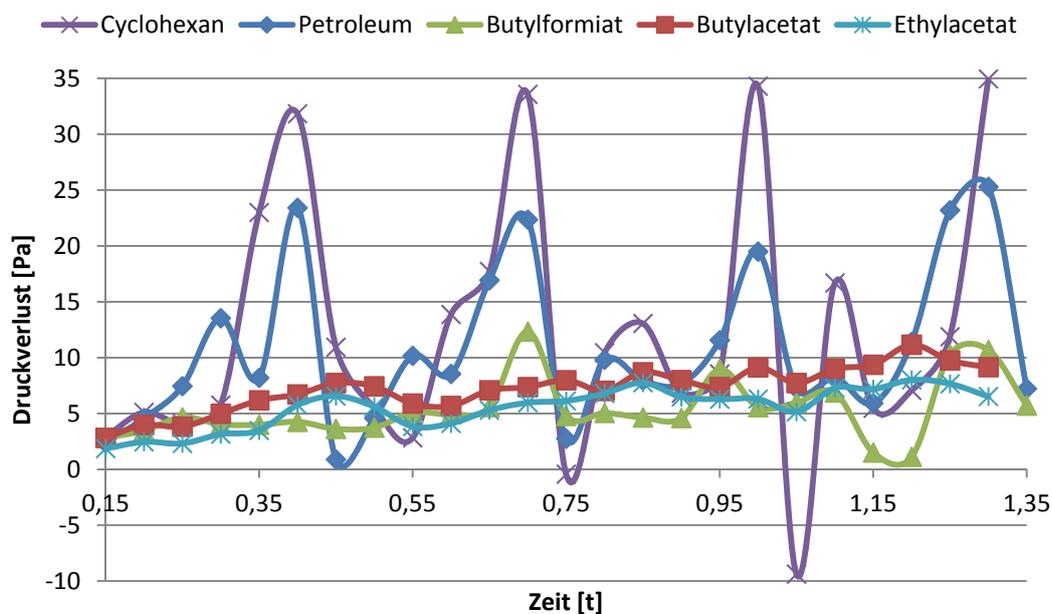


Abbildung 3.23: Auftragung des errechneten Druckverlusts über die Zeit (Petroleum/Wasser) bei der Pfropfenentstehung

Zu erkennen ist, dass kurz vor dem Abriss der Druck stark ansteigt. Nach dem Abriss fällt der Druck zunächst ab und steigt wieder bei der Entstehung des Pfropfens an. Dabei ist zu erkennen, dass jeweils für kurze Zeit der Druck erst abfällt und dann wieder ansteigt. Das passiert in der Phase, in der das einströmende Fluid die gegenüberliegende Wand berührt und den Pfropfen bildet. Zudem ist der maximale Druckverlust proportional zur Grenzflächenspannung. Je größer die Grenzflächenspannung, also steifer die Grenzfläche ist, desto höher auch der Druckverlust in der Kapillare.

Tabelle 3.6: Maximaler Druckverlust und Grenzflächenspannung der 5 Stoffsysteme

Stoffsystem (Wasser + org.)	Maximaler Druckverlust [Pa]	Grenzflächenspannung [mN/m]
Ethylacetat	08,01	06,39
n-Butylacetat	11,16	07,46
n-Butylformiat	12,33	10,00
Petroleum	25,29	38,50
Cyclohexan	34,95	58,50

Tabelle 3.7: Druckverluste der 5 Stoffsysteme (Wasser und org. Lösungsmittel)

Stoffsystem (Wasser + org.)	Minimaler Druckverlust [Pa]	Maximaler Druckverlust [Pa]	Mittlerer Druckverlust [Pa]
Ethylacetat	01,87	08,01	04,93
n-Butylacetat	02,82	11,15	06,99
n-Butylformiat	01,11	12,33	06,72
Petroleum	00,88	25,29	13,09
Cyclohexan	-09,34	34,95	12,79

Zudem führte die Implementierung des Kontaktwinkels zu deutlichen Unterschieden in der Pfropfenlänge bei den Stoffsystemen.

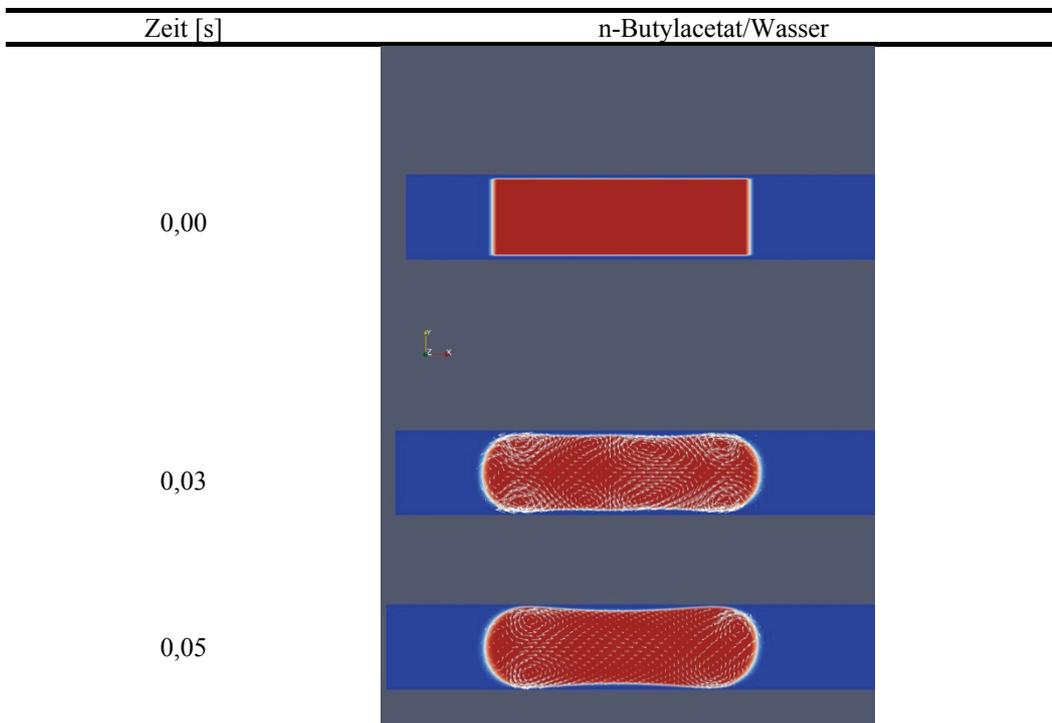
Tabelle 3.8: Pfropfenlängen der unterschiedlichen Systeme mit implementiertem Kontaktwinkel

Stoffsystem (org + Wasser)	Pfropfenlänge [mm]
n-Butylacetat	3,20
n-Butylformiat	2,55
Cyclohexan	2,65
Ethylacetat	3,00
Petroleum	2,60

Da der Kontaktwinkel Auswirkungen auf die Pfropfenlängen zeigt, wurde auch untersucht, ob die Einlassgeschwindigkeiten sich auf diese auswirken.

### 3.2.5 Wandfilm

Bei den, bisher vorgestellten, Simulationsreihen bildete sich kein Wandfilm. Beide Phasen berührten immer die Wand. Um die Simulationen auf die Bildung eines Wandfilms zu untersuchen, wurde ein Modell ohne T-Stück erstellt, in dem ein rechteckiger Pfropfen schon zu Beginn der Simulation in der anderen Phase lag (Abbildung 3.24). Hierbei sollte die Bildung des Wandfilms und die innere Zirkulation näher untersucht werden. Für diesen Zweck wurde das Rechengitter zur Wand hin verfeinert. Für den Randwinkel wurde  $180^\circ$  eingestellt, was einer quasi nicht benetzenden Eigenschaft ähneln sollte. Es hat sich in vorangegangenen Simulationen mit Gas/Flüssig Systemen gezeigt, dass Simulationen mit einem zwar unrealistischen Randwinkel ( $0^\circ$  oder  $180^\circ$ ) zu realistischen Pfropfenformen führten [Qia06]. Es wurden Simulationen mit n-Butylacetat/Wasser, Ethylacetat/Wasser und Petroleum/Wasser durchgeführt. Anschließend wurden wie bei den einphasigen Simulationen Geschwindigkeitsprofile aus den Wasserpfropfen erstellt.



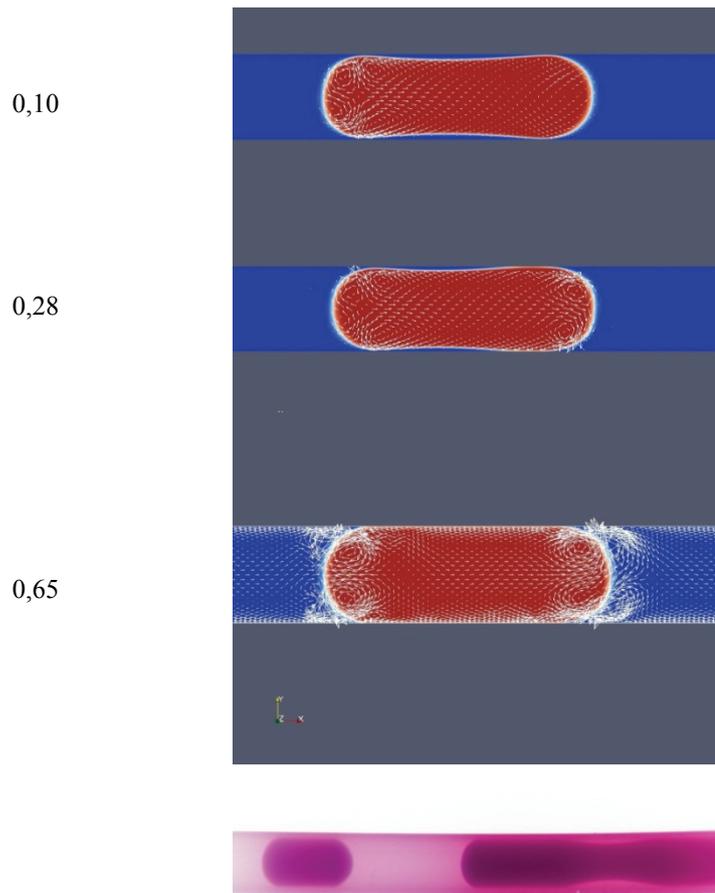


Abbildung 3.24: Einstellung der inneren Zirkulation bei veränderten Startbedingungen  
Farbaufnahme unten: Durchgebogener stehender Pfropfen im Experiment

Schon nach kurzer Zeit stellte sich die charakteristische Pfropfenform ein. In der Phase zu Anfang biegt sich der Pfropfen in der Mitte durch. Dieser Zustand lässt sich auch in Experimenten bei stehenden Pfropfen erkennen (Abbildung 3.24, Farbaufnahme unten). Der Pfropfen in der Simulation lässt sich quasi auch als stehend ansehen, da es sich dabei um die Zeit 0,1 Sekunden nach Start der Simulation handelt. Das einfließende Fluid sollte in der Zeit noch keinen Einfluss auf den Pfropfen haben.

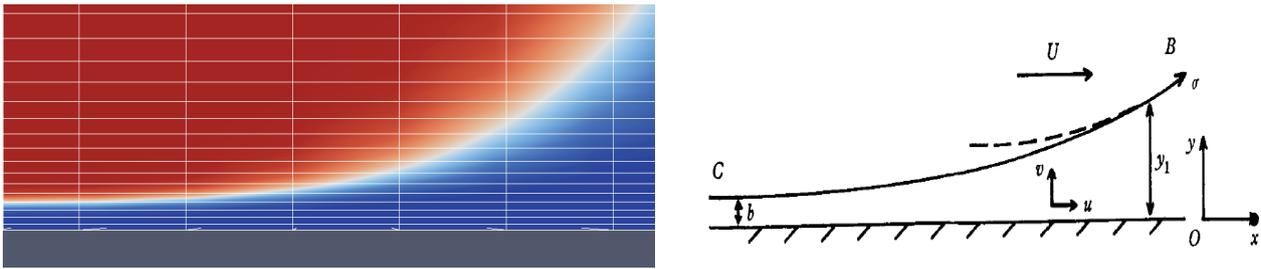


Abb. 3.25: Wandfilm und Pfropfengeometrie, mittels Volume-of-Fluid berechneter Grenzflächenverlauf in Wandnähe (links) und die analytische Lösung von Bretherton (rechts) [Bre61]

Am Rand stellt sich der zuvor eingestellte Randwinkel ein. Die Zirkulation unterschied sich dabei von den vorherigen Simulationen. Es gab zwar im gesamten Pfropfen eine Umwälzung. Zudem entstanden aber in den Kappen Wirbel, die bei den vorherigen Simulationen nicht zu sehen waren. Die starke Kappenform hat die Entstehung dieser Wirbel anscheinend begünstigt. Beachtet man die andere Phase mit, erkennt man, dass auch in der organischen Phase sich Wirbel an den Enden gebildet haben. Bei der Grössenordnung einiger Wirbel (ca. 0.1mm Durchmesser) kann jedoch der Anteil numerischer Fehler nicht mehr zu Vernachlässigen sein [Sha08].

In Abbildung 3.24 ist auch zu sehen, dass die Zirkulation innerhalb des Pfropfens nicht der Pfropfengeschwindigkeit bzw. wie in den einphasigen Simulationen der Wandgeschwindigkeit entspricht, sondern wie in den ausgewerteten Versuchen geringer ist. Ausgewertet für 3 Stoffsysteme ergaben sich für alle Stoffsysteme geringere Zirkulationsgeschwindigkeiten als in dem einphasigen Modell. Bei Pfropfengeschwindigkeiten von 1 mm/s lag die Zirkulationsgeschwindigkeit im Zentrum der Pfropfen zwischen 0,4 mm/s und 0,5 mm/s. Bei Pfropfengeschwindigkeiten von 4,2 mm/s lag die Zirkulationsgeschwindigkeit zwischen 2 mm/s und 2,3 mm/s. In etwa 50% der Pfropfengeschwindigkeit. Vergleicht man die Simulation für Ethylacetat/Wasser mit einer Pfropfengeschwindigkeit von 1 mm/s mit dem ausgewerteten Versuch aus [Mes09], stimmen die Profile besser überein, als bei dem einphasigen Modell. Dieses der Realität besser entsprechende Ergebnis kann durch die angepasste Pfropfenform und den daraus entstandenen Wirbeln resultieren.

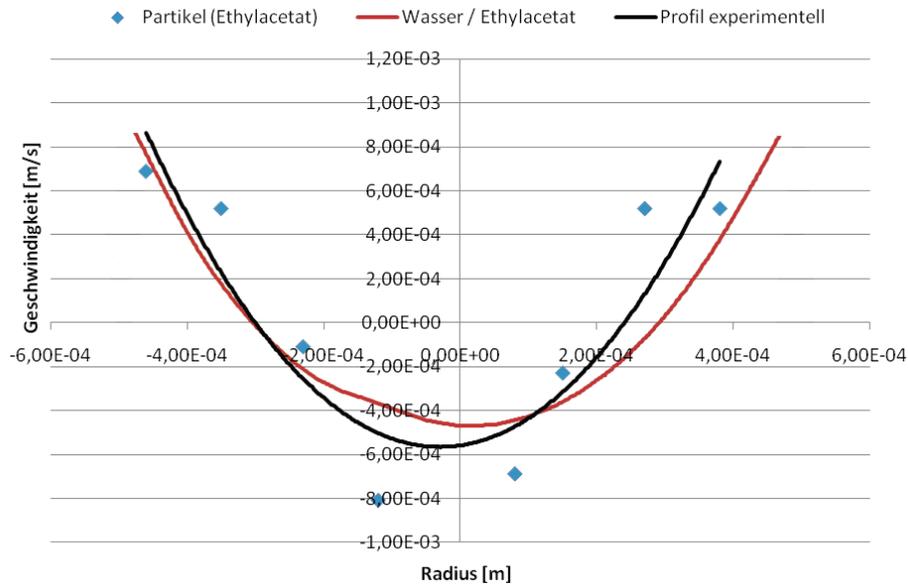


Abbildung 3.26: Zirkulationsprofil von einem Wasserpfropfen mit Wandfilm, verglichen mit dem experimentell ermitteltem Profil aus den Versuchen Kapitel 2.3.6

Zudem ist zu erkennen, dass einige Profil verschoben sind. Das Maximum (bzw. in den Diagrammen das Minimum) der Strömungsgeschwindigkeit ist nicht genau in der Mitte der Kapillare ( $r = 0$ ). Der Grund hierfür sind die Wirbel am Pfropfenanfang und Pfropfenende. Diese verschieben die Kernströmung aus dem Zentrum der Kapillare heraus wie in Abbildung 3.26 zu sehen.

Vergleicht man die Pfropfen genauer miteinander, ist zu sehen, dass das Fluid nicht homogen in eine Richtung zirkuliert, sondern sich zwei Zirkulationsrichtungen einstellen. Im vorderen Teil eine Zirkulation in Richtung der Strömungsrichtung und im hinteren Teil eine Zirkulation in entgegengesetzter Richtung. Auch bei kleineren, realistischeren Randwinkeln zeigen sich diese kleinen Wirbel in den Kappen der Pfropfen. Ein Wandfilm ist auch bei diesen Simulationen nicht zu erkennen. Die Pfropfen berühren in den Simulationen stets die Außenwand.

Im Vergleich mit dem einphasigen Modell zeigen die zweiphasigen Modelle bessere Ergebnisse in Bezug auf den Vergleich mit den experimentellen Untersuchungen. Weitere Tests in Bezug auf Wandfilmbildung und auf die Kontaktwinkelfunktion müssen aber noch durchgeführt werden. Bei der Pfropfenbildung und Zirkulation entsprechen die Simulationen qualitativ zwar schon der Realität, es muss aber noch weiter untersucht werden, ob beim dynamischen Kontaktwinkel nicht doch die Geschwindigkeit ein bestimmender Faktor ist. Ferner müssen die Simulationen noch weiter optimiert werden, damit die lokale Entstehung und der Einfluss des Wandfilms auch numerisch am Computer untersucht werden können.

### 3.2.6 Zusammenfassung

Es zeigt sich, dass eine zweiphasige Simulation Vorteile gegenüber der einphasigen Simulation mit einem starren Pfropfenmodell hat. Der Einfluss der zweiten Phase auf die Zirkulation sowie der Pfropfenform lässt sich bei einem zweiphasigen Modell und freier Oberfläche auch in Bezug auf das Wechselspiel zwischen den Stoffeigenschaften und Propfengeometrie untersuchen. Ferner hat sich gezeigt, dass auf Grund des geschlossenen einphasigen Modells die Zirkulation qualitativ mit den Experimenten übereinstimmt, die Zirkulationsgeschwindigkeiten innerhalb der Pfropfen aber von den Experimenten abweichen.

Für die zweiphasigen Berechnungen wurde ein Mikrokanal mit 1 Millimeter Durchmesser und 20 Millimeter Länge entworfen, wobei bei den Simulationen im fortgeschrittenen Stadium das Gitter in Wandnähe verfeinert wurde. Untersucht wurden jeweils Wasser und 5 organische Medien, entsprechend der zuvor durchgeführten experimentellen Untersuchungen.

Das zweiphasige Modell konnte bei der Propfenentstehung Aufschluss über die das Zusammenspiel der wirkenden Kräfte geben. Analog zu den optischen Untersuchungen konnte bei Zulaufgeschwindigkeiten von 8,5 mm/s festgestellt werden dass die Grenzflächenspannung zwischen den Flüssigkeiten entscheidend für die entstehenden Propfenlängen ist, während die Dichte darüber entscheidet welche Phase periodisch verdrängt wird.

Die Studien am Einzelpropfen wurden bei Zulaufgeschwindigkeiten von 1 mm/s bis 30 mm/s durchgeführt, wobei die Propfen stets eine voll ausgeprägte innere Zirkulation aufwiesen. Im Gegensatz zu den optischen Beobachtungen lagen hier keine stagnanten Zonen vor.

In gas-flüssig Simulationen wurde gezeigt, dass der Wandfilm erst ab einer Zellenhöhe von etwa  $1/5$  der Wandfilmdicke sichtbar wurde [Gup09]. In den hier durchgeführten Simulationen besaßen die Zellen in Wandnähe eine Zellenhöhe von etwa  $0,5 \mu\text{m}$  und nahmen in radialer Richtung zum Reaktorzentrum zu. Hier konnte ein Wandfilm von  $2,5 \mu\text{m}$  Durchmesser erzeugt werden, dessen Wandfilmdicke sich jedoch nicht mit der Propfengeschwindigkeit änderte.

Aus Sicht der Reaktionstechnik wäre der nächste Schritt die Implementierung eines chemischen Reaktionsmodells oder einer dreiphasigen Simulationen mit einer festen Phase (Katalysatorfeststoff). Hier gilt es das Potenzial der strömungsdynamischen Simulationen mit den für die Reaktionstechnik bedeutenden Vorgängen wie Stofftransport und Reaktion, sowie Wärmetransport zu verknüpfen. Eine Erweiterung des zweiphasigen Modells mit freier Grenzfläche war im zeitlichen Rahmen dieser Arbeit nicht möglich und bleibt Aufgabe für weitere wissenschaftliche Arbeiten.

### 3.3 Literatur

- [Axt07] R. Axthelm  
*Numerische Simulation von zwei-Phasen Strömungen mit inkompressiblen Navier-Stokes Gleichungen und freiem Kapillarwand*  
Dissertation, Albert-Ludwig-Universität Freiburg, 2007
- [Bla06] T.D. Blake  
*The physics of moving wetting lines*  
Journal of Colloid and Interface Science 299 (2006) 1-13
- [Ben97] I. Benjamin  
*Molecular structure and dynamics at liquid-liquid interfaces*  
Annu. Rev. Phys. Chem. 48 (1997) 407-451
- [Bra92] J.U. Brackbill, D.B. Kothe, C. Zemach  
*A continuum method for modeling surface tension*  
J. of Computational Physics 100 (1992) 335-354
- [Bre61] F.P. Betherton  
*The motion of long bubbles in tubes*  
Journal of Fluid Mechanics 10, 2 (1961) 166–188
- [Cer01] G. Cerne, S. Petelin, I. Tiselj  
*Coupling of the interface tracking and the two-fluid models for the simulation of incompressible two-phase flow*  
J. of Computational Physics 171 (2001) 776-804
- [Cou29] R. Courant, K. Friedrichs, H. Lewy  
*Über die partiellen Differenzgleichungen der mathematischen Physik*  
Mathematische Annalen 100 (1929)
- [Fer08] J. H. Ferziger, M. Peric  
*Numerische Strömungsmechanik*  
Springer-Verlag, Heidelberg, 2008
- [Fra05] T. Frank  
*Numerical simulation of slug flow regime for an air-water two-phase flow in horizontal pipes*  
The 11th International Topical Meeting on Nuclear Reactor Thermal-Hydraulics (NURETH-11)  
Paper: 038 Popes' Palace Conference Center, Avignon, France, October 2-6, 2005
- [Gup09] R. Gupta, D. F. Fletcher, B. S. Haynes  
*On the CFD modelling of Taylor flow in microchannels*  
Chem. Eng. Sci. 10 (2009) 1016

- [Har03] N. Harries, J.R. Burns, D.A. Barrow, C. Ramshaw  
*A numerical model for segmented flow in a microreactor*  
Int. J. of Heat & Mass Transfer 46 (2003) 3313-3322
- [Ira09] S. Irandoust, S. Ertle, B. Andersson  
*Gas-liquid mass transfer in Taylor flow through a capillary*  
Can. J. of Chem. Eng. 70, 1 (2009) 115-119
- [Iss03] R.I. Issa, M.H.W. Kempf  
*Simulation of slug flow in horizontal and nearly horizontal pipes with the two-fluid model*  
Int. J. of Multiphase Flow 29 (2003) 69-95
- [Kas07] Kashid, M. N., F. Platte, D.W. Agar, S. Turek  
*Computational modelling of slug flow in a capillary microreactor*  
J. Comput. Appl. Math. 203, 2 (2007) 487
- [Kum07] V. Kumar, S.V. Vashist, Y. Hoarau, K.D.P. Nigam  
*Slug flow in curved microreactors: Hydrodynamics study*  
Chemical Engineering Science 62 (2007) 7494-7504
- [Mat05] R. Matsumoto, H.F. Zadeh, P. Ehrhard  
*Quantitative measurement of depth-averaged concentration fields in microchannels by means of a fluorescence intensity method*  
Experiments in Fluids 39 (2005) 722-729
- [Mes09] A. Mescher  
*Zur Charakterisierung der Flüssigkeits-Pfropfenströmung im Mikrokapillarreaktor mit optischen und elektrischen Methoden unter besonderer Berücksichtigung lokaler Stofftransportphänomene*  
Diplomarbeit, TU Dortmund, 2009
- [Nog06] Nogueira, S., M. L. Riethmuler, et al.  
*Flow in the Nose Region and Annular Film around a Taylor Bubble Rising through Vertical Columns of Stagnant and Flowing Newtonian Liquids*  
Chem. Eng. Sci. 61 (2006) 845
- [Oer03] H. Oertel, E. Laurien  
*Numerische Strömungsmechanik*  
2. Auflage, Vieweg Verlag, Wiesbaden, 2003
- [Poh08] R. Pohorecki, K. Kula  
*A simple mechanism of bubble and slug formation in Taylor flow in microchannels*  
Chem. Eng. Res. Des 86 (2008) 997-1001
- [Qia06] D. Qian, A. Lawal  
*Numerical study on gas and liquid slugs for Taylor flow in a T-junction microchannel*  
Chem. Eng. Sci. 61, 23 (2006) 7609-7625

- [Ram76] J.D. Ramshaw, J.A. Trapp  
*Homogeneous two-phase flow with sharp interfaces*  
Journal of Computational Physics 21 (1976) 438-453
- [Str98] V.L. Streeter, E.B. Wylie, K.W. Bedford  
*Fluid Mechanics*  
9. Auflage, McGraw-Hill, 1998
- [Sha08] M. Shacham, N. Brauner, W.R. Ashurst, M. Cutlib  
*Can I trust this Software Package?- An Exercise in Validation of Computational Results*  
Chem. Eng. Edu. 42, 1 (2008) 53-59
- [The04] A. Theodorakakos, G. Bergeles  
*Simulation of sharp gas-liquid interface using VOF method and adaptiv grid local refinement around the interface*  
Int. J. for Numerical Methods in Fluids 45 (2004) 421-439
- [Ubb97] O. Ubbink  
*Numerical prediction of two fluid systems with sharp interfaces*  
Ph.D. Thesis, Imperial College of London, 1997
- [Yu07] Z. Yu, O. Hemminger, L. Fan  
*Experiment and lattice Boltzmann simulation of two-phase gas-liquid flows in microchannels*  
Chem. Eng. Sci. 62 (2007) 7172-7183

## Kapitel 4

### 4 Dielektrische Methode zur berührungslosen Messung im Mikrokanal

#### 4.1 Einleitung

Ein Verfahren zur Überwachung der flüssig-mehrphasigen Pfropfenströmung im Kapillar-Mikroreaktor durch Messung der Permittivität (dielektrische Leitfähigkeit) der Phasen wurde entwickelt [Mes09; Gha10]. Die berührungslose Messmethode bedarf eines Elektrodenpaares am Mikrokanal und einer Signalverarbeitung mittels eines Lock-In Verstärkers. Berührungslose optische Erfassungsmethoden, wie auch faseroptische Messungen mit PMMA Fasern, vorgestellt von *Ji et al.* [Ji06] oder die Aufnahme des Phasenwechsels mit Dioden und Infrarotsensoren [Wol02] weisen ein hohes Potenzial für die Charakterisierung und Kontrolle zweiphasiger Strömungen im Mikrokanal auf.

Es wurden verschiedene Elektrodenkonfigurationen für fünf flüssig-zweiphasige Stoffsysteme (Anhang 6.12) über einen breiten Bereich von Phasendurchsatzverhältnissen und Strömungsgeschwindigkeiten untersucht. Es ergab sich dabei, dass die Messung der Permittivität der Strömung gut geeignet ist, die Phasen in der Kapillare zu unterscheiden und somit Störungen eines gewünschten Strömungszustandes zu identifizieren. Ferner ist eine Sensitivität des Messsignals auf die Strömungsgeschwindigkeit zu beobachten, womit die Methode Entwicklungspotenzial zu einem verhältnismäßig wenig aufwändigen Verfahren zur Überwachung mehrphasiger Strömungen in Mikrokanälen aufweist. Die zunächst beabsichtigte Anwendung des Verfahrens, die Erfassung eines Wandfilmes und bestenfalls auch eine Filmdickenmessung konnte aufgrund der mangelnden Sensibilität der Messung nicht weiter verfolgt werden.

Um einen durchsatzstarken Prozess im KMR zu realisieren, bedarf es der Parallelisierung mehrerer Mikrokanäle, dem Numbering-Up, da eine Maßstabsvergrößerung, ein Scale-Up, prinzipiell nicht in Frage kommt. Um geringe Prozesszustands- und somit Qualitätsabweichungen paralleler Mikrokanäle zueinander zu verwirklichen, ist die Einstellung identischer Strömungsverhältnisse, d.h. Pfropfenlängen ( $l_{\text{Pfropfen}}$ ), Pfropfenabstände ( $a_{\text{Pfropfen}}$ ) und Strömungsgeschwindigkeiten ( $v_{\text{Pfropfen}}$ ), in allen parallelen Kapillaren anzustreben. Aus

wirtschaftlichen Gründen sind insbesondere Konzepte zur parallelen Pfpfenerzeugung, die auf die Vervielfältigung der Pumpenausrüstungen und sonstiger Peripherie verzichten, umzusetzen. Unabhängig von der letztlich umgesetzten Numbering-Up-Strategie, muss eine geeignete Messmethode zur Charakterisierung des Strömungszustandes zur Verfügung stehen, um zeitnahe Regeleingriffe in die Strömungen der parallelen Mikrokapillaren zu ermöglichen.

Von einer Überwachungsmethode wird neben den Forderungen an die Qualität der Messung selbst, berührungslose Durchführbarkeit gefordert, um die empfindliche Pfpfenströmung nicht zu stören. Die hier vorgestellte Methode beruht auf der berührungslosen Messung der Permittivität (dielektrische Leitfähigkeit) der Pfpfenströmung.

### 4.1.1 Messprinzip

Als Messgröße wurde der Verschiebungsstrom in einem elektrischen Wechselfeld, das die Strömung durchflutet, gewählt. Der Verschiebungsstrom ist derjenige Anteil des elektrischen Wechselstromes, der nicht auf einen Leiter für elektrische Ladungen angewiesen ist, sondern vom elektrischen Wechselfeld selbst transportiert wird.

Nach *Maxwell* [Max65] gilt für den elektrischen Wechselstrom:

$$I = \oint_A \left( \sigma_L \cdot \vec{E} + \varepsilon \cdot \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} \right) d\vec{A} \quad 4.1$$

Der elektrische Strom ( $I$ ) durch die geschlossene Berandung ( $A$ ) hängt demnach nicht nur vom elektrischen Feld ( $\vec{E}$ ) und der elektrischen Leitfähigkeit ( $\sigma_L$ ) des von  $A$  begrenzten Raumes ab, sondern auch von dessen Permittivität ( $\varepsilon$ ) und der zeitlichen Änderung des elektrischen Feldes. Die Permittivität kann als dielektrische Leitfähigkeit für den Verschiebungsstrom verstanden werden.

Die Stärke des Verschiebungsstromes hängt von jedem einzelnen Dielektrikum, das vom elektrischen Feld durchflutet wird ab. Der messbare Verschiebungsstrom ist dabei neben der materialspezifischen Permittivität ( $\varepsilon_i$ ) auch von den eingenommenen Volumenanteilen der Dielektrika im elektrischen Feld abhängig.

Der Schnitt durch den Mikrokanal und die Pfpfenströmung stellt die Durchflutung der verschiedenen Dielektrika, also der beteiligten Phasen der Strömung sowie der Umgebung der Strömung (insbesondere der Kanalwand), durch das elektrische Wechselfeld schematisch dar. Da

die verwendeten Messelektroden durch das Kapillarmaterial voneinander elektrisch isoliert sind, kann ausschließlich der Verschiebungsstrom gemessen werden.

Anhand des zeitlichen Verlaufs des Verschiebungsstromes, bzw. der Permittivität im Messbereich, wird zwischen den Phasen, also den Pfropfen unterschieden. *Fracassi da Silva und do Lago* [Fra98] haben die Möglichkeit zur Überwachung der elektrischen Leitfähigkeit nach diesem Prinzip zur Anwendung bei der Kapillarelektrophorese vorgestellt. Die elektrische Leitfähigkeit ( $1/Z$ ) wird, berührungslos über die Impedanz ( $Z$ ) der Strömung bestimmt.

$$Z = \frac{U}{I} = R + i \cdot X \quad 4.2$$

Die Impedanz ( $Z$ ), der Gesamtwiderstand aus realem Wirkwiderstand ( $R$ ) und dem Blindwiderstand ( $X$ ) kann als Quotient der Spannungsdifferenz und der Stromstärke am Messaufbau bestimmt werden.

In der Vergangenheit wurden weitere Entwicklungen chipbasierter, also stark miniaturisierter Messaufbauten vorgestellt [May99; Pum02; Wan02; Zem98]. Die apparative und messtechnische Optimierung des Messverfahrens bei Anwendungen im Bereich der Kapillarelektrophorese haben *Fracassi da Silva und Guzman* [Fra02] sowie *Gas und Zuska* [Gas02] diskutiert.

*Liu et al.* haben eine chipbasierte elektrochemische Methode zur Charakterisierung einer flüssig-mehrphasigen Pfropfenströmung vorgestellt [Liu08]. Dabei können die Pfropfen detektiert, also die Phasen voneinander unterschieden, und bei Verwendung eines zweiten Elektrodenpaares die Pfropfengeschwindigkeit bestimmt werden, indem den Phasen zugegebene Elektrolyten detektiert werden.

### 4.1.2 Ideales und reales Messsignal

Das Ausgangssignal des Lock-In Verstärkers entspricht theoretisch der zeitlichen Änderung bzw. Ableitung der Messgröße (s.o.). Wegen der theoretisch rechteckförmigen Änderung der gemessenen Stoffeigenschaften wäre ein pulsförmiges Ausgangssignal des Lock-In Verstärkers zu erwarten.

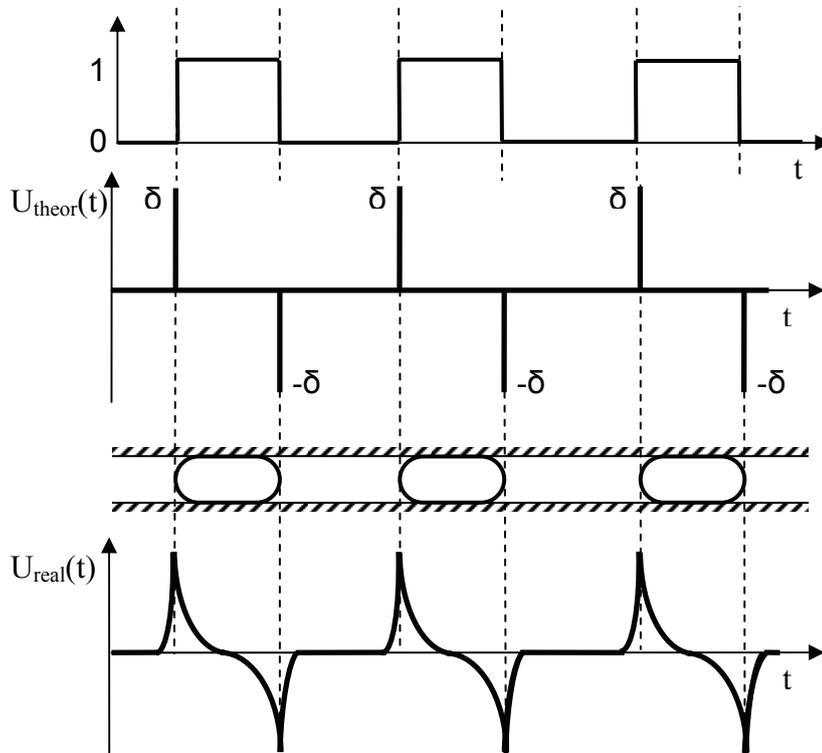


Abbildung 4.1: Zu erwartendes Signal der idealen und realen Messung der Pfropfenströmung

Die tatsächliche Gestalt des gemessenen elektrischen Signals erklärt die Pfropfenform mit ihren runden Stirn- und Rückseiten sowie die örtlich unscharfe Messung selbst.

Am Beispiel des Messaufbaus mit Ringelektroden wird der Einfluss der Pfropfengeometrie und der örtlichen Ausdehnung des zur Messung benutzten elektrischen Feldes deutlich. Die Änderung der Stoffeigenschaften verläuft nicht rechteckförmig zu diskreten Zeitpunkten, sondern tatsächlich zeitkontinuierlich, indem zunächst die Spitze des Pfropfens in den Messbereich eintritt, bevor schließlich der Pfropfen mit seiner größten radialen Ausdehnung ( $r_{\text{Pfropfen}}$ ) erfasst, und keine Änderung der Stoffeigenschaften mehr gemessen wird. Die Ausdehnung des elektrischen Wechselfeldes führt zudem zu einer örtlich unscharfen Messung, indem nicht nur der Querschnitt zwischen den Elektroden, sondern der gesamte vom elektrischen Feld durchflutete Bereich vermessen wird. Um dieser Störung entgegenzuwirken wurden die Messelektroden so weit wie möglich abgeschirmt. Die genannten Einflüsse führen zu der beobachteten Gestalt des erhaltenen elektrischen Messsignals, bei dem der Phasenwechsel kein Signal mit pulsartigem Charakter sondern ein abhängig von den Strömungsbedingungen schnell auf und abklingendes stetiges Messsignal erzeugt (Abbildung 9).

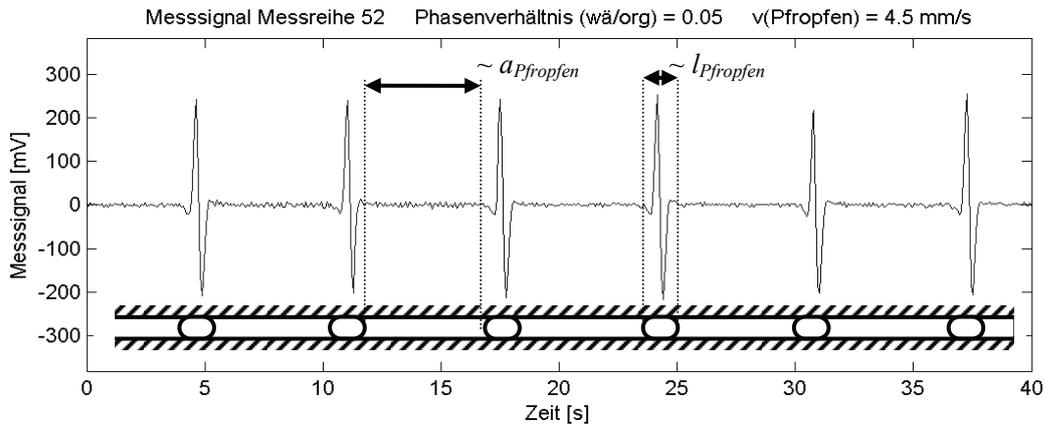


Abbildung 4.2: Auswertung des elektrischen Messsignals (Ringelektroden, Stoffsystem zum Messsignal: Cyclohexan/Wasser)

## 4.2 Versuchsaufbau

Es wurden für fünf Stoffsysteme (Jeweils Wasser und n-Butylformiat, Ethylacetat, n-Butylacetat, Petroleum und Cyclohexan) Messungen bei Strömungsgeschwindigkeiten ( $v_{\text{Pfropfen}}$ ) im Bereich von ca. 1,1 mm/s bis 4,5 mm/s (entsprechend einem Kapillargesamtvolumenstrom ( $\dot{V}_{\text{ges}}$ ) von 3 – 12 ml/h) und bei Phasendurchsatzverhältnissen ( $V_{\text{wo}}$ ) von 0,05 bis 4 durchgeführt (relative Permittivitäten, siehe Tabelle 4.1).

Tabelle 4.1: Relative Permittivitäten der verwendeten Substanzen

	CAS-Nr.	$\epsilon_r$ (20°C)
Wasser	7732-18-5	80,4
n-Butylacetat	123-86-4	5,1
n-Butylformiat	592-84-7	6,2
Ethylacetat	141-78-6	6,05
Cyclohexan	110-82-7	2,02
Petroleum	8008-20-6	ca. 2,1
Luft	-	1

Zum Aufbau des KMR wurden PTFE-Kapillaren mit 1 mm Innendurchmesser benutzt. Die Bohrungen des Y-Stücks, ebenfalls aus PTFE gefertigt, wurden mit 120° zueinander angeordnet. Zur Erzeugung der Pfropfenströmung wurden Spritzenpumpen<sup>1</sup> verwendet.

Zur Messwertverarbeitung wurde ein Lock-In Verstärker<sup>2</sup> benutzt, um das Messsignal aus überlagertem Signalrauschen hervorzuheben. Eine sinusförmige Spannung wurde auf die eine Elektrode gegeben und eine sinusförmige Spannung ist als Ausgangssignal zu erwarten. Bei einer angelegten Effektivspannung im unteren Voltbereich, liegt die Ausgangsspannung im mVoltbereich. Um das Messsignal gegenüber störenden Potentialen zu erhalten, sind phasenselektive Messungen mit Hilfe eines Lock-In Verstärkers durchgeführt worden. Dazu wurde eine Zeitkonstante von 100-300 ms verwendet. Daher wird aus einem Wechselspannungssignal ein Gleichspannungssignal erhalten, dessen Größe proportional zu der angelegten Spannung ist. Die Änderung des Dielektrikums hat dann eine Änderung des Gleichspannungssignals zur Folge. Als Ausgangssignal des Lock-In Verstärker wurde die zeitliche Änderung des Messsignals erhalten.

Stellt man eine zeitgleiche optische Erfassung der Pfropfenströmung einer elektrischen Messung gegenüber, so ist der zeitlich gekoppelte Verlauf der beiden Signale zu erkennen.

---

<sup>1</sup> NEMESYS Starter und Double

<sup>2</sup> Stanford Research Systems SR830 DSP  
(technische Daten Anhang 6.10)

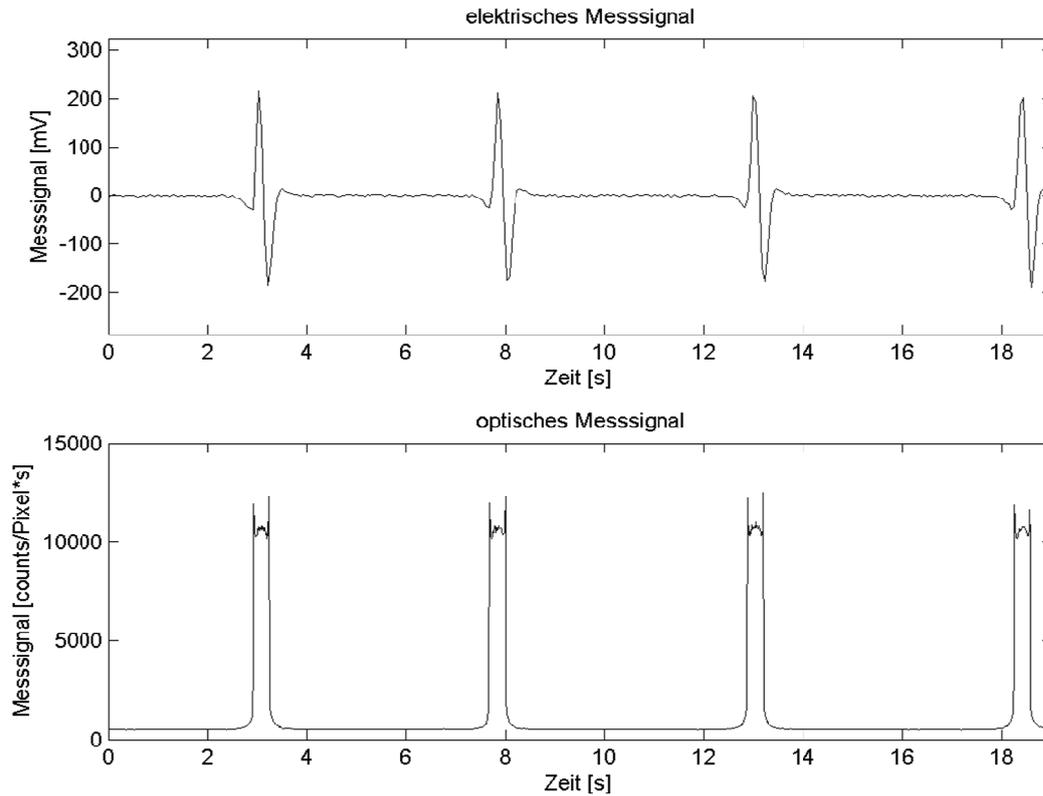


Abbildung 4.3: Vergleich des elektrischen Signals mit einem Optischen (Stoffsystem : Petroleum/Wasser,  $v_{Pffropfen} = 4,5 \text{ mm/s}$ ,  $V_{wo} = 0,05$ )

Bei der optischen Erfassung wurde nach Markierung der wässrigen Phase mit Fluorescein und entsprechender Anregung des Farbstoffes die Fluoreszenzintensität der Pffropfenströmung gemessen.

Zur Messwertaufnahme wurden ein Durchlichtmikroskop mit Auflichtfluoreszenzsystem<sup>1</sup> sowie eine CCD-Kamera<sup>2</sup>. Erwartungsgemäß verläuft das optische Messsignal rechteckartig während das elektrische Messsignal pulsartigen Charakter aufweist.

Die Pffropfenströmung wurde mit zwei verschiedenen Platzierungen der Elektroden untersucht. Es wurden einerseits Stabelektroden in die Wand der Kapillare eingesetzt und andererseits Ringelektroden auf die Kapillarwand aufgesetzt (Abbildung 4.4 und Abbildung 4.5). Als Stabelektroden wurden Injektionsnadeln aus Stahl, ähnlich zum Messaufbau von *Liu et al.* [Liu08] benutzt.

<sup>1</sup> Olympus IX-71 und IX2 RFAC

<sup>2</sup> Andor Technology Luca  
(technische Daten Anhang 6.10)

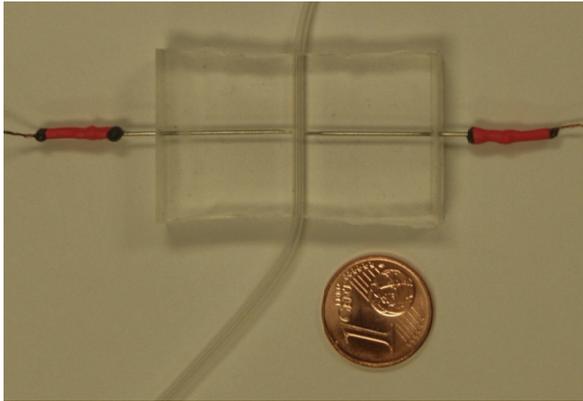


Abbildung 4.4: Chip zur elektrischen Charakterisierung der Pfropfenströmung mit eingegossenen Nadelelektroden

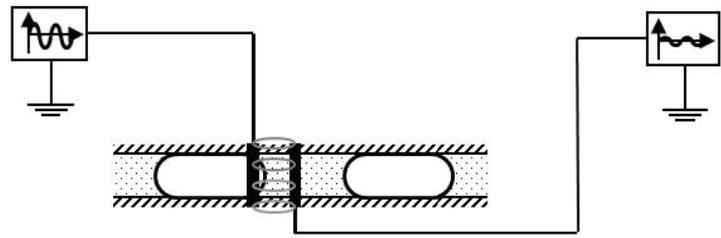


Abbildung 4.5: Anordnung der ringförmigen Messelektroden und Störungen der Messung durch die Gestalt der Pfropfen und des elektrischen Feldes

Zur Stabilisierung wurde die Kapillare mit den Messelektroden in einen PDMS-Chip (Polydimethyldisiloxan) eingegossen. Die Anbringung von Ringelektroden an die Kapillare stellt eine besonders einfache Möglichkeit zur Messung dar. Bereits Fracassi da Silva und do Lago haben Ringelektroden für ihre Messungen an Elektrophoresekapillaren benutzt [Fra98].

Zur Messung der Impedanz der Pfropfenströmung in der PTFE-Kapillare mit Ringelektroden wurden zwei Kupferdrähte mit ca. 100  $\mu\text{m}$  Durchmesser und in 1 mm Abstand von einander um die Kapillare gelegt. Die Messungen mit den Ringelektroden lieferten deutlich klarere Signale mit höheren Signal-Rausch-Verhältnissen als die Messungen mit den Stabelektroden.

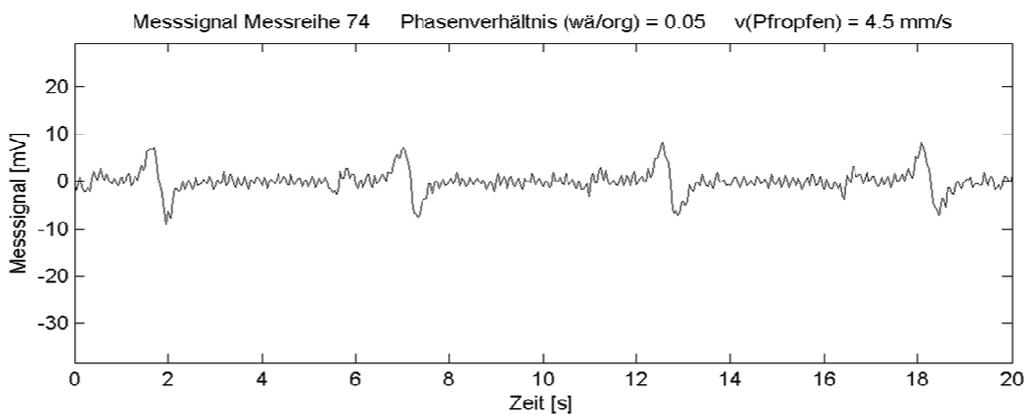


Abbildung 4.6: Messung mit den Stabelektroden (Stoffsystem: Ethylacetat/Wasser)

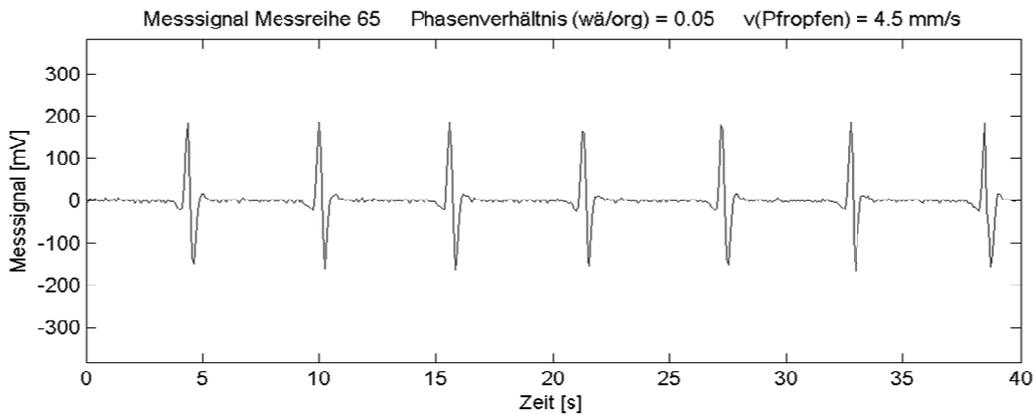


Abbildung 4.7: Messung mit den Ringelektroden (Stoffsystem: Ethylacetat/Wasser)

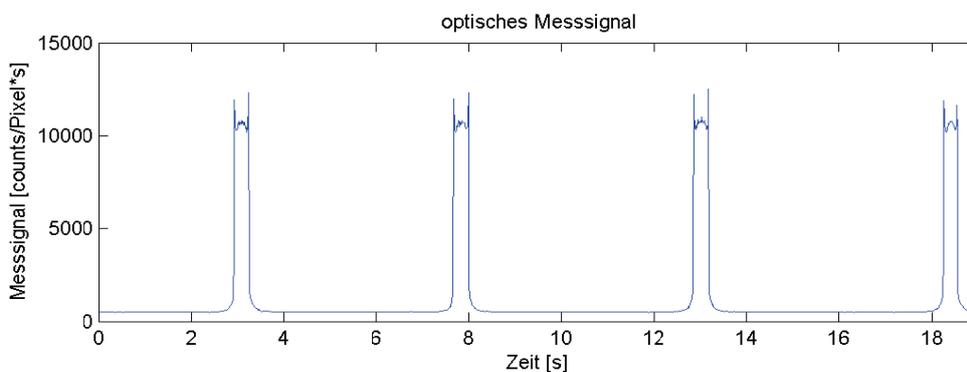


Abbildung 4.8: Signal aus den optischen Messungen aus Kapitel 2 (Stoffsystem: Petroleum/Wasser)

Zur Erfassung und zur Aufzeichnung des Ausgangssignals des Lock-In Verstärkers wurde ein digitales Speicheroszilloskop<sup>1</sup> benutzt.

## 4.3 Ergebnisse

### 4.3.1 Phasenverhältnis in Abhängigkeit der Propfengeschwindigkeit

Die Phasen sind anhand des Messsignals gut voneinander zu unterscheiden. Bei Änderung der Phase zwischen den Elektroden treten die erwarteten Pulssignale auf. Bei der gewählten Konfiguration des Lock-In Verstärkers entspricht ein positiver Puls dem Übergang der

<sup>1</sup> Voltcraft DSO-2250 USB  
(technische Daten Anhang 6.10)

organischen zur wässrigen Phase, ein Negativer dem Übergang von der wässrigen zur organischen Phase. Anhand des elektrischen Messsignals können also bei Kenntnis der Strömungsgeschwindigkeit ( $v_{P\text{pfropfen}}$ ) die Längen und Abstände der Pfpfen direkt bestimmt werden.

Die Gestalt des elektrischen Messsignals, besonders die Abstände der Pulsspitzen voneinander, ist für verschiedene Phasendurchsatzverhältnisse ( $V_{wo}$ ) charakteristisch. Zur Erklärung der Gestalt des gemessenen elektrischen Signals dient die Pfpfenform, mit ihren runden Stirn- und Rückseiten sowie die örtlich unscharfe Messung selbst.

Am Beispiel der Messung mit den Stabelektroden wird der Einfluss der Pfpfengeometrie und der örtlichen Ausdehnung des Messfeldes deutlich. Wegen der Änderung der gemessenen Stoffeigenschaften, die theoretisch zeitdiskret geschieht, hat das Messsignal der idealen Messung Pulscharakter. Die Änderung der Stoffeigenschaften verläuft tatsächlich jedoch zeitkontinuierlich, indem zunächst die Spitze des Pfpfens in den Messbereich eintritt, bevor schließlich der Pfpfen mit seiner größten radialen Ausdehnung ( $r_{P\text{pfropfen}}$ ) erfasst, und keine Änderung der Stoffeigenschaften mehr gemessen wird. Die örtliche Ausdehnung des elektrischen Wechselfeldes führt zu einer unscharfen Messung, indem nicht nur der Querschnitt zwischen den Elektroden, sondern der gesamte vom elektrischen Feld durchflutete Bereich vermessen wird. Um diesem Fehlereinfluss entgegenzuwirken wurden die Messelektroden so weit wie möglich abgeschirmt.

Es werden drüber hinaus verschiedene Höhen der Pulse für verschiedene Strömungsgeschwindigkeiten ( $v_{P\text{pfropfen}}$ ) beobachtet. Als Grund für die unterschiedlichen Pulshöhen ist die schnellere Änderung der Phasen im Messbereich zwischen den Elektroden bei höheren Strömungsgeschwindigkeiten verantwortlich zu machen. Über diesen Zusammenhang wäre auch ohne ein zweites Elektrodenpaar eine Bestimmung der Strömungsgeschwindigkeit zugänglich. Einen qualitativen Überblick über die Abhängigkeit des Messsignals von den Strömungsbedingungen gibt Abbildung 4.9.

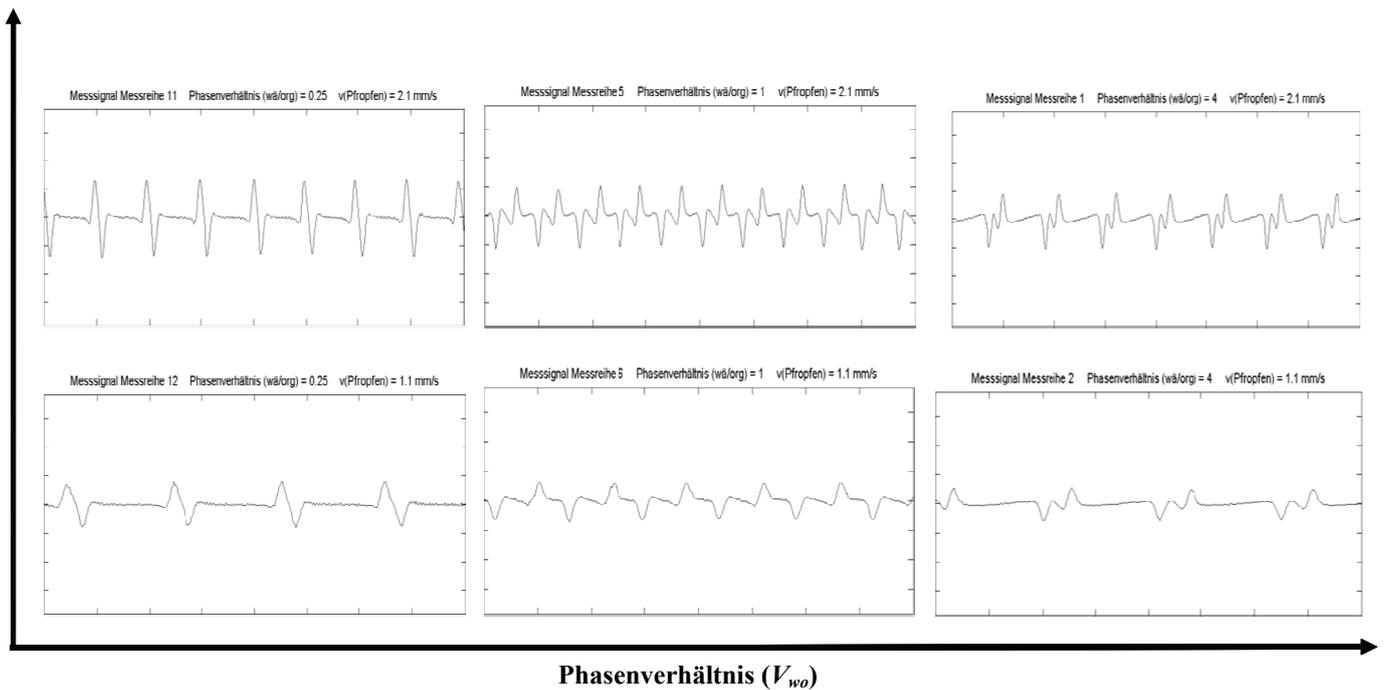


Abbildung 4.9: Elektrische Charakterisierung der Pfropfenströmung bei verschiedenen Pfropfengeschwindigkeiten und Volumenstromverhältnissen (Ringelektroden, Stoffsystem: Wasser/Petroleum).

Mithilfe der elektrischen Strömungscharakterisierung können unregelmäßige Strömungszustände identifiziert werden. Abbildung 4.10 zeigt das elektrische Messsignal einer unregelmäßigen Pfropfenströmung.

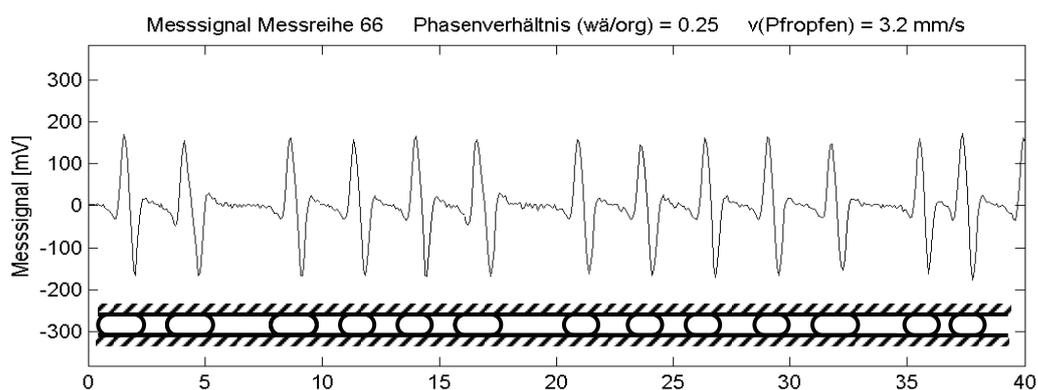


Abbildung 4.10: Detektion unregelmäßiger Pfropfenlängen- und Pfropfenabstandverteilungen (Ringelektroden, Stoffsystem n-Butylformiat/Wasser)

Die Strömungsbildung im Y-Stück wurde hierbei manuell gestört. Die sich ergebenden sichtbaren Unregelmäßigkeiten in den Pfropfenlängen- und Pfropfenabstandsverteilungen werden auch mit der elektrischen Messmethode erkannt.

Neben unregelmäßigen Pfropfenströmungen können auch Störungen durch Gasblasen detektiert werden. Abbildung 4.11 zeigt das elektrische Messsignal der Pfropfenströmung und das Signal einer zwischen zwei Pfropfen manuell in die Strömung injizierten Luftblase.

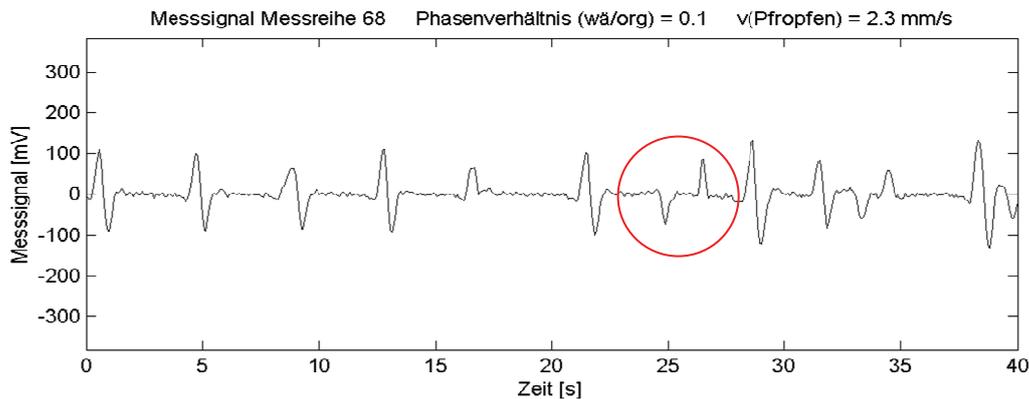


Abbildung 4.11: Detektion von Gasblasen und Strömungsgeschwindigkeitsschwankungen (Ringelektroden, Stoffsystem Ethylacetat/Wasser)

Die Luftblase, die sich in der organischen Phase befindet ist besonders gut zu erkennen, da neben der unterschiedlichen Höhe der Pulse auch deren Vorzeichen nicht dem erwarteten Messverlauf für einen Wechsel von organischer zu wässriger Phase entspricht. Während eigentlich ein positiver Puls, der hier den Wechsel von kleinerer zu größerer Permittivität zwischen den Elektroden anzeigt, erwartet würde, wird ein negativer Puls, der hier dem Wechsel zu kleinerer Permittivität entspricht beobachtet.

Die Unterscheidung verschiedener organischer Medien ist nicht mit ausreichender Sicherheit gelungen. Als Grund für die relativ geringen Unterschiede werden die im Vergleich zu Wasser relativ eng beieinander liegenden Permittivitäten (Anhang 6.12) der organischen Medien [Hip95] angesehen.

## 4.4 Zusammenfassung

Die untersuchte Messmethode, insbesondere unter Verwendung der Ringelektroden, ist dazu geeignet die Pfropfenströmung in Mikrokapillaren berührungslos und mit hohem Signal-Rausch-Verhältnis zu überwachen und somit ein geeignetes Signal zur Regelung der Strömung zu erzeugen. Dabei können verschiedene Strömungszustände voneinander unterschieden werden, da sowohl das Phasendurchsatzverhältnis als auch die Strömungsgeschwindigkeit einen signifikanten Einfluss auf das Messsignal haben. Auf seinem derzeitigen Entwicklungsstand ist das Messverfahren dazu geeignet die Abscheideleistung einer Phasentrennung zwischen organischer und wässriger Phase durch Detektion nicht abgeschiedener Phase am Ausgang des Phasenscheiders, sicher zu überwachen. Bei den durchgeführten Messungen ist eine Empfindlichkeit des Messaufbaus auf die Umgebung beobachtet worden. Das zusätzliche Einbringen eines Dielektrikums in den Messbereich führt zu einer Störung der Messung. Der Messaufbau wurde daher für alle Messreihen unverändert belassen, so dass Einflüsse durch störende Dielektrika zumindest nicht nur einzelne Messreihen beeinflussen. Der gesamte Aufbau wurde auf einem metallischen Experimentiertisch platziert um die permanenten dielektrischen Einflüsse gering zu halten.

Am Beispiel einer detektierten Gasblase, (Abbildung 4.11) ist das Einleiten von Abschaltmaßnahmen für den KMR, bei Verdampfung einer der Phasen denkbar.

Messungen der Strömungsgeschwindigkeit können, in jedem Fall unter Verwendung eines zweiten Elektrodenpaars, höchstwahrscheinlich jedoch auch durch ein einziges Elektrodenpaar, nachdem der Einfluss der Pfropfengeschwindigkeit auf das Messsignal quantitativ aufgeklärt ist, durchgeführt werden. Da die Messmethode eine durchaus große Sensitivität auf die Pfropfengeschwindigkeit zeigt, ist nach näherer Untersuchung des Einflusses der Strömungsgeschwindigkeit auf das erhaltene Messsignal eines Elektrodenpaares eine Methode zur umfassenden Überwachung des Strömungszustands zu erwarten. Eine Integration des Messverfahrens wäre in automatisierten Mikroreaktionssystemen denkbar, wie zB das AuM $\mu$ Res-System von *Löbbecke et al.* [Loe04] für flüssig-flüssig Reaktionen.

Zur wirtschaftlichen Anwendung des Messverfahrens, gilt es jedoch der realisierten Anzahl von parallelen Mikrokapillaren möglichst ein einziges Gerät zur Signalverarbeitung, vorzugsweise in einem digitalen Lock-In Verstärker mit entsprechender hoher Anzahl unabhängiger Messkanäle, gegenüberzustellen.

## 4.5 Literatur

- [Fra02] J.A. Fracassi da Silva, N. Guzman, et al.  
*Contactless conductivity detection for capillary electrophoresis. Hardware improvements and optimization of the input-signal amplitude and frequency*  
Journal of Chromatography A 942 (2002) 249–258
- [Fra98] J.A. Fracassi da Silva, C. L. do Lago  
*An Oscillometric Detector for Capillary Electrophoresis*  
Anal. Chem. 70 (1998) 4339-4343
- [Gas02] B. Gas, J. Zuska, et al.  
*Optimization of the high-frequency contactless conductivity detector for capillary electrophoresis*  
Electrophoresis 23 (2002) 3520-3527
- [Gha10] A. Ghaini, A. Mescher, J. Franzke, D.W. Agar  
*Berührungslose Überwachung mehrphasiger Mikrokapillarströmungen anhand ihrer dielektrischen Eigenschaften*  
Chemie Ingenieur Technik, 82, 4 (2010) 545 - 552
- [Ji06] A. Ji, H. Wiggers, P. Walzel  
Charakterisierung der Tropfenverteilung und geschwindigkeit von Dispersionen mit Fasersensoren  
Chemie Ingenieur Technik 78, 10 (2006) 1540 - 1543
- [Liu08] Liu, S., Y. Gu, et al.  
*The electrochemical detection of droplets in microfluidic devices*  
Lab Chip 8 (2008) 1937–1942
- [Loe04] S. Löbbecke et al.  
*Automatisierung in der Mikroreaktionstechnik: Das AuM $\mu$ Res-System*  
Chemie Ingenieur Technik 76, 5 (2004) 637 - 640
- [Mes09] A. Mescher  
*Zur Charakterisierung der Flüssigkeits-Pfropfenströmung im Mikrokapillarreaktor mit optischen und elektrischen Methoden unter besonderer Berücksichtigung lokaler Stofftransportphänomene*  
Diplomarbeit, TU Dortmund, 2009
- [Max65] J.C. Maxwell  
*A Dynamical Theory of the Electromagnetic Field*  
Royal Society Transactions 155 (1865) 459–512
- [May99] Mayrhofer, K., A. J. Zemmann, et al.  
*Capillary Electrophoresis and Contactless Conductivity Detection of Ions in Narrow Inner Diameter Capillaries*  
Anal. Chem. 71 (1999) 3828-3833

- [Pum02] Pumera, M., J. Wang, et al.  
*Contactless Conductivity Detector for Microchip Capillary Electrophoresis*  
Anal. Chem. 74 (2002) 1968-1971
- [Hip95] A.R. von Hippel  
*Dielectric materials and applications*  
Artech House, Boston 1995 (Originalveröffentlichung: MIT Press, Cambridge, 1954)
- [Wan02] Wang, J., M. Pumera, et al.  
*A chip-based capillary electrophoresis-contactless conductivity microsystem for fast measurements of low-explosive ionic components*  
Analyst 127 (2002) 719–723
- [Wol02] B.M.A. Wolffenbuttel, T.A. Nijhuis, A. Stankiewicz, J.A. Moulijn  
*Novel method for non-intrusive measurement of velocity and slug length in two- and three- phase slug flow in capillaries*  
Measurement Science and Technology 13, (2002) 1540-1544
- [Zem98] A.J. Zemmann, E. Schnell, et al.  
*Contactless Conductivity Detection for Capillary Electrophoresis*  
Anal. Chem. 70 (1998) 563-567

## **Kapitel 5**

### **5 Abschliessende Anmerkungen zu den angewendeten Verfahren**

Im folgenden Abschnitt wird ein Ausblick auf mögliche zukünftige Schwerpunkte der Forschung zur Pfropfenströmung im Mikrokapillarreaktor gegeben und es sollen Ansätze zum Ausbau der durchgeführten Messmethoden und Simulationsmethoden hin zu genaueren und umfassenderen Ergebnissen aufgezeigt werden. Die folgende Diskussion ist in den entsprechenden Schwerpunkten der jeweilig angewendeten Methoden gegliedert, wobei das Hauptaugenmerk auf die Genauigkeit der durchgeführten Messungen und die Beobachtung besonderer Phänomene liegt. Zusammenfassungen der Ergebnisse sind in den vorangegangenen Kapiteln zu finden (Optische Messung Kapitel 2.4, Simulation Kapitel 3.2.6, Dielektrische Messung Kapitel 4.4)

#### **5.1 Zum optischen Verfahren**

Die Untersuchungsergebnisse haben gezeigt, dass die interne Zirkulation in der Pfropfenströmung nicht grundsätzlich auftritt, sondern die Eigenschaften des eingesetzten Stoffsystems den Grad der Zirkulation in den Pfropfen beeinflussen, wohingegen in der wandbenetzenden Phase immer vollständige Zirkulation beobachtet wurde. Dadurch eröffnet sich die Möglichkeit anhand entsprechender Kapillarmaterialien die Vermischungseigenschaften in der Pfropfenströmung gezielt zu steuern. Denkbar ist die Umsetzung eines Verfahrensrezeptes in einem kontinuierlichen Mikroverfahren bei dem die Mischauflage durch die Wandmaterialien gesteuert wird.

##### **5.1.1 Genauigkeit der Messungen**

In der folgenden Diskussion der Messergebnisse sollen externe Einflüsse an den Messaufbauten, die zu Messungenauigkeiten geführt haben können, und die getroffenen Vorkehrungen um die Messungen so genau und reproduzierbar wie möglich zu gestalten, diskutiert werden. Die Diskussion ist den Hauptmessverfahren folgend in die Diskussion der optischen und der elektrischen Messungen unterteilt.

Allgemein ist anzumerken, dass die erzeugten Pfropfenströmungen ihrerseits einer Zustandsschwankung unterliegen, die auf die externen Einflüsse der verwendeten Pumpenausstattung zurückzuführen sind. Es wurden sowohl Mikrozahnringspumpen als auch Spritzenpumpen dazu verwendet, um die Pfropfenströmung zu erzeugen. Insbesondere bei den Mikrozahnringspumpen wurde, obwohl die Pumpen einzeln zur Präzisionsdosierung geeignet sind, eine starke Pulsation der Strömung, abhängig vom Volumendurchsatz, mit begleitenden unregelmäßigen Pfropfenlängen und Abständen, beobachtet. Die Spritzenpumpen ließen gegenüber den Mikrozahnringspumpen eine sehr gleichmäßige Strömung zu. Dennoch konnten kleine Pulsationen, beispielsweise durch eingeschlossene kleine Gasvolumen, im Y-Stück oder in einer Kupplung, nicht ausgeschlossen werden. Solche Effekte wurden jedoch zu keiner Zeit beobachtet. Dennoch können die Auswertungen, die von einer gleichmäßigen Strömungsgeschwindigkeit ausgehen, von diesen Störungen betroffen sein. Eine weitere Störquelle für die Strömungsgeschwindigkeit stellt die Fertigungstoleranz des Innendurchmessers der Kapillaren dar. Bei der PTFE-Kapillare kann die tolerierte Abweichung des Durchmessers zu 20 % und somit die Schwankung der Strömungsgeschwindigkeit zu maximal 36 % abgeschätzt werden. Wegen ihrer Einzelanfertigung kann die Abweichung in der Glaskapillare nicht näher beziffert werden.

### **5.1.2 Der Effekt von Verunreinigungen auf die interne Zirkulation**

Es wurde beobachtet, dass sich durch hinzufügen verhältnismäßig geringer Verunreinigungen das Verhalten bezüglich der internen Zirkulation der Pfropfen stark verändert (Zur Änderung der Gemischeigenschaften bzgl. Oberflächenspannung und Viskosität siehe Anhang 6.12). Es wurde beobachtet, dass durch Verunreinigung der wässrigen Phase mit Ethanol ( $w = 0,029$ ) in der PTFE-Kapillare die Größe des durch interne Zirkulation durchmischten Bereiches drastisch zunimmt und sich annähernd über den gesamten Pfropfen erstreckt. Nach der Verunreinigung der wässrigen Phase mit Saccharose ( $w = 0,073$ ) konnte in der PTFE-Kapillare keine interne Zirkulation mehr beobachtet werden. Anhand eines mitzirkulierenden fluoreszierenden Feststoffes in der wässrigen Phase konnte in der Glaskapillare die vollständige Durchmischung der wandbenetzenden Phase durch die interne Zirkulation beobachtet werden (Abbildung 2.34).

Diese Untersuchungen zeigen, dass unter Zugabe bestimmter Stoffe, die Hydrodynamik innerhalb der Propfen kontrolliert und reproduzierbar beeinflusst werden kann.

Bei den optischen Messungen können neben den Störeinflüssen durch die Strömung im Mikrokapillarreaktor selbst auch optische Effekte und der Messfehler der verwendeten Mikroskopkameras die Ergebnisse beeinflussen. Der Fehler der Mikroskopkamera, die zur Messung der Intensitätsprofile und somit zur Charakterisierung des Wandfilmes und seiner Eigenschaften eingesetzt wurde, ist vor Versuchsbeginn durch Referenzmessungen abgeschätzt worden. Dabei wurde die Glaskapillare von einer Fluoresceinlösung durchströmt und das radiale Intensitätsprofil wiederholt gemessen. Diese Messreihe wurde zwischen den Experimenten zum Wandfilm einige Male wiederholt. Bei der Auswertung der erhaltenen Datensätze der Probemessungen wurden die helleren Bereiche der gemessenen Intensitätsprofile (fluoreszierende Strömung) vom dunkleren Hintergrund unterschieden und ihre Breite bestimmt. Es zeigen sich relativ hohe Genauigkeiten und Reproduzierbarkeiten der Messungen.

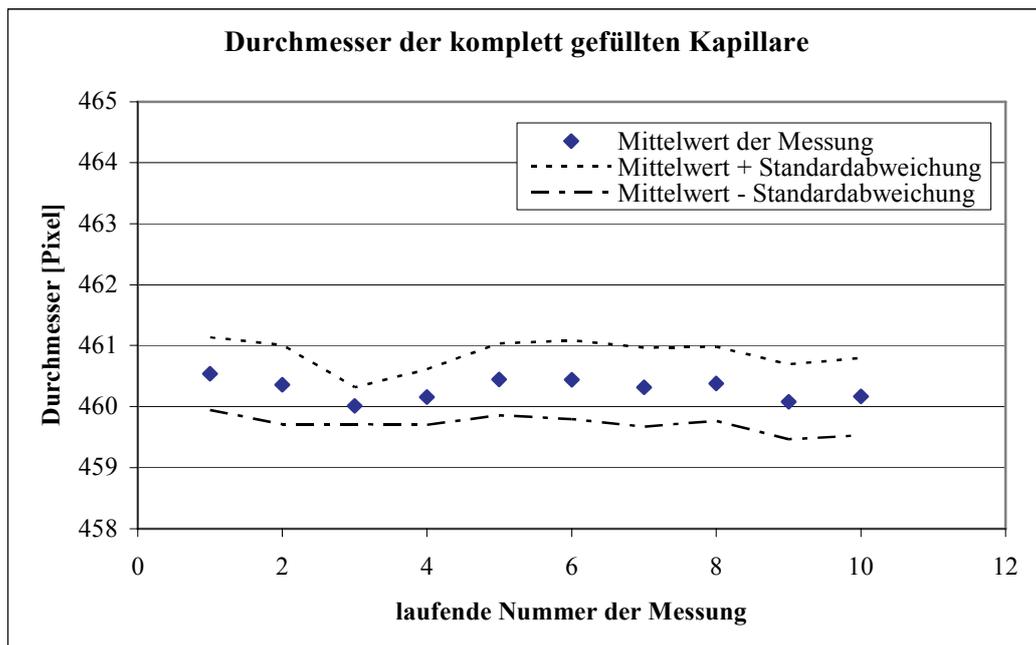


Abbildung 5.1: Messfehler der Mikroskopkamera Andor Technology™ Luca

Bei einem absoluten Fehler von einem Pixel, ergibt sich bei der Beobachtung des gesamten Kapillardurchmessers mit höchstmöglicher Vergrößerung ein absoluter Fehler von ca. 1,5  $\mu\text{m}$ . Um den Fehler durch die eingesetzten Medien zu minimieren, wurde der pH-Wert der Fluoresceinlösung auf pH 8 gepuffert. Die spezifische Fluoreszenz der wandbenetzenden

Phase bei den Messungen in der Glaskapillare, kann daher als verhältnismäßig gut reproduzierbar betrachtet werden. Bei den Messungen mit organischen Medien als wandbenetzender Phase in der PTFE-Kapillare ist zwar keine Pufferung des pH-Wertes notwendig, dennoch ist wegen der verschiedenen Lösungsmittel (organische Medien) mit einer Abweichung der spezifischen Fluoreszenzintensitäten der fluorophoren Phasen zu rechnen. In der Glaskapillare wird das Erreichen eines gemeinsamen Maximums der Messwerte zur Wandfilmdicke beobachtet (Abbildung 2.20), wohingegen in der PTFE-Kapillare, offenbar kein gemeinsames Maximum erreicht wird (Abbildung 2.21). Neben den unterschiedlichen wandbenetzenden Phasen in der PTFE-Kapillare, die die Strömungsbildung beeinflussen, kann hier auch der Einfluss der unterschiedlichen Lösungsmittel für den Farbstoff (9,10-Diphenylanthracen) auf die Messung der Fluoreszenzintensität nicht ausgeschlossen werden. In der Glaskapillare hingegen wird bei gleich bleibenden hydrodynamischen Eigenschaften des Wandfilmes, und darüber hinaus auch bei gleich bleibender Qualität der fluorophoren Phase gemessen.

Die, entgegen der ursprünglichen Erwartung gefundene, Form der internen Zirkulation der Pfropfen, die nur im vorderen Pfropfenteil beobachtet wird, kann durch einen theoretisch ungleichmäßig dicken Wandfilm, der sich zum Pfropfenende hin vergrößert, erklärt werden. Der ungleichmäßig dicke Wandfilm konnte jedoch nicht visualisiert bzw. gemessen werden. Unter der Annahme die Schwankung der Wandfilmdicke nicht messen zu können, da sie im Bereich des Messfehlers der Mikroskopkamera liegt, wurde die grundsätzliche Plausibilität der Auswirkung eines ungleichmäßig dicken Wandfilmes auf die Form der internen Zirkulation anhand einer Strömungssimulation gezeigt.

Die bei der Messung der Vermischungseigenschaften der Pfropfen festgestellte Veränderung der Messwerte mit zunehmender Verweilzeit im Reaktor wird mit der Extraktion des Quenchers (Essigsäure) erklärt. Dass sich bereits geringfügige Verunreinigungen der Pfropfenströmung merklich auf deren Eigenschaften auswirken können, wurde durch gezielte Zugabe von Additiven gezeigt (Kapitel 5.1.2), jedoch quantitativ nicht näher untersucht.

Der verwendete Messaufbau zur Visualisierung der Propfenströmung (Abbildung 2.7) birgt einen Fehler durch ungleichmäßige Beleuchtung mit dem Anregungslicht. Neben dem Beleuchtungsfehler durch die ungleichverteilte Intensität der Anregungslichtquelle, der aus der fehlerbehafteten Justierung der Lichtquelle im Strahlengang des Mikroskops herrührt, führen die Positionierung der Kapillare und der verwendeten extern fixierten Mikroskopkamera zu einem Fehlereinfluss auf die Messung.

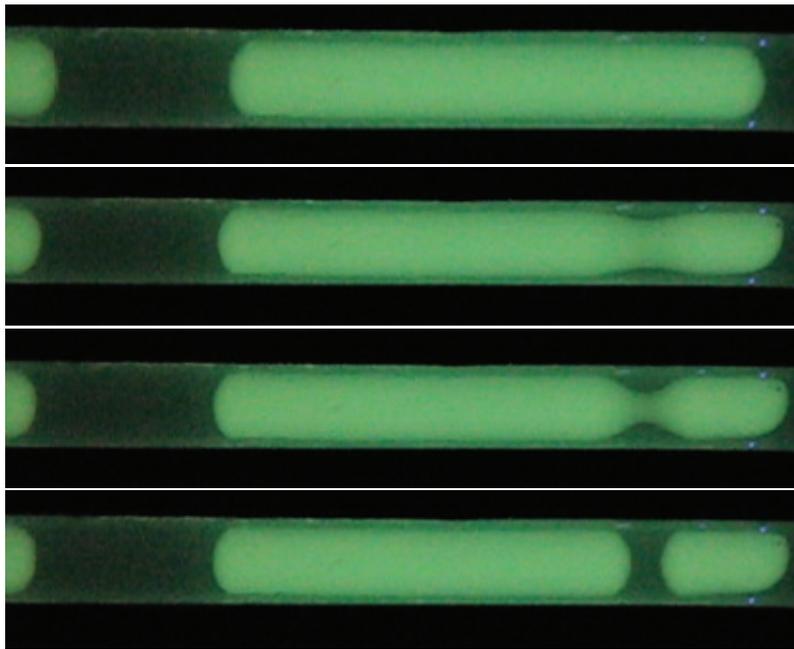
Die durchgeführten Berechnungen zum Konzentrationsprofil der Pfropfen wurden daher für jedes Pixel der auszuwertenden Bilder separat durchgeführt, um den Einfluss unterschiedlicher Beleuchtungsverhältnisse weitestgehend auszugleichen.

Aus der Auswertung jedes einzelnen Pixels rührt eine mögliche Fehlerquelle für die berechneten Konzentrationsprofile aus verwackelten Aufnahmen her. Wird bei der Berechnung der lokalen Konzentration durch Verwackelung des auszuwertenden Bildes ein benachbarter aber falscher Referenzbildpunkt zugrundegelegt ist das Auswertungsergebnis verfälscht. Um eine Verwackelung weitestgehend auszuschließen wurde die Kapillare im Messaufbau vor Aufnahme der Versuche fest verspannt.

Bei allen fluoreszenzmikroskopischen Verfahren birgt die zylindrische Geometrie der Kapillaren Fehlereinflüsse auf die Messungen, da das Anregungslicht nicht gleichmäßig in den fluorophoren Lösungen wirkt. Den von der Lichtquelle weiter entfernten Schichten steht nur noch der transmittierte Anteil der ursprünglichen Anregungsintensität zur Verfügung. Um dennoch eine gleichmäßige Anregung zu erhalten wurde die höchstmögliche Anregungsintensität eingestellt, so dass möglichst viele Fluorophore maximal angeregt werden können. Die Intensität der emittierten Fluoreszenz ist analog zur Absorbierenden auch von der emittierenden Schichtdicke abhängig. Die zu erwartende lokale Fluoreszenzintensität in den Kapillaren unter der Annahme gleichverteilter Absorption des Anregungslichtes ergibt sich aus der Ringspaltgeometrie in der die fluorophore Lösung strömt.

### **5.1.3 Pfropfenzerfall und Pfropfenkoaleszenz**

Bei ruckartigem An- oder Abstellen der Pfropfenströmung mit großen Geschwindigkeitsdifferenzen treten Pfropfenzerfall und Pfropfenkoaleszenz auf. Auch bei beinahe stehenden Propfen konnte eine Propfendurchbiegung, in einigen Fällen bis zum Durchriss beobachtet werden (Abbildung 5.3). Die Beobachtungen weisen darauf hin dass die Strömungsgeschwindigkeit und das daraus folgende Kräftegleichgewicht einen stabilisierenden Faktor bezüglich der Propfenform darstellt.



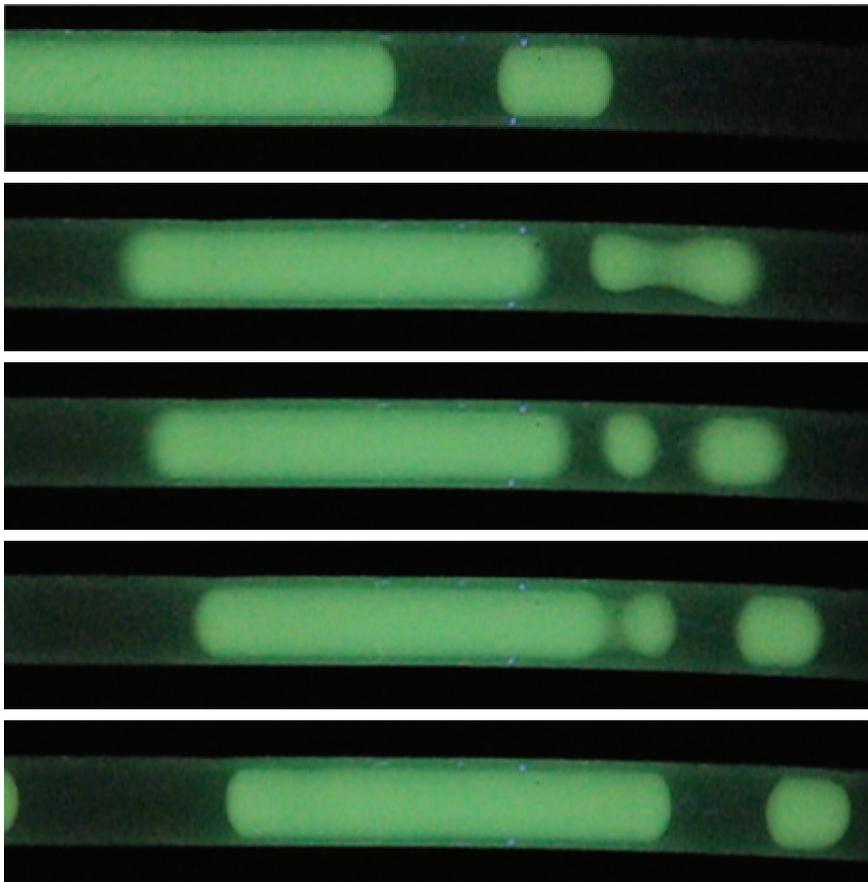
Strömung angehalten.  
Bild 1:  $t = 0.00$  s

Bild 7:  $t = 1.00$  s

Bild 8:  $t = 2.00$  s

Bild 9:  $t = 2.03$  s

Abbildung 5.2: Pfropfenzerfall bei ruckartigem Anhalten der Strömung (Bildserie, PTFE-Kapillare, Stoffsystem: Petroleum/Wasser)



Strömung gestartet.  
 $t = 0.00$  s

$t = 0,23$  s

$t = 0,27$  s

$t = 0,40$  s

$t = 1,60$  s

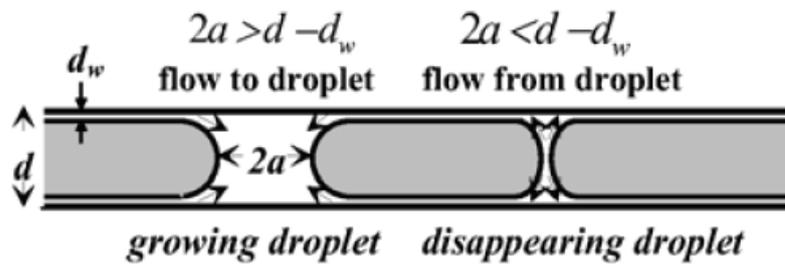


Abbildung 5.3: Pfropfenzerfall und Koaleszenz bei ruckartiger Aufnahme der Strömung (Bildserie, PTFE-Kapillare, Stoffsystem: Petroleum/Wasser) und von Tanaka illustrierte Propfenverschiebung der eingeschlossenen Phase [Tan01]

Diese Beobachtungen decken sich mit den Untersuchungen von *H. Tanaka* [Tan01]<sup>1</sup>. Sind die Propfen beinahe stehend, so erfolgt eine sichtbare Destabilisierung der Grenzfläche und eine darauf folgende Volumenumverteilung (Abbildung 5.3). Zur Aufklärung dieser Phänomene könnten zukünftige Simulationen beitragen, auch in Hinblick auf das Zusammenspiel zwischen Makro- und Mikrokräften. Umgekehrt kann die Aufklärung derartiger Beobachtungen entscheidend zur Optimierung bisheriger Simulationen mit freier Oberfläche beitragen.

#### 5.1.4 Abhängigkeit der Fluoreszenzintensität von der Kapillargeometrie

Da die Intensität der Fluoreszenz von der emittierenden Schichtdicke abhängt, ist die wahrnehmbare Fluoreszenzintensität bei der Beobachtung einer fluoreszierenden Strömung in den Kapillaren von der radialen Koordinate des betrachteten Teils der Kapillare abhängig. In der fokussierten mittleren und optisch breitesten Ebene der Kapillare nimmt die wahrgenommene fluoreszierende Schichtdicke vom Rand her zu, erreicht bei einer Pfropfenströmung mit fluoreszierendem Wandfilm ihr Maximum an der Radialkoordinate des Pfropfens und fällt zum Kapillarmittelpunkt auf den tatsächlichen Wert der Wandfilmdicke ab.

<sup>1</sup> H. Tanaka  
*Interplay between wetting and phase separation in binary fluid mixtures: roles of hydrodynamics*  
 Journal of Physics: Condensed Matter 13 (2001) 4637 - 4674

Ein gleichbreites fluoreszierendes Volumen am Rand der betrachteten Kapillare fluoresziert, unter der vereinfachenden Annahme die Fluoreszenzintensität eines Volumens sei proportional zum Volumen (gleiche Anregung aller Fluorophore vorausgesetzt), abhängig von der Wandfilmdicke stärker als das gleichbreite Volumen im Kern der Kapillare. Für eine Wandfilmdicke von 10  $\mu\text{m}$  ergibt sich eine 14-fach verstärkte Fluoreszenzintensität am Rand der Kapillare.

Anhand dieses Zusammenhangs sollte ursprünglich über die gemessenen Verhältnisse der Fluoreszenzintensitäten von Rand und Kernbereich der Kapillare auf die Wandfilmdicke geschlossen werden. Die ungenügende zeitgleiche Fokussierbarkeit beider zu betrachtender Ebenen hat dies jedoch nicht zugelassen.

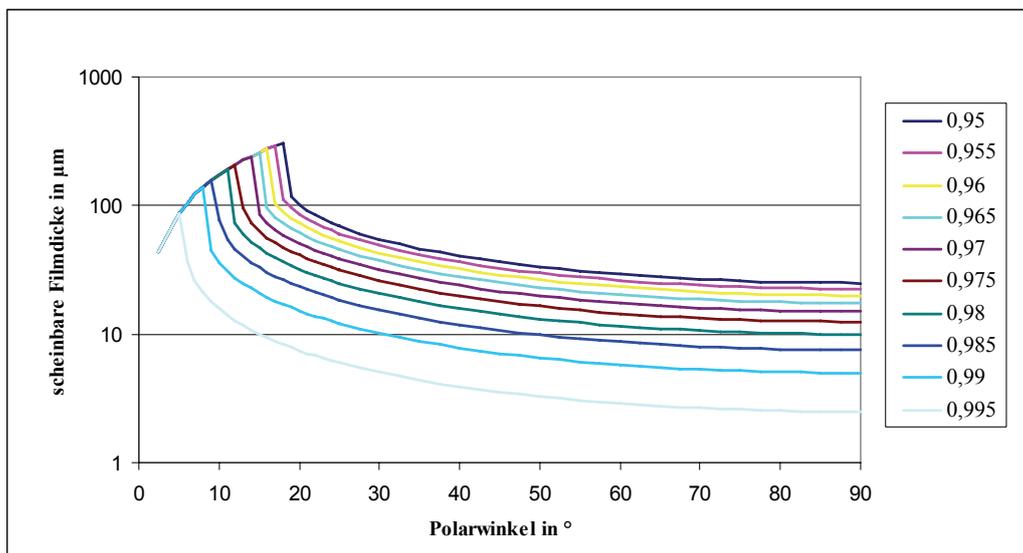


Abbildung 5.4: Scheinbare Wandfilmdicke um einen Pfropfen für verschiedene Verhältnisse von Pfropfendurchmesser zu Kapillardurchmesser bei draufsichtiger Betrachtung (z-Achse).

Zur exakteren Messung des Wandfilmes ist der Vergleich der gemessenen radialen Intensitätsprofile mit Referenzmessungen, die bei bekanntem Durchmesser durchgeführt werden, geeignet. Die Referenzmessungen bedürfen der Herstellung eines zylindrischen Kanals und einzulegender Zylinder. Zwischen dem Zylinder und dem Kanal ist eine fluoreszierende Strömung aufzugeben, deren radiales Intensitätsprofil mit den Messungen der Pfropfenströmung verglichen werden kann. Am Beispiel einer PDMS-Kapillare könnte durch einen Halbzylinderabguss aus PDMS und einer entsprechend gefertigten Einlage ein Ringspalt definierter Breite hergestellt werden (Abbildung 5.5), der die Vermessung des radialen Intensitätsprofils zulässt. Werden Referenzintensitätsprofile für mehrere

Durchmesser der Einlage zwischen 900  $\mu\text{m}$  und 1000  $\mu\text{m}$  aufgenommen, lassen sich die unter Versuchsbedingungen gemessenen Intensitätsprofile der Pfropfenströmungen einer Wandfilmdicke zuordnen.

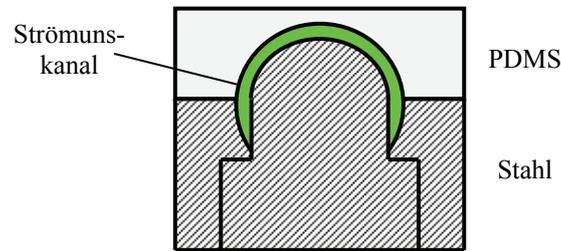


Abbildung 5.5: Ringspaltkanal zur Messung der Referenzintensitätsprofile

Die Qualität der gemessene Konzentrationsprofile der Pfropfen lässt sich durch Verwendung eines Weitwinkelobjektives, das einen größeren Teil der in das Mikroskop eingesetzten Kapillare abbilden kann erreichen. Auf diese Weise ließe sich durch die Optik des Mikroskops ein ganzer Pfropfen beobachten und wie dieser eine kurze Strecke in der Kapillare zurücklegt. Messungen mit einem Weitwinkelobjektiv sind den durchgeführten Messungen mit externer Befestigung einer Mikroskopkamera gemäß Kapitel 2.2 (Abbildung 2.7) vorzuziehen. Bei Messungen mit der Optik des Mikroskops kann eine empfindlichere Kamera als die Verwendete, beispielsweise die zur Messung der radialen Intensitätsprofile benutzte Kamera verwendet werden. Die Qualität der gemessenen Intensitätsprofile und somit die Genauigkeit der berechneten Konzentrationsprofile würde drastisch erhöht. Auf der Grundlage dieser Intensitätsprofile können sowohl die lokalen Konzentrationsprofile, als auch die Vermischungseigenschaften der Pfropfen durch statistische Auswertung mit größerer Sicherheit gemessen werden.

Darüber hinaus ließen sich bei Beobachtung einer Dreiphasenströmung mit fluoreszierenden Partikeln mit der empfindlichen Mikroskopkamera die Bahnlinien der Partikel auswerten. Neben der Verwendung von PIV-Methoden könnten die Bahnlinien durch zeitliche Akkumulation des Bildsignals auf einfache Weise visualisiert werden.

### 5.1.5 Zur angepassten Korrelation für die Wandfilmdicke

Bei der angepassten Korrelation für die Wandfilmdicke (Gleichung 2.3.3.2) wurden die Ergebnisse der Messungen der radialen Intensitätsprofile zugrunde gelegt. Der dadurch vernachlässigte Zusammenhang zwischen korrelierter Wandfilmdicke und gemessener

volumenspezifischer Fluoreszenzintensität, wirkt sich auf das Ergebnis der Auswertung aus. Für das theoretische Randvolumen gilt:

$$V_{Rand} = 2 \cdot r_{Kap}^2 \cdot \arccos\left(\frac{r_{Pfpfropfen}}{r_{Kap}}\right) - r_{Pfpfropfen} \cdot \sqrt{r_{Kap}^2 - r_{Pfpfropfen}^2} \quad 5.1$$

Und mit

$$h = r_{Kap} - r_{Pfpfropfen} \quad 5.2$$

erfolgt die Berechnung der theoretischen fluoreszierenden Randvolumina auf der Basis der mit den Literaturkorrelationen berechneten Wandfilmdicken ( $h$ ).

Zum Vergleich werden sowohl die Messwerte als auch die berechneten theoretischen Volumina auf einen Wert bei einer geringen Strömungsgeschwindigkeit bezogen (analog zur Vorgehensweise in Kapitel 2.3.3). Die Gegenüberstellung der normierten Messwerte mit den normierten theoretischen fluoreszierenden Volumina zeigt eine deutlich höhere Abweichung der Messwerte von der Theorie als sie sich bei der Gegenüberstellung mit den theoretischen Filmdicken ergeben hat. Die für flüssig-mehrphasige Pfpfropfenströmungen angepasste Korrelation von *Zorin & Churaev* zeigt unter den Literaturkorrelationen erwartungsgemäß die beste Übereinstimmung mit den Messwerten.

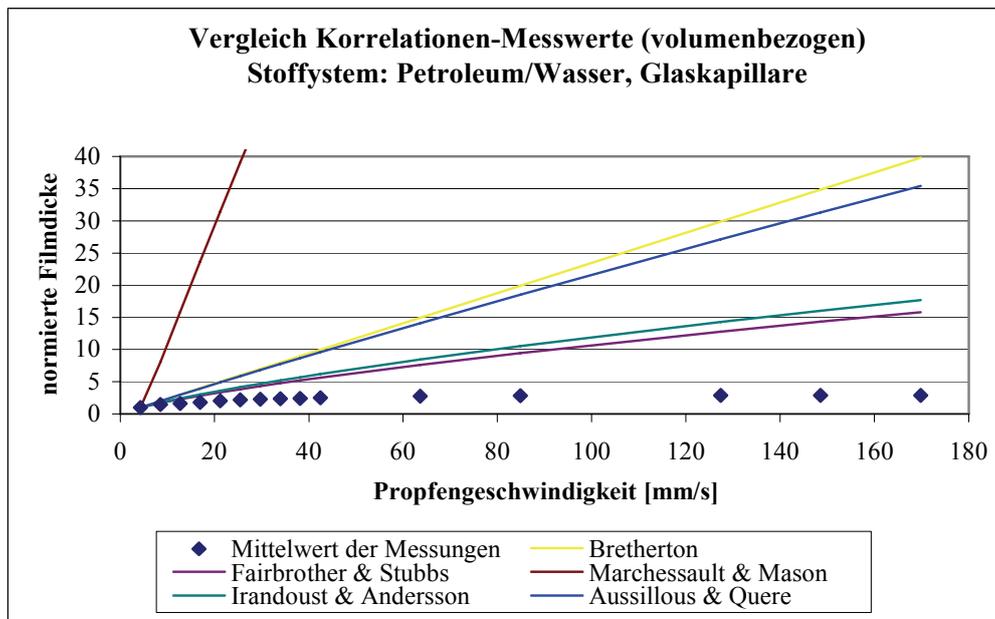


Abbildung 5.6: Vergleich der Messergebnisse mit den berechneten Volumina nach den Korrelationen für Gaspfpfropfenströmungen

Die angepasste Korrelation ist aufgrund der aufgetretenen Diskrepanz zwischen den volumenbezogenen theoretischen und den gemessenen Werten zur Wandfilmdicke als fehlerbehaftet zu betrachten. Über die unzureichende Übertragbarkeit der durchgeführten Messungen auf berechnete fluoreszierende Volumina hinaus, geben die angepassten Parameter der Korrelation, die eine im Vergleich zu den Korrelationen aus der Literatur unwahrscheinlich geringe Sensitivität der Wandfilmdicke auf die Grenzflächenspannung der eingesetzten Medien wiedergeben (Gleichung 2.3), Anlass die Gültigkeit der Korrelation in ihrer aktuellen Form in Frage zu stellen.

Durch Eichungsmessungen mit bekannten Wandfilmstärken, kann die angepasste Korrelation überprüft und validiert werden. Die Benetzungsspannung ist in der Korrelation weiter zu berücksichtigen, da sich auch bei der Anpassung der Korrelationsparameter die bereits experimentell beobachtete starke Abhängigkeit des Zustands der Pfropfenströmung von der wandbenetzenden Phase und ihrer Wechselwirkung mit der Kapillarwand bestätigt hat.

## 5.2 Zu den Simulationen

Zur Weiterentwicklung der Mikroreaktionsverfahren mit Pfropfenströmung ist grundsätzlich anzustreben, die beobachteten Strömungsphänomene mit einer Simulation zu beschreiben. Die dazu notwendige zweiphasige Simulation sollte zu einer dreiphasigen Simulation, die Feststoffpartikel und deren Interaktionen mit den flüssigen Phasen beschreibt, erweitert werden. Ziel der Bemühungen sollte ein Rechenmodell sein, das die konvektiven und diffusiven Transportvorgänge in der Strömung beschreibt und somit in der Lage ist heterogen katalysierte Mikroverfahren zu simulieren. Neben den notwendigen reaktionstechnischen Parametern müssen für die Simulation einer heterogen katalysierten Reaktion Parameter zur Hydrodynamik vorliegen. Solche Parameter, etwa die Größe der vermischten Pfropfenvolumina oder die Abhängigkeit der Wandfilmdicke von der Strömungsgeschwindigkeit können auf Experimente, wie sie in der vorliegenden Arbeit beschrieben wurden, zurückgeführt werden.

Es besteht Bedarf an weiteren Simulationen mit einem noch feineren Rechengitter, welche geeignet sind zusätzlich Diffusion und Reaktion verschiedener Komponenten aufzulösen.

Nicht zu vernachlässigen ist das Gebiet der numerischen Fehler. Es konnte nicht ermittelt werden ob parasitäre Strömungen das Strömungsbild nahe der Phasengrenzfläche bei den Simulationen verfälscht haben. Es können weiter Experimente ausgewertet und mit

Simulationen verglichen werden. Trotzdem zeigten sich beim qualitativen Vergleich von Videos aus Experimenten und den Simulationen Übereinstimmungen, die aber noch anhand weiterer Stoffsysteme quantitativ belegt werden können.

Ein Fluid / Partikel Modell in OpenFOAM steht noch am Anfang. Zunächst muss ein geeignetes Drag-Modell implementiert werden, welches Masse, Form und z.B. Rauigkeit der Partikel berücksichtigt. Wenn ein Modell für Partikel verfügbar ist, wäre der nächste Schritt dreiphasige Simulationen mit einer festen Phase (Katalysatorpartikeln) und zwei fluiden Phasen in einer Pfropfenströmung zu simulieren. Wobei die besondere Schwierigkeit dabei besteht, die Interaktion zwischen Phasengrenzfläche und Partikeln zu modellieren.

### 5.2.1 Parasitäre Strömungen und numerische Diffusion

Neben der Notwendigkeit einer Gitterunabhängigen Lösung für möglichst genaue Ergebnisse in der Simulation spielt das Phänomen der numerischen Diffusion eine wichtige Rolle, besonders bei Berechnungen im Mikrometer-Bereich, wo kleinste Fehler in der Rechnung entscheidende Einflüsse auf die Vorgänge im Verfahren haben. So können numerische Fehler Auswirkungen besitzen welche mit tatsächlichen physikalischen Effekten verwechselt werden können. Bei der numerischen unphysikalischen Diffusion werden Gradienten der Strömungsgrößen wie bei der physikalischen Diffusion abgeschwächt bzw. verschmiert. Dadurch werden zB. Scherschichten oder Grenzschichten dicker als sie tatsächlich sind. In Regionen des Strömungsfeldes, in dem nur schwache Gradienten der Strömungsgrößen vorhanden sind wirkt sich dieser allerdings kaum aus [Lau09]<sup>1</sup>. So ist es in Zukunft von erhöhter Bedeutung bei der Simulation von Mikroverfahrensschritten ein besonderes Augenmerk auf den Einfluss von Berechnungsfehlern zu haben.

Ein weiterer nicht vernachlässigbarer Faktor ist der Einfluss der parasitären Strömungen. Dabei handelt es sich um numerisch generierte, nicht physikalische Strömungen an Phasengrenzflächen mit starker Krümmung. Dieses Phänomen tritt zudem bei kleinen Strömungsgeschwindigkeiten auf. Bei den hier vorgestellten Simulationen waren also die Faktoren, die zu parasitären Strömungen führen könnten, erfüllt. Die in einigen Läufen berechneten großen Strömungsgeschwindigkeiten nah an der Phasengrenzfläche, verdeutlicht durch lange Vektorpfeile, die die Kapillarwand kreuzen, könnten von diesen parasitären

---

<sup>1</sup> E. Laurien, H. Ortel  
Numerische Strömungsmechanik  
3. Auflage, Vieweg+Teubner, Wiesbaden, 2009

Strömungen herrühren. Abbildung 5.7 zeigt das Geschwindigkeitsfeld farblich dargestellt. Vor allem im hinteren Bereich des Pfropfens sind starke Geschwindigkeitsunterschiede innerhalb und außerhalb des Pfropfens zu erkennen.

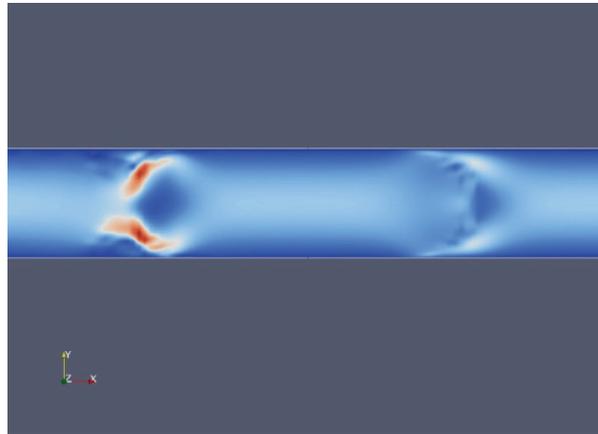


Abbildung 5.7: Geschwindigkeitsfeld mit möglichen parasitären Strömungen

Dabei sei aber gesagt, dass die Wirbel in den Pfropfen auch in Experimenten zu beobachten waren (Abbildung 2.27). Es lässt sich also nicht genau sagen, ob die Wirbel korrekt physikalisch berechnet und dargestellt werden, ob numerische Fehler diese Wirbel hervorrufen oder nur verstärken.

### 5.3 Zu den dielektrischen Messungen

Die untersuchte Messmethode, insbesondere unter Verwendung der Ringelektroden, ist dazu geeignet die Pfropfenströmung in Mikrokapillaren berührungslos und mit hohem Signal-Rausch-Verhältnis zu überwachen und somit ein geeignetes Signal zur Regelung der Strömung zu erzeugen. Dabei können verschiedene Strömungszustände voneinander unterschieden werden, da sowohl das Phasendurchsatzverhältnis als auch die Strömungsgeschwindigkeit einen signifikanten Einfluss auf das Messsignal haben. Auf seinem derzeitigen Entwicklungsstand ist das Messverfahren dazu geeignet die Abscheideleistung einer Phasentrennung zwischen organischer und wässriger Phase durch Detektion nicht abgeschiedener Phase am Ausgang des Phasenscheiders, sicher zu überwachen.

Am Beispiel einer detektierten Gasblase ist das Einleiten von Abschaltmaßnahmen für den KMR, bei Verdampfung einer der Phasen denkbar.

Die elektrische Messmethode kann hinsichtlich der Überwachung der Pfropfenströmung weiterentwickelt werden, um künftig anfallenden Regelaufgaben bei der Vergrößerung des Verfahrensmaßstabes, zur Überwachung von Phasentrennungen oder von dreiphasigen Strömungen, mit einer geeigneten Messmethode gerecht werden zu können. Bereits auf seinem derzeitigen Entwicklungsstand ist das Messverfahren dazu geeignet die Abscheideleistung bei einer Phasentrennung durch Detektion nichtabgeschiedener Phase am Ausgang des Phasenscheiders, sicher zu messen.

Eine geeignete Messmethode um eine Verfahrensmaßstabsvergrößerung durch Parallelisierung zu regeln sollte über die Detektion der Phasen hinaus auch den Durchfluss erfassen können, da nur durch Messung beider Größen ein eindeutiges Messergebnis möglich ist. Da die Messmethode eine durchaus große Sensitivität auf die Pfropfengeschwindigkeit zeigt ist nach weiterer Untersuchung des Einflusses der Strömungsgeschwindigkeit auf das erhaltene Messsignal eine kombinierte Durchflussmessung und Strömungszustandsüberwachung zu erwarten.

Die Methode kann hinsichtlich der Messaufgabe, bei dreiphasigen Strömungen Agglomerate des zirkulierenden Feststoffes zu detektieren, untersucht werden.

Versuche mit dielektrisch leitfähigen Partikeln in der Strömung können Aufschluss darüber geben, inwieweit eine Überwachung der Gleichverteilung von Partikeln in der Strömung mit der untersuchten Methode realisierbar ist.

Das Regelungskonzept für die Pfropfenströmung könnte auf statistischer Prozessführung beruhen. Nachdem der gewünschte Strömungszustand mehrmals gemessen und als Mittelwert der Einzelmessungen definiert worden ist, wird nach Überschreitung einer erlaubten Abweichung vom gewünschten Strömungszustand, ein Regeleingriff initiiert.

Am Beispiel einer detektierten Gasblase ist das Einleiten von Abschaltmaßnahmen für den Messungen der Strömungsgeschwindigkeit können, entweder unter Verwendung eines zweiten Elektrodenpaars, oder durch ein einziges Elektrodenpaar, nachdem der Einfluss der Pfropfengeschwindigkeit auf das Messsignal quantitativ aufgeklärt ist, durchgeführt werden. Indem die sehr präzisen Spritzenpumpen eingesetzt werden, ist der Fehler der mittleren Geschwindigkeit minimal. Der Fehler durch die Fertigungstoleranz der Kapillaren ist jedoch zu berücksichtigen.

Die Störeinflüsse führen zu der tatsächlich beobachteten Gestalt des elektrischen Messsignals, wobei der Phasenwechsel kein Signal mit pulsartigem Charakter sondern ein abhängig von den Strömungsbedingungen schnell auf und abklingendes stetiges Messsignal erzeugt. Die Messungen unterliegen dem Fehlereinfluss durch den Gerätefehler des verwendeten Lock-In Verstärkers. Die Ergebnisse der Messungen zeigen jedoch hohe Reproduzierbarkeit und Genauigkeit.

Bei der Vergleichsmessung mit einem optischen Messsignal ist bei dem optischen Signal an den Pfropfenenden eine Intensitätsspitze zu erkennen. Die Überbelichtung des CCD-Chips der Kamera rührt aus der Steuerung der Irisblende der Kamera her. Die Öffnung der Iris wird durch eine über den gesamten Chip gemittelte Intensität gestellt. Wegen der runden Pfropfenenden schließt die Iris zu spät bzw. öffnet zu früh, als dass eine Überbelichtung der ersten bzw. letzten Bildpunkte der Pfropfen im Zentrum der Kapillare, die zur Erzeugung des optischen Signals ausgelesen werden, verhindert wird.

## 6 Anhang

### 6.1 Verzeichnis der Abbildungen und Tabellen

Abbildung 1.1: Anstieg der veröffentlichten Mikroreaktor-Patente Abgeschätzt von Hessel, Knobloch und Löwe 2008 [Hes08]	4
Abbildung 1.2: Verteilung der im Labormaßstab durchgeführten Reaktionstypen nach Phasenzustand [Schm05]	6
Abbildung 1.3: Stabile Strömungsregime bei der mehrphasigen Kapillardurchströmung	7
Abbildung 1.4: Theoretische Wandfilmdicken bei der Pfropfenströmung gemäß gängiger Korrelationen für $r_{\text{Kap}} = 0,5 \text{ mm}$ ; Petroleum/Wasser (Korrelationen wurden für Gaspfropfenströmungen angepasst)	9
Abbildung 1.5: Pfropfenströmung zweier nicht mischbarer Flüssigkeiten, mit und ohne Wandfilm	10
Abbildung 1.6: Berechnete Wandfilmdicke bei der flüssig/flüssig-Pfropfenströmung für verschiedene Stoffsysteme [Ers01]	11
Abbildung 1.7: Pfropfenströmung zweier nicht mischbarer Flüssigkeiten, erstmals von <i>L. Nord</i> & <i>B. Karlberg</i> beobachteter Zirkulationsstrom innerhalb der Propfen [Nor84]	13
Abbildung 1.8: Prinzip eines Mikrokapillarreaktors mit Mischer und Phasenscheider	14
Abbildung 2.1: Foto der verwendeten Glaskapillare mit Y-Mischer, ID = 1mm	24
Abbildung 2.2: Foto der verwendeten PTFE-Kapillare mit dem verwendeten Y-Stück	25
Abbildung 2.3: Foto der verwendeten PDMS-Kapillare mit dem verwendeten Y-Stück und Zuleitung (PTFE)	25
Abbildung 2.4: Mikroskopaufnahme der statischen Fluoreszenzlöschung in einem Pfropfen; Bewegungsrichtung links nach rechts	28
Abbildung 2.5: Stern-Volmer-Auftragung	29
Abbildung 2.6: Schematische Darstellung des Mikroskops und des Auflichtfluoreszenzsystems	31
Abbildung 2.7: Schematische Darstellung des Aufbaus zur Benutzung der Motic Kamera mit dem Olympus Auflichtfluoreszenzsystems	32
Abbildung 2.8: Messung des radialen Intensitätsprofils eines fluoreszierenden Pfropfens (Stoffsystem Petroleum/Wasser, Glaskapillare)	33
Abbildung 2.9: Messung des radialen Intensitätsprofils bei fluoreszierender Wandfilmphase (Stoffsystem Petroleum/Wasser, Glaskapillare)	33
Abbildung 2.10: Einlaufeffekt (Glaskapillare, Stoffsystem n-Butylacetat/Wasser)	35
Abbildung 2.11: Optisch erfasste Propfenlängen der organischen Phase in der Glaskapillare Belichtungszeit 2ms, ID = 1mm	36
Abbildung 2.12: Beobachtete Strömungsregime des Stoffsystems Petroleum/Wasser in Abhängigkeit der Teilvolumenströme	37
Abbildung 2.13: Beobachtete Strömungsregime des Stoffsystems n-Butylacetat/Wasser in Abhängigkeit der Teilvolumenströme	38
Abbildung 2.14: Beobachtete Strömungsregime des Stoffsystems Ethylacetat/Wasser in Abhängigkeit der Teilvolumenströme	39
Abbildung 2.15: Beobachtete Strömungsregime des Stoffsystems n-Butylformiat/Wasser in Abhängigkeit der Teilvolumenströme	40
Abbildung 2.16: Beobachtete Strömungsregime des Stoffsystems Cyclohexan/Wasser in Abhängigkeit der Teilvolumenströme	41

Abbildung 2.17: Abhängigkeit der Wandfilmstärke von der Strömungsgeschwindigkeit und der Grenzflächenspannung. Glaskapillare, $v_{P\text{fropfen}}$ von 12,7 mm/s ( $\dot{V}_{\text{ges}} = 0,6$ ml/min) bis 63,7 mm/s ( $\dot{V}_{\text{ges}} = 3$ ml/min)	43
Abbildung 2.18: Pfropfenströmung/Wandfilm (PTFE-Kapillare, Stoffsystem: Wasser/Petroleum, $v_{P\text{fropfen}} = 4,2$ mm/s, $\dot{V}_{\text{ges}} = 0,2$ ml/min)	44
Abbildung 2.19: Ergebnis der Auswertung zur geschwindigkeitsabhängigen Entwicklung der Wandfilmdicke Stoffsystem: Petroleum/Wasser, Glaskapillare	45
Abbildung 2.20: Vergleich der Messergebnisse bezüglich der Wandfilmdicke in der Glaskapillare	46
Abbildung 2.21: Vergleich der Messergebnisse bezüglich der Wandfilmdicke in der PTFE-Kapillare	46
Abbildung 2.22: Vergleich der Messergebnisse zur Wandfilmdicke mit Korrelationen für Gaspfropfenströmungen	48
Abbildung 2.23: Vergleich der Messergebnisse zur Wandfilmdicke mit der Korrelation von Zorin und Churaev [Err01] für flüssig/flüssig-Strömungen	48
Abbildung 2.24: Vergleich der angepassten Korrelation mit den Messergebnissen	50
Abbildung 2.25: Interne Zirkulation der Pfropfen durch Fluoreszenzlöschung visualisiert. Bewegungsrichtung des Pfropfens: von links nach rechts	51
Abbildung 2.26: Gestalt der internen Zirkulation abhängig von der Pfropfengeschwindigkeit und dem Verhältnis der Volumenströme	51
Abbildung 2.27: Interne Zirkulation und lokaler Stofftransport der Pfropfen. Bewegungsrichtung von rechts nach links Stoffsystem: Wasser/angesäuertes Ethylacetat in der PTFE-Kapillare	52
Abbildung 2.28: Lichtintensitäten der Mikroskopaufnahme (links) und berechnetes Konzentrationsprofil mit $[Q]$ in mol/l (rechts)	54
Abbildung 2.29 : Lichtintensitäten der Mikroskopaufnahme (links) und berechnetes Konzentrationsprofil mit $[Q]$ in mol/l (rechts)	54
Abbildung 2.30: Vermischter Volumenanteil innerhalb der Pfropfen direkt nach Propfenbildung, 50mm und 100mm nach dem Y-Stück	55
Abbildung 2.31: Umwälzung eines Feststoffes in den Pfropfen (PTFE-Kapillare, Stoffsystem Wasser/Ethylacetat)	57
Abbildung 2.32: Visualisierung der internen Zirkulation innerhalb der Pfropfen durch fluoreszierende Partikel	57
Abbildung 2.33: Beobachtete Zirkulation des Feststoffes innerhalb der Pfropfen	58
Abbildung 2.34: Interne Zirkulation in der stark wandbenetzenden Phase	58
Abbildung 2.35: Visualisierung der internen Zirkulation innerhalb der Pfropfen durch fluoreszierende Partikel und Deaktivierung der Fluoreszenz der wässrigen Phase	59
Abbildung 3.1: NACA-Profile [OER03]	68
Abbildung 3.2: Kartesisches, rechteckiges Rechennetz für CFD-Simulationen (links) und unstrukturiertes Rechennetz (rechts) mit Zählweise der Eckpunkte (Knoten) [Oer03]	69
Abbildung 3.3: Explizites und implizites Eulerverfahren, [Oer03]	72
Abbildung 3.4: Rechengitter für die 2-phasigen Simulationen eines T-Stücks (links) und skizziertes Modell	74
Abbildung 3.5: Ausschnitt des numerischen Rechennetzes mit Zellenverdichtung für die 2-phasigen Simulationen ohne T-Stück, Zellhöhe an der Wand = 0,5 $\mu\text{m}$	75
Abbildung 3.6: Startzustand der Simulationen ohne T-Stück, rot: Wasser, Kanallänge = 20 cm	75
Abbildung 3.7: Approximation der Unstetigkeit an der Phasengrenzfläche bei der VOF-Methode	77

Abbildung 3.8: Fortschreitender und zurückgehender Kontaktwinkel bei sich bewegenden Fluiden	78
Abbildung 3.9: Innere Zirkulation im Pfropfen bei der einphasigen Simulation bei unterschiedlichen Stoffsystemen, $ID = 1\text{ mm}$ , $L_{\text{slug}} = 2\text{ mm}$ , $v_{\text{Pfropfen}} = 1\text{ mm/s}$	81
Abbildung 3.10: Geschwindigkeitsprofile in den Pfropfen bei einer Wandgeschwindigkeit von $4,2\text{ mm/s}$ nach der Korrelation für fl/fl Systeme (Kapitel 2.3.3)	83
Abbildung 3.11: Vergrößerter Ausschnitt der Geschwindigkeitsprofile in den Pfropfen bei einer Wandgeschwindigkeit	84
Abbildung 3.12: Geschwindigkeits-Zeit-Diagramm für die innere Zirkulation in den Pfropfen. Wandgeschwindigkeit berechnet nach der Korrelation aus Kapitel 2.3.3	84
Abbildung 3.13: Auftragung der Zeit bis zum stationären Zustand der Zirkulation gegen die Viskosität	84
Abbildung 3.14: Untersuchung der Partikelgeschwindigkeit eines Partikels $0,23\text{ mm}$ links vom Kapillarzentrums. Blau: $t = 0$ Sekunden, Rot $t = 2/3$ Sekunden	86
Abbildung 3.15: Untersuchung der Partikelgeschwindigkeit eines Partikels $0,38\text{ mm}$ rechts vom Kapillarzentrums. Blau: $t=0$ Sekunden, Rot $t=2/3$ Sekunden	86
Abbildung 3.16: Durch die Auswertung der Messreihen [MES09] errechnetes Geschwindigkeitsprofil (schwarze Linie) und ein Geschwindigkeitsprofil aus der ersten Simulationsreihe.	87
Abbildung 3.17: Vergleich der Pfropfenentstehung bei den Stoffsystem Ethylacetat/Wasser ( $\gamma=6,35\text{ mN/m}$ ) und Petroleum/Wasser ( $\gamma=38,5\text{ mN/m}$ ), wässrige Phase: rot, organische Phase: blau	90
Abbildung 3.18: Simulation der Pfropfenbildung bei Wasser(Rot)/Butylacetat(Blau) mit $30\text{ mm/s}$ Einlaufgeschwindigkeit	92
Abbildung 3.19: Vergleich der Pfropfenbildung zwischen Wasser/Butylacetat links ( $\gamma = 7,46\text{ mN/m}$ ) und Wasser/Petroleum rechts ( $\gamma = 38,5\text{ mN/m}$ ) mit implementiertem Kontaktwinkel wässrige Phase: rot, organische Phase: blau	93
Abbildung 3.20: Relative Geschwindigkeit in den Pfropfen im markierten Bereich (n-Butylacetat/Wasser)	94
Abbildung 3.21: Absolute und relative Geschwindigkeiten Pfropfenströmung im Kapillar-Mikroreaktor	94
Abbildung 3.22: Druckverlust vor und nach dem Abreißen des Pfropfens Petroleum/Wasser	96
Abbildung 3.23: Auftragung des errechneten Druckverlusts über die Zeit (Petroleum/Wasser) bei der Pfropfenentstehung	96
Abbildung 3.24: Einstellung der inneren Zirkulation bei veränderten Startbedingungen Farbaufnahme unten: Durchgebogener stehender Pfropfen im Experiment	99
Abb. 3.25: Wandfilm und Propfengeometrie, mittels Volume-of-Fluid berechneter Grenzflächenverlauf in Wandnähe (links) und die analytische Lösung von Bretherton (rechts) [Bre61]	100
Abbildung 3.26: Zirkulationsprofil von einem Wasserpfropfen mit Wandfilm, verglichen mit dem experimentell ermitteltem Profil aus den Versuchen Kapitel 2.3.6	101
Abbildung 4.1: Zu erwartendes Signal der idealen und realen Messung der Pfropfenströmung	109
Abbildung 4.2: Auswertung des elektrischen Messsignals (Ringelektroden, Stoffsystem zum Messsignal: Cyclohexan/Wasser)	110
Abbildung 4.3: Vergleich des elektrischen Signals mit einem Optischen (Stoffsystem : Petroleum/Wasser, $v_{\text{Pfropfen}} = 4,5\text{ mm/s}$ , $V_{\text{wo}} = 0,05$ )	112
Abbildung 4.4: Chip zur elektrischen Charakterisierung der Pfropfenströmung mit eingegossenen Nadelelektroden	113

Abbildung 4.5: Anordnung der ringförmigen Messelektroden und Störungen der Messung durch die Gestalt der Pfropfen und des elektrischen Feldes	113
Abbildung 4.6: Messung mit den Stabelektroden (Stoffsystem: Ethylacetat/Wasser)	113
Abbildung 4.7: Messung mit den Ringelektroden (Stoffsystem: Ethylacetat/Wasser)	114
Abbildung 4.8: Signal aus den optischen Messungen aus Kapitel 2 (Stoffsystem: Petroleum/Wasser)	114
Abbildung 4.9: Elektrische Charakterisierung der Pfropfenströmung bei verschiedenen Pfropfengeschwindigkeiten und	116
Abbildung 4.10: Detektion unregelmäßiger Pfropfenlängen- und Pfropfenabstandverteilungen (Ringelektroden, Stoffsystem n-Butylformiat/Wasser)	116
Abbildung 4.11: Detektion von Gasblasen und Strömungsgeschwindigkeitsschwankungen (Ringelektroden, Stoffsystem Ethylacetat/Wasser)	117
Abbildung 5.1: Messfehler der Mikroskopkamera Andor Technology™ Luca	123
Abbildung 5.2: Pfropfenzerfall bei ruckartigem Anhalten der Strömung (Bildserie, PTFE-Kapillare, Stoffsystem: Petroleum/Wasser)	126
Abbildung 5.3: Pfropfenzerfall und Koaleszenz bei ruckartiger Aufnahme der Strömung (Bildserie, PTFE-Kapillare, Stoffsystem: Petroleum/Wasser) und von Tanaka illustrierte Propfenverschiebung der eingeschlossenen Phase [Tan01]	127
Abbildung 5.4: Scheinbare Wandfilmdicke um einen Pfropfen für verschiedene Verhältnisse von Pfropfendurchmesser zu Kapillardurchmesser bei draufsichtiger Betrachtung (z-Achse).	128
Abbildung 5.5: Ringspaltkanal zur Messung der Referenzintensitätsprofile	129
Abbildung 5.6: Vergleich der Messergebnisse mit den berechneten Volumina nach den Korrelationen für Gaspfropfenströmungen	130
Abbildung 5.7: Geschwindigkeitsfeld mit möglichen parasitären Strömungen	133
Tabelle 2.1: Wasserlöslicher Fluoreszenzfarbstoff „Fluorescein“ [Röm97]	26
Tabelle 2.2: Organisch löslicher Fluoreszenzfarbstoff „9,10-Diphenylanthracen“ [Röm97]	26
Tabelle 2.3: Stoffdaten des Stoffsystems Petroleum/Wasser (Auszug) und dimensionslose Kennzahlen im Bereich der durchgeführten Untersuchungen	36
Tabelle 2.4: Stoffdaten des Stoffsystems n-Butylacetat/Wasser (Auszug) und dimensionslose Kennzahlen im Bereich der durchgeführten Untersuchungen	37
Tabelle 2.5: Stoffdaten des Stoffsystems Ethylacetat/Wasser (Auszug) und dimensionslose Kennzahlen im Bereich der durchgeführten Untersuchungen	38
Tabelle 2.6: Stoffdaten des Stoffsystems n-Butylformiat/Wasser (Auszug) und dimensionslose Kennzahlen im Bereich der durchgeführten Untersuchungen	39
Tabelle 2.7: Stoffdaten des Stoffsystems Cyclohexan/Wasser (Auszug) und dimensionslose Kennzahlen im Bereich der durchgeführten Untersuchungen	40
Tabelle 3.1: Zuordnungsmatrix für unstrukturiertes Netz in Abbildung 3.2	69
Tabelle 3.2: Zur Gitterstruktur der Durchgeführten Simulationen	80
Tabelle 3.3: Theoretische Pfropfengeschwindigkeiten nach Korrelation Gleichung 2.3	82
Tabelle 3.4: Zeiten von Pfropfenentstehung bis Pfropfenabriss der unterschiedlichen Stoffsysteme	90
Tabelle 3.5: Pfropfenlängen der unterschiedlichen Systeme	91
Tabelle 3.6: Maximaler Druckverlust und Grenzflächenspannung der 5 Stoffsysteme	97
Tabelle 3.7: Druckverluste der 5 Stoffsysteme (Wasser und org. Lösungsmittel)	97
Tabelle 3.8: Pfropfenlängen der unterschiedlichen Systeme mit implementiertem Kontaktwinkel	97
Tabelle 4.1: Relative Permittivitäten der verwendeten Substanzen	110
Tabelle 6.1: Reinstoffdatensammlung	179

Tabelle 6.2: Oberflächenspannung ( $\sigma$ ) und dynamische Viskosität ( $\eta$ ) wässriger Ameisensäurelösungen .....	180
Tabelle 6.3: Oberflächenspannung ( $\sigma$ ) und dynamische Viskosität ( $\eta$ ) wässriger Essigsäurelösungen .....	180
Tabelle 6.4: Oberflächenspannung ( $\sigma$ ) und dynamische Viskosität ( $\eta$ ) wässriger Ethanollösungen .....	180



## 6.2 Curriculum Vitae

### Persönliche Daten

Name	Aras Ghaini
Geburtsdatum	28 Juli 1980
Geburtsort	Teheran, Iran
Staatsangehörigkeit	deutsch

### Akademische Laufbahn

seit 2010	Research fellow (postdoc), University College London (UCL) Dept. Chemical Engineering London, UK
2007 - 2010	Doktorand/wiss. Angestellter, Technische Universität Dortmund Fakultät Bio- und Chemieingenieurwesen Technische Chemie B Dortmund, BRD
1999 - 2006	Studium, Diplomstudiengang Chemietechnik/Chemieingenieurwesen Technische Universität Dortmund Fakultät Bio- und Chemieingenieurwesen Dortmund, BRD
1990 - 1999	Abitur, Stadtgymnasium Köln-Porz Köln, BRD

Hiermit versichere ich dass diese Angaben richtig sind.

Aras Ghaini  
London, 30. Oktober 2010

### **6.3 Eidesstattliche Erklärung**

Erklärung

Ich erkläre hiermit, daß ich meine Dissertation nur mit den angegebenen Hilfsmitteln erstellt habe. Alle verwendeten Quellen und Zitate sind kenntlich gemacht.

Ich erkläre hiermit daß ich bisher keinen anderen Promotionsversuch unternommen habe und diese Arbeit selbstständig erstellt habe.

Dipl.-Ing. Aras Ghaini  
London, 30. Oktober 2010

## 6.4 Liste der Veröffentlichungen & wissenschaftlichen Beiträge

### Publikationen

A. Ghaini, M.N. Kashid, D. W. Agar

*Effective interfacial area for mass transfer in the liquid–liquid slug flow capillary microreactors,*  
Chemical Engineering and Processing: Process Intensification  
Volume 49, Issue 4, April 2010, Pages 358 - 366

A. Ghaini, A. Mescher, J. Franzke, D. W. Agar

*Berührungslose Überwachung mehrphasiger Mikrokapillarströmungen anhand ihrer dielektrischen Eigenschaften,*  
Chemie Ingenieur Technik, Volume 82 Issue 4, Pages 545 - 552

M. Mendorf, H. Nachtrodt, A. Mescher, A. Ghaini, D. W. Agar

*Design and Control Techniques for the Numbering-up of Capillary Microreactors with Uniform Multiphase Flow Distribution,*  
Ind. Eng. Chem. Res., 2010, 49 (21) 10908-10916

A. Ghaini, A. Mescher, D. W. Agar,

*Hydrodynamic studies of liquid-liquid slug flows in circular microchannels,*  
Chemical Engineering Science, 2011, 66 (6) 1168-1178

### Vorträge

A. Ghaini, D. W. Agar

*Effective interfacial area in a slug flow capillary microreactor and microscale countercurrent liquid/liquid extraction,*  
ISCRE 20 - 20st International Symposium on Chemical Reaction Engineering  
7 – 10 September 2008, Kyoto, Japan

A. Ghaini, D.W. Agar

*Microscale countercurrent liquid/liquid extraction*  
SynTOP 2008, Smart Synthesis and Technologies for Organic Processes,  
11-13 June, 2008, Potsdam, Germany

A. Ghaini, A. Mescher, D. W. Agar, J. Franzke

*Lichtinduzierte Fluoreszenz zur Charakterisierung mehrphasiger Reaktionssysteme im Kapillar-Mikroreaktor*  
Processnet - Jahrestagung 2009  
8 - 10 September, Mannheim, Germany

A. Ufer, A. Ghaini, D. W. Agar  
*Suspensionskatalyse im flüssig-flüssig Kapillarreaktor*  
ProcessNet, 43. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker  
10 - 12 March 2010, Weimar, Germany

A. Ufer, A. Ghaini, D. W. Agar  
*Suspension Catalysis in a Liquid-Liquid Capillary Microreactor*  
IMRET 11 - 11th International Conference on Microreaction Technology  
8 - 10 March 2010, Kyoto, Japan

### **Postervorstellungen**

A. Ghaini, D. W. Agar  
*Intensivierung mehrphasiger Reaktionen im Kapillar-Mikroreaktor*  
Jahrestreffen Reaktionstechnik 2008, PROCESSNET,  
18-20 May 2008, Würzburg, Germany

A. Ghaini, M. N. Kashid, D. W. Agar  
*Effective interfacial area for mass transfer in the liquid/liquid slug-flow capillary microreactor,*  
Micro-structured devices in chemical research and process development for fine chemicals  
production, ISIC-GGRC,  
21-22 November 2007, Buchs, Switzerland

A. Ufer, A. Ghaini, M. Mendorf, D. W. Agar  
*Liquid-Liquid-Solid Slug Flow in Capillary Microreactor,*  
ISCRE 21 - 21st International Symposium on Chemical Reaction Engineering  
13 - 16 June 2010, Philadelphia, USA

M. Mendorf, A. Ufer, A. Ghaini, D. W. Agar  
*Reaktionsraum Kapillare: Prozessintensivierung für mehrphasige Stoffsysteme,*  
Processnet - Jahrestagung 7 - 9 October 2008, Karlsruhe, Germany,  
Chemie Ingenieur Technik, Special Issue, Volume 80 Issue 9, Pages 1213 – 1452

## 6.5 Messung der Benetzungswinkel und Berechnung der Grenzflächenspannung

Um die Benetzungseigenschaften der eingesetzten Medien bezüglich der verwendeten Kapillarmaterialien zu bestimmen, wurden Kontaktwinkelmessungen unter Zuhilfenahme eines optischen Messaufbau und entsprechender Auswertungssoftware<sup>1</sup> durchgeführt.

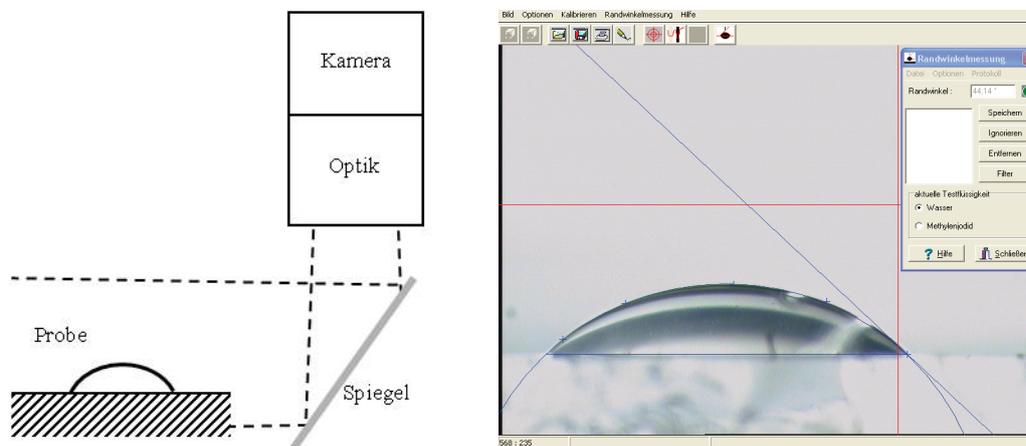


Abbildung (A) 1: Schematische Darstellung des Aufbaus zur Messung der Kontaktwinkel (links) und Aufnahme für das System n-Butylacetat/PDMS/Luft (rechts)

Anhand des Kräftegleichgewichtes an der Phasengrenzfläche, lässt sich Benetzungsspannung der Flüssigkeit auf das verwendete Material berechnen. Die Messungen wurden vorrangig zur Datenbeschaffung für die in Kapitel 3.2.5 beschriebenen Simulationen durchgeführt.

$$\sigma_B = \sigma_{gs} - \sigma_{ls} = \sigma_{gl} \cdot \cos(\theta) \quad 6.1$$

<sup>1</sup> OEG GmbH SurfTens  
(verwendete Software siehe Anhang 6.11)

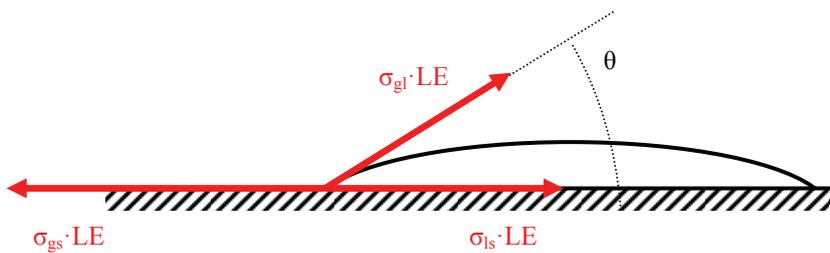


Abbildung (A) 2: Kräftegleichgewicht an einer benetzten Oberfläche (LE: Längeneinheit)

Zur Messung der fehlenden Grenzflächenspannung des Stoffsystems n-Butylformiat/Wasser wurde der von *Bartell & Miller* beschriebene Messaufbau<sup>1</sup> gefertigt um die Grenzflächenspannung zu messen. Der Messzylinder wird mit der angesetzten Kapillare ( $r_{Kap} = 150 \mu\text{m}$ ) bis zu einer Markierung in das vorgelegte Wasser getaucht, das kapillardruckgetrieben bis in das obere Gefäß aufsteigt und die gesamte Kapillare benetzt. Indem das organische Medium in das obere Gefäß eingefüllt wird, bis sich der unterste Teil der Phasengrenzfläche, die sich über die gesamte Kapillare darüber erstreckt, auf der Höhe der Markierung befindet, kann bei Kenntnis der Dichte des organischen Mediums aus der Höhendifferenz die Grenzflächenspannung berechnet werden.

$$\gamma_{org,wä} = \frac{r_{Kap} \cdot \rho_{org} \cdot g \cdot \Delta h}{2} \quad 6.2$$

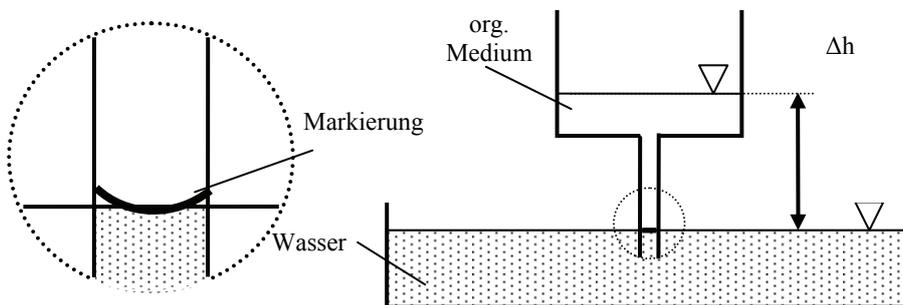


Abbildung (A) 3: Aufbau zur Messung der Grenzflächenspannung

<sup>1</sup> [Bar28] Bartell, F. E. and F. L. Miller  
*A method for the measurement of interfacial tension of liquid-liquid*  
 Contribution from the chemical laboratory of the university of Michigan, 1928

Eine Messreihe mit 10 Versuchen hat eine mittlere Höhe der organischen Säule von 15,5 mm ergeben, was einer Grenzflächenspannung ( $\gamma_{\text{n-Butylformiat, Wasser}}$ ) von ca. 10 mN/m entspricht. Die Messungen waren nicht exakt reproduzierbar ( $\gamma_{\text{n-Butylformiat, Wasser}} = 10 \pm 2,3$  mN/m).

### 6.6 Bestimmung der Intensitätsprofile

Die verwendeten Fluoreszenzfarbstoffe wurden erstrangig nach ihrer Löslichkeit in den eingesetzten Medien ausgesucht. Um die Farbstoffe anzuregen wurde das Auflichtfluoreszenzsystem des in Kapitel 2.2 verwendeten Mikroskops benutzt. Um eine optimale Anregung der Fluorophore ohne sekundäre Fluoreszenz, beispielsweise der Kapillarmaterialien zu erhalten, wird das Anregungsspektrum der Lichtquelle des Auflichtfluoreszenzsystems eingeengt. Um die Fluorophore hinsichtlich ihrer optimalen Anregungswellenlänge, und der dabei emittierten Fluoreszenzwellenlänge zu charakterisieren, wurde ein Fluoreszenzspektrometer<sup>1</sup> verwendet.

Nach der Lösung der Fluorophore in einem Lösungsmittel wurden die Fluoreszenzemissionen bezüglich ihrer Abhängigkeit von der Anregungswellenlänge untersucht. Abbildungen (A) 4 und 5 zeigen die Abhängigkeit des Spektrums der Fluoreszenzintensität von der Anregungswellenlänge für eine wässrige Fluoresceinlösung.

Im Gegensatz zu Wasser kann bei organischen Medien die Fluoreszenz des Lösungsmittels nicht mehr ausgeschlossen werden. Daher wurde eine Probe des reinen Lösungsmittels vermessen und dessen Intensitätsprofil von der Messung des gelösten Fluorophors abgezogen, um das Profil des reinen Farbstoffes zu erhalten. Es ergibt sich die in Abbildung dargestellte Abhängigkeit des Fluoreszenzspektrums von 9,10-Diphenylanthracen von der Anregungswellenlänge.

---

<sup>1</sup> SPEX Industries, Inc. FluoroMax™ Spectrofluorometer  
(technische Details siehe Anhang 6.10)

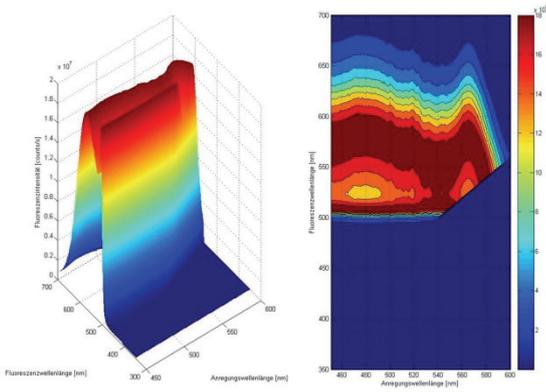


Abbildung (A) 4: Intensitätsprofil von Fluorescein

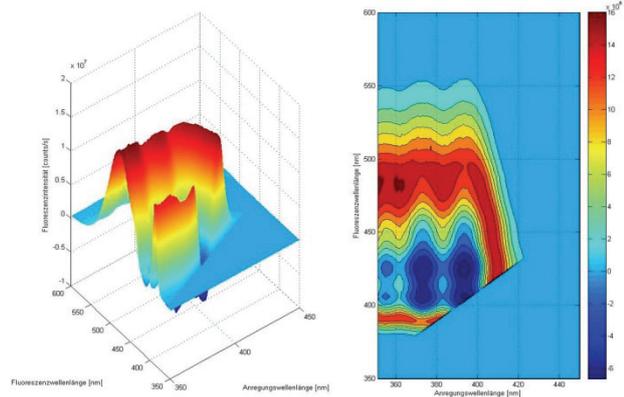


Abbildung (A) 5: Intensitätsprofil von 9,10-Diphenylanthracen

Abhängigkeit der Intensität der emittierten Fluoreszenzwellenlängen von der Anregungswellenlänge

Durch entsprechende Auswahl eines Fluoreszenzfiltermoduls können die Farbstoffe so angeregt werden, dass sie mit maximaler Intensität fluoreszieren. Darüber hinaus ist das Filtermodul nur für ein schmales Wellenlängenband um das Emissionsmaximum durchlässig, so dass die Beeinflussung der Messung durch reflektiertes Anregungslicht gering bleibt.

Auf der Grundlage der durchgeführten Charakterisierung der Fluoreszenzintensität wurden für die Versuche mit 9,10-Diphenylanthracen und Fluorescein jeweils ein geeignetes Fluoreszenzfiltermodul ausgewählt<sup>1</sup>.

<sup>1</sup> Filter: Olympus U-MNIBA2 für Fluorescein in Wasser  
Filter: Olympus U-MWU2 für 9,10-Diphenylanthracen in den org. Medien  
(Transmission siehe Anhang 6.7)

## 6.7 Theoretische Wandfilmdicken für die verwendeten Stoffsysteme

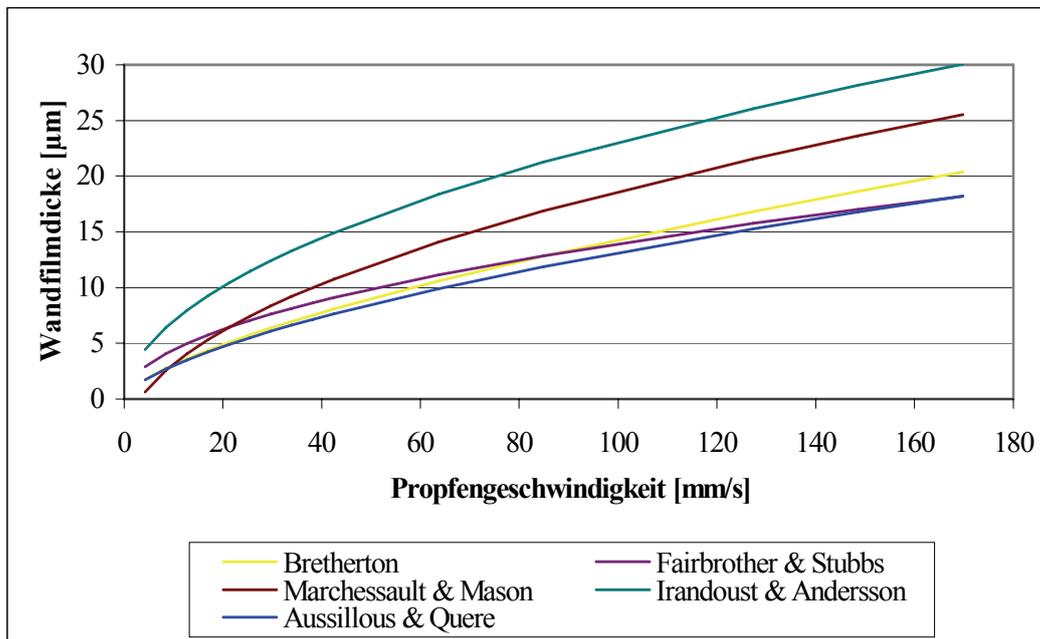


Abbildung (A): Theoretische Wandfilmdicke für das Stoffsystem Wasser/Petroleum

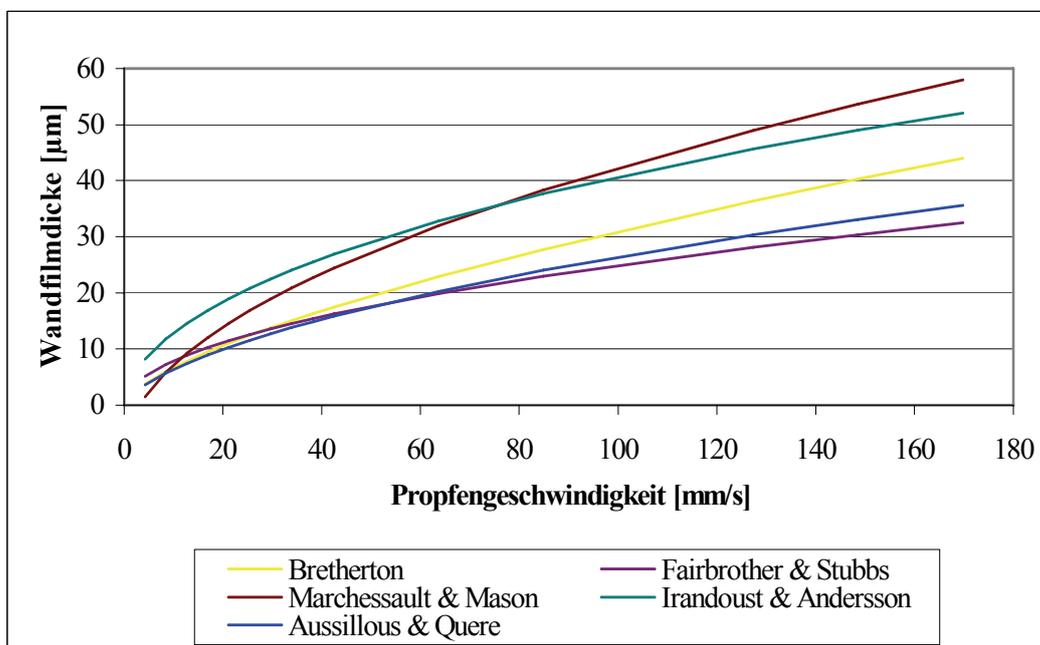


Abbildung (A) 1: Theoretische Wandfilmdicke für das Stoffsystem Wasser/n-Butylacetat

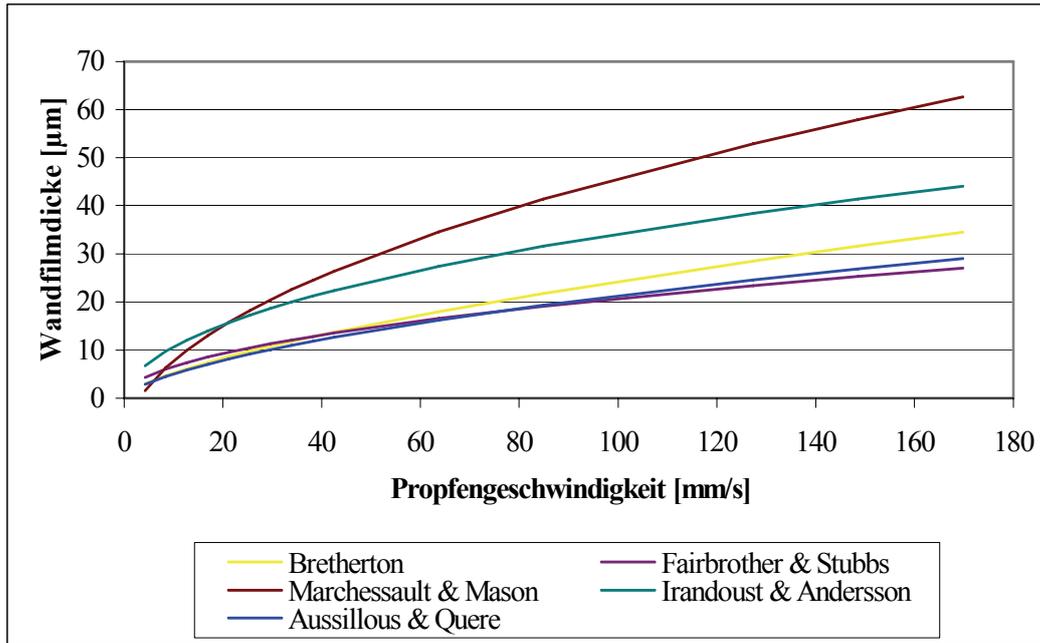


Abbildung (A) 2: Theoretische Wandfilmdicke für das Stoffsystem Wasser/Ethylacetat

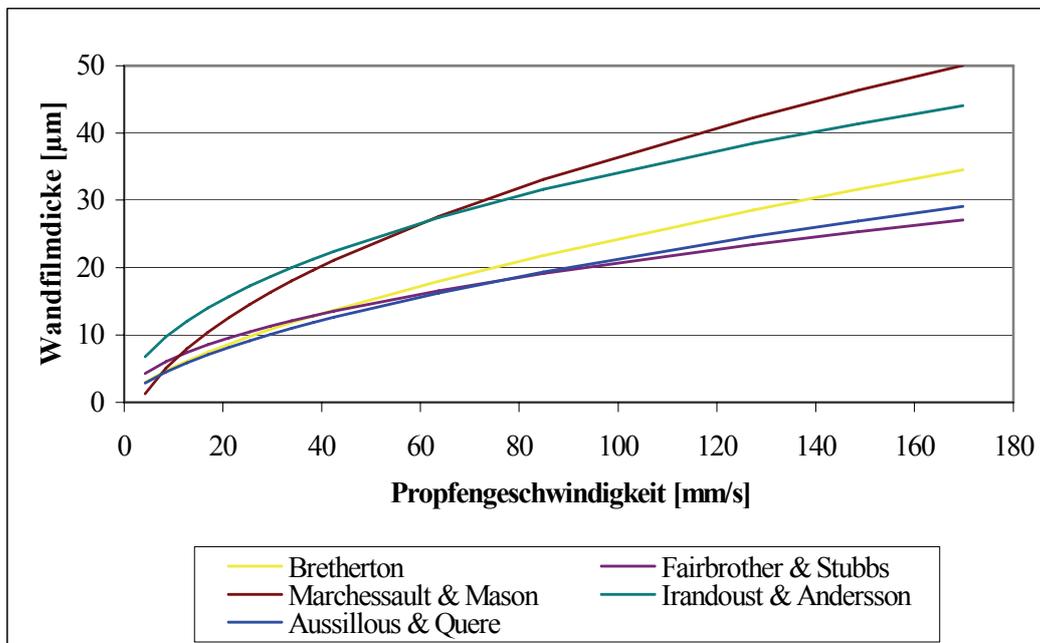


Abbildung (A) 3: Theoretische Wandfilmdicke für das Stoffsystem Wasser/n-Butylformiat

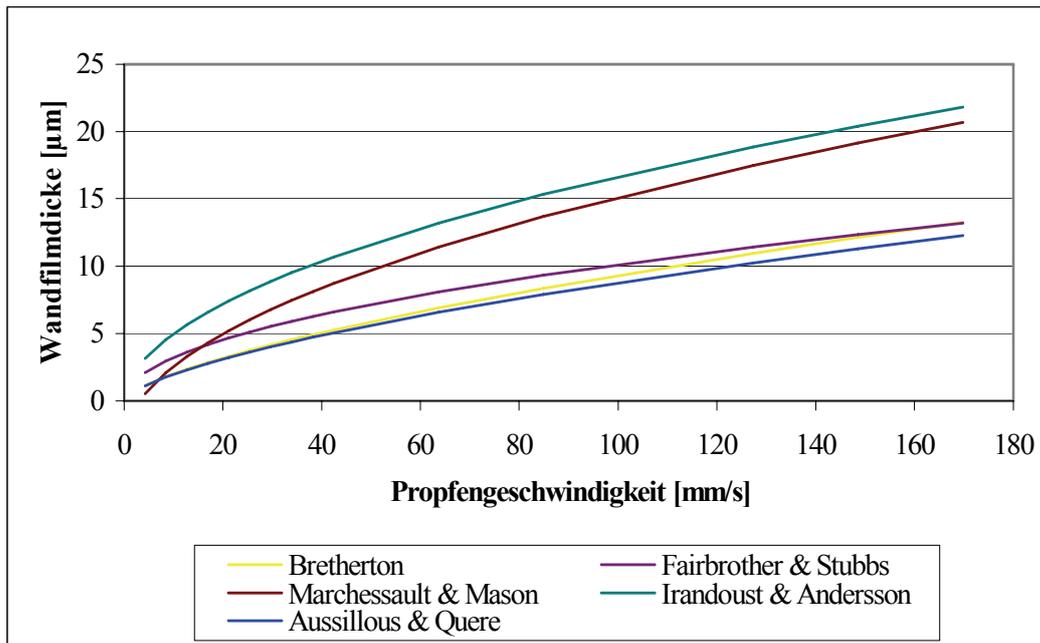


Abbildung (A) 4: Theoretische Wandfilmdicke für das Stoffsystem Wasser/Cyclohexan

Nachfolgend sind die erzielten Messergebnisse bezüglich der Wandfilmdicke verglichen mit den gängigen Korrelationen zusammengefasst. Es wurde jeweils die normierte Filmdicke gegen die Pfropfengeschwindigkeit aufgetragen. Das Diagramm zur Korrelation von Zorin und Churaev in der Glaskapillare sowie das Diagramm zu den Korrelationen für Gaspfropfenströmungen für das Stoffsystem Petroleum/Wasser in der Glaskapillare befinden sich in Kapitel 2.3.3.

Ab Abbildung (A) 5 ist eine Zusammenfassung der Vergleiche der erzielten Messergebnisse mit der selbst angepassten Korrelation für die geschwindigkeits- und stoffdatenabhängige Entwicklung der Wandfilmdicke beigefügt. Das Diagramm zum Stoffsystem Petroleum/Wasser in der Glaskapillare befindet sich in Kapitel 2.3.3.

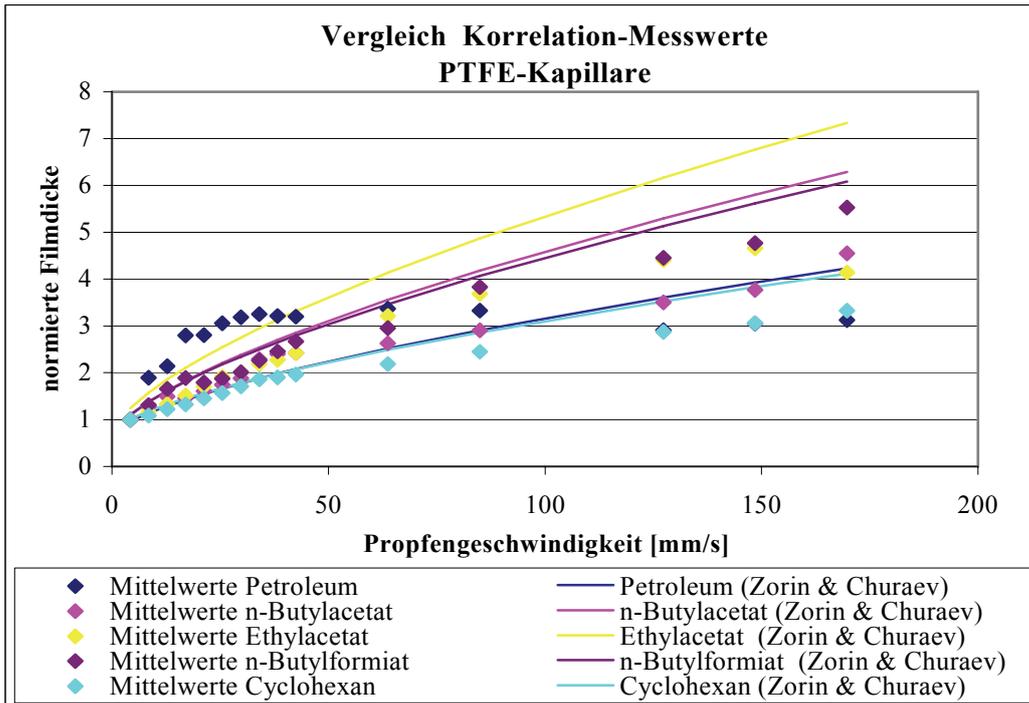


Abbildung (A) 5: Vergleich der Messergebnisse zur Wandfilmdicke mit der Korrelation von Zorin und Churaev für flüssig/flüssig-Strömungen

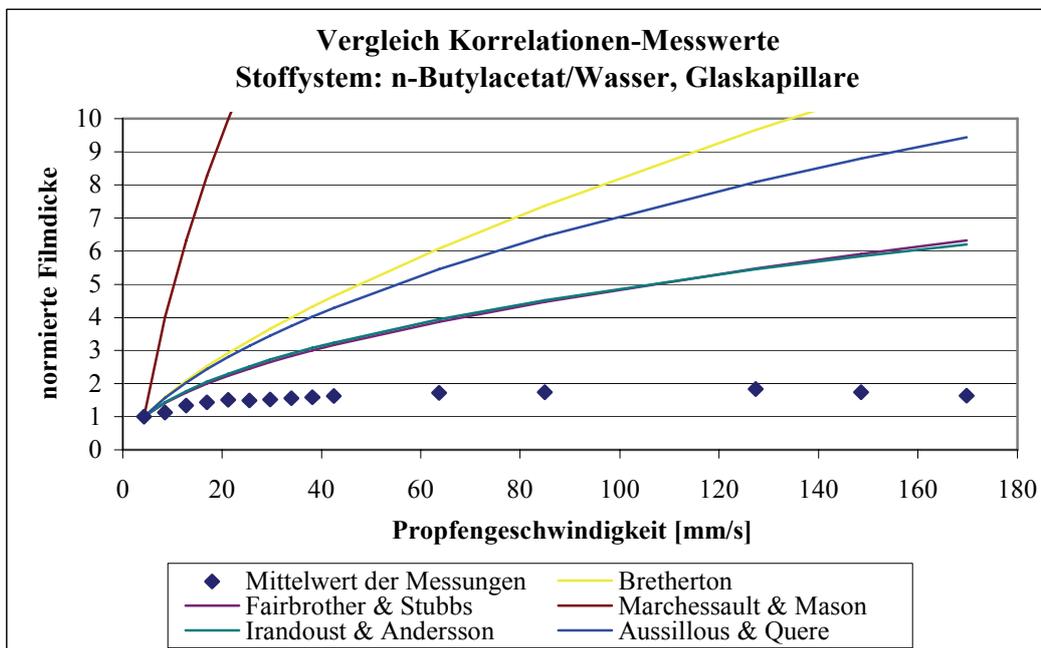


Abbildung (A) 6: Vergleich der Messergebnisse zur Wandfilmdicke mit Korrelationen für Gaspfropfenströmungen. (Stoffsystem: n-Butylacetat/Wasser, Glaskapillare)

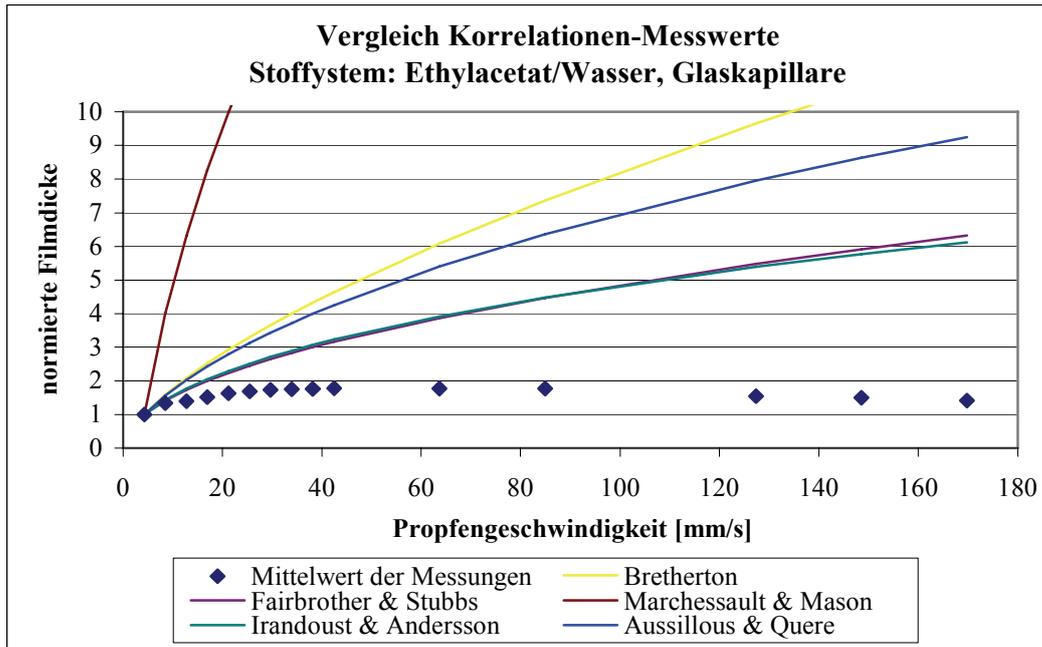


Abbildung (A) 7: Vergleich der Messergebnisse zur Wandfilmdicke mit Korrelationen für Gaspfropfenströmungen. (Stoffsystem: Ethylacetat/Wasser, Glaskapillare)

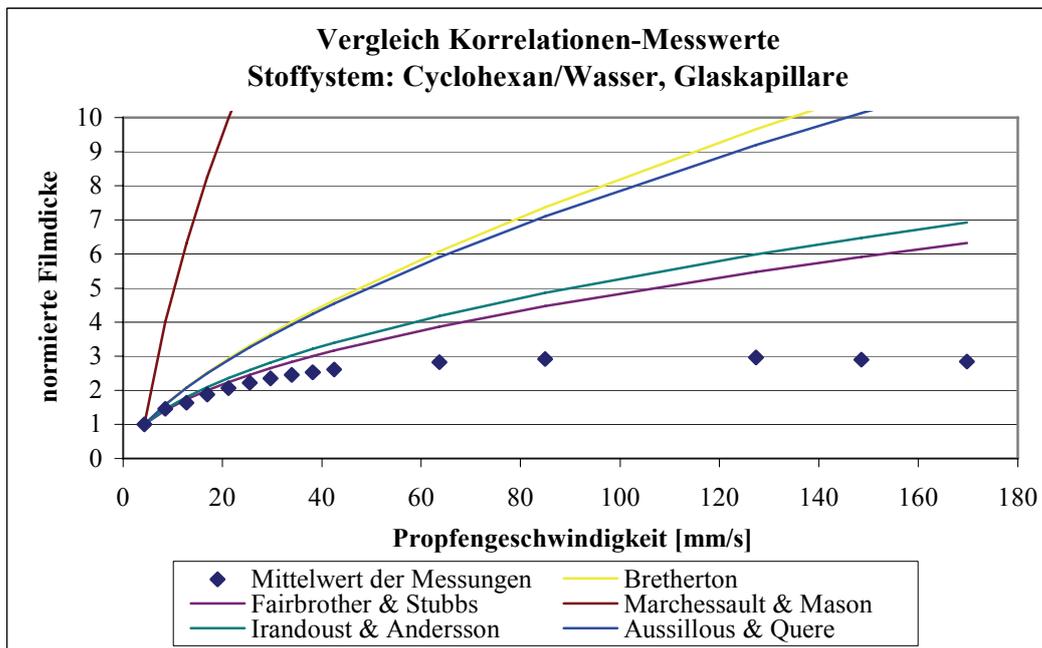


Abbildung (A) 8: Vergleich der Messergebnisse zur Wandfilmdicke mit Korrelationen für Gaspfropfenströmungen. (Stoffsystem: Cyclohexan/Wasser, Glaskapillare)

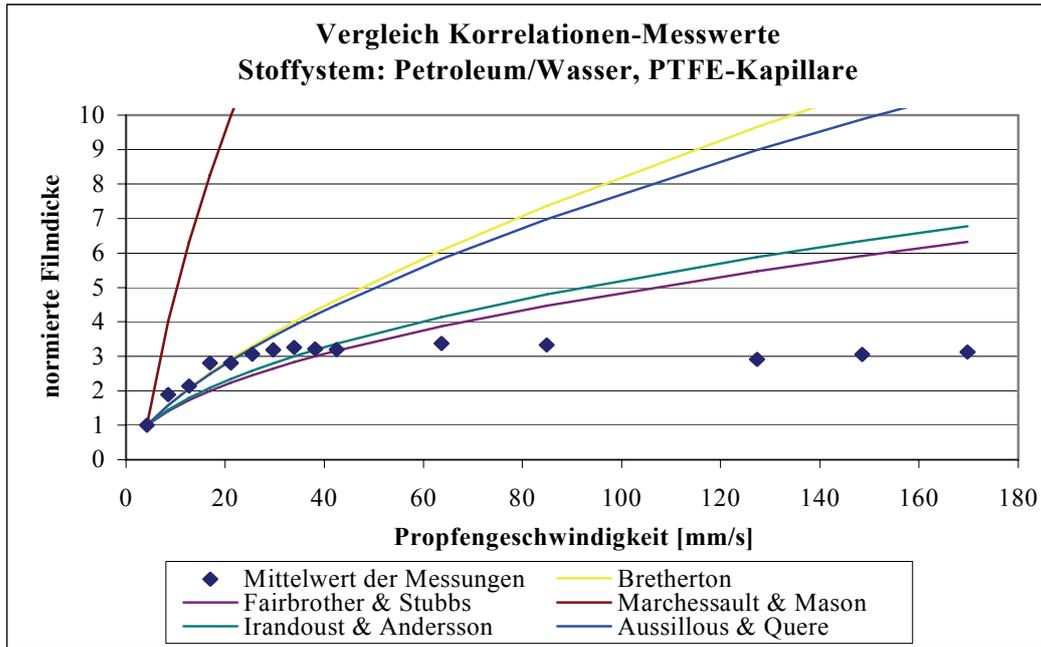


Abbildung (A) 9: Vergleich der Messergebnisse zur Wandfilmdicke mit Korrelationen für Gaspfropfenströmungen. (Stoffsystem: Petroleum/Wasser, PTFE-Kapillare)

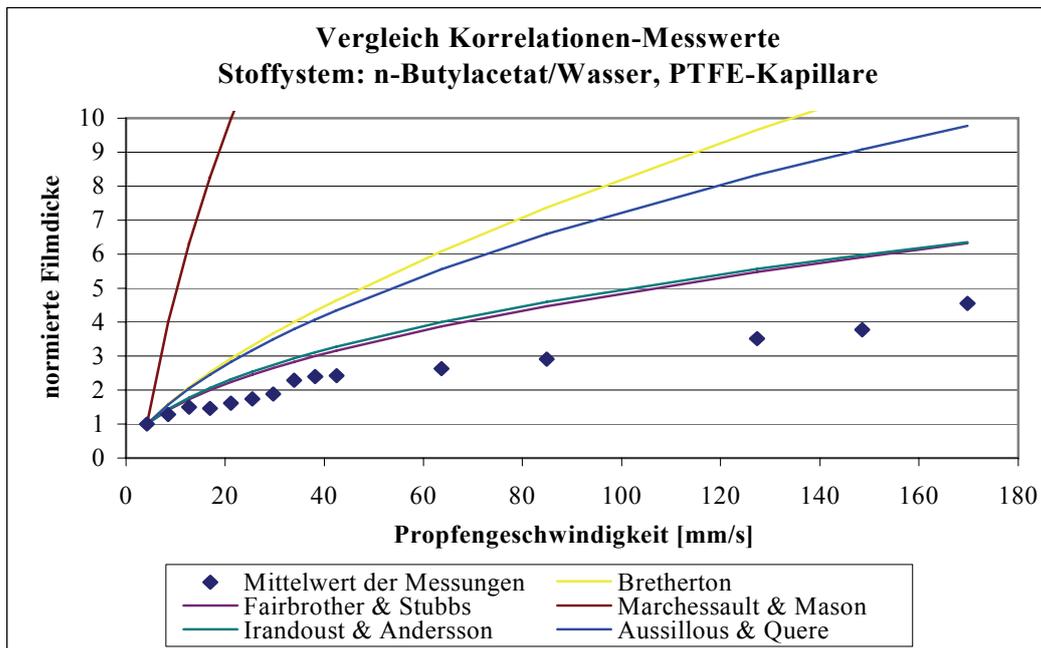


Abbildung (A) 10: Vergleich der Messergebnisse zur Wandfilmdicke mit Korrelationen für Gaspfropfenströmungen. (Stoffsystem: n-Butylacetat/Wasser, PTFE-Kapillare)

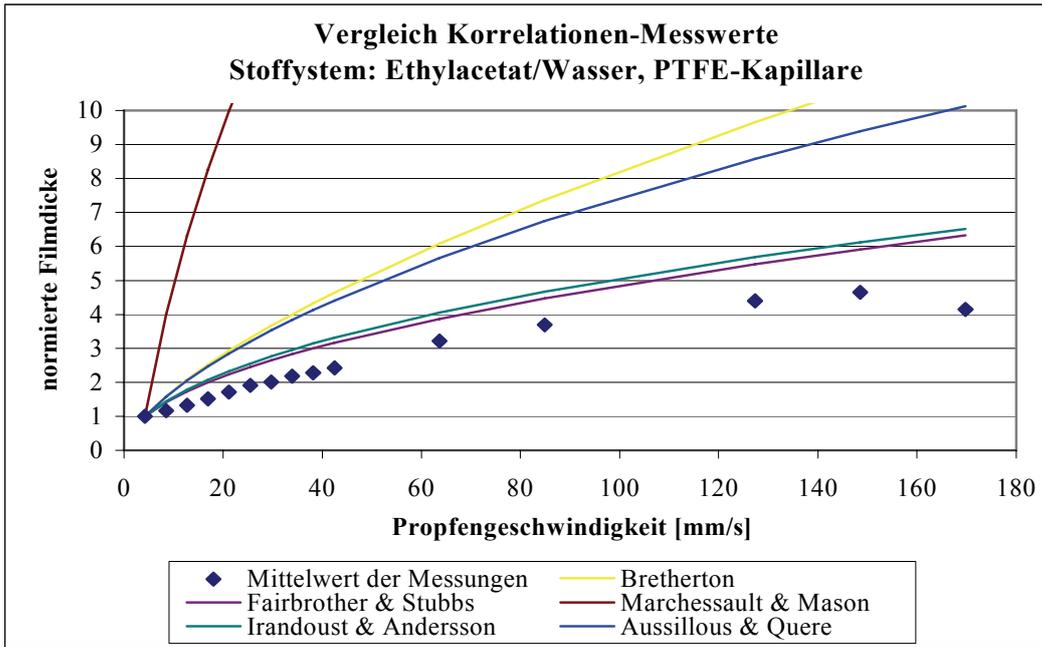


Abbildung (A) 11: Vergleich der Messergebnisse zur Wandfilmdicke mit Korrelationen für Gaspfropfenströmungen. (Stoffsystem: Ethylacetat/Wasser, PTFE-Kapillare)

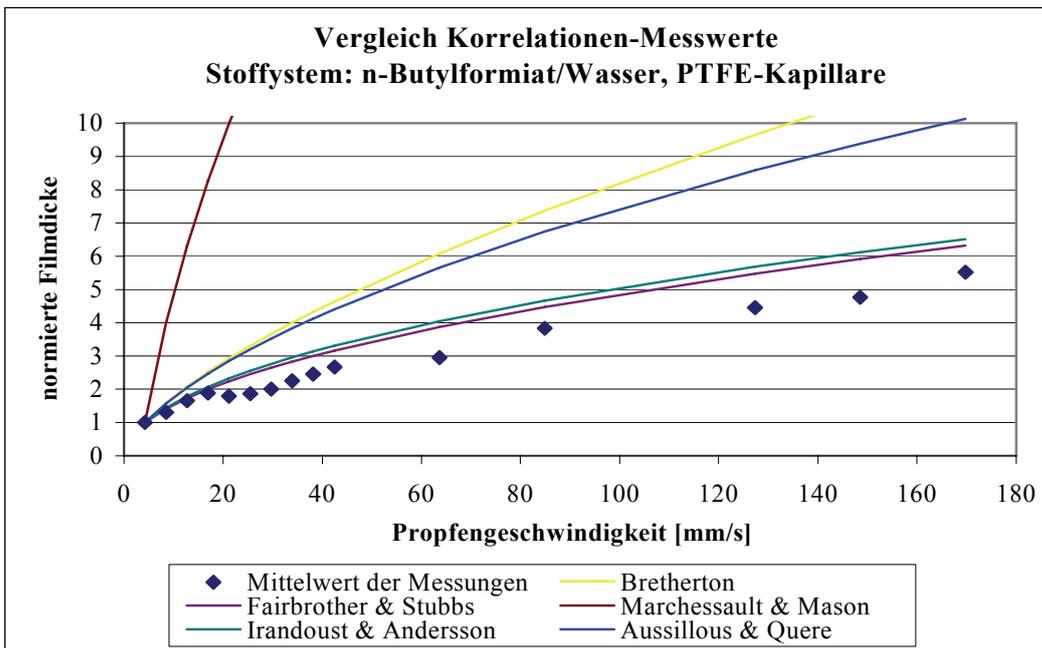


Abbildung (A) 12: Vergleich der Messergebnisse zur Wandfilmdicke mit Korrelationen für Gaspfropfenströmungen. (Stoffsystem: n-Butylformiat/Wasser, PTFE-Kapillare)

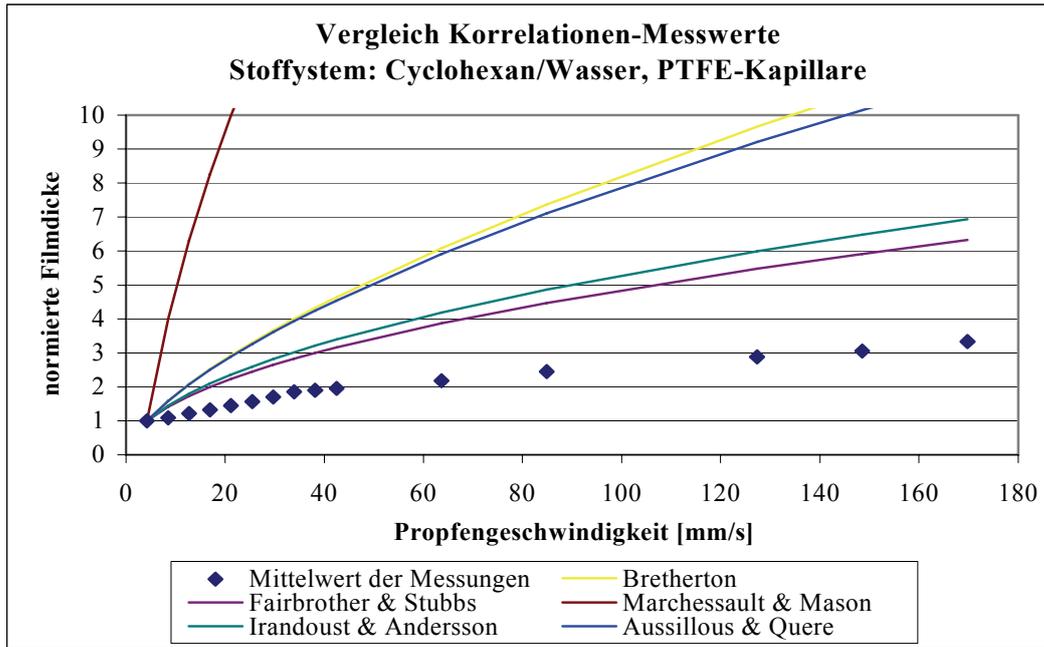


Abbildung (A) 13: Vergleich der Messergebnisse zur Wandfilmdicke mit Korrelationen für Gaspfropfenströmungen.  
(Stoffsystem: Cyclohexan/Wasser, PTFE-Kapillare)

## 6.8 Vergleich der Messergebnisse mit gängigen Korrelationen

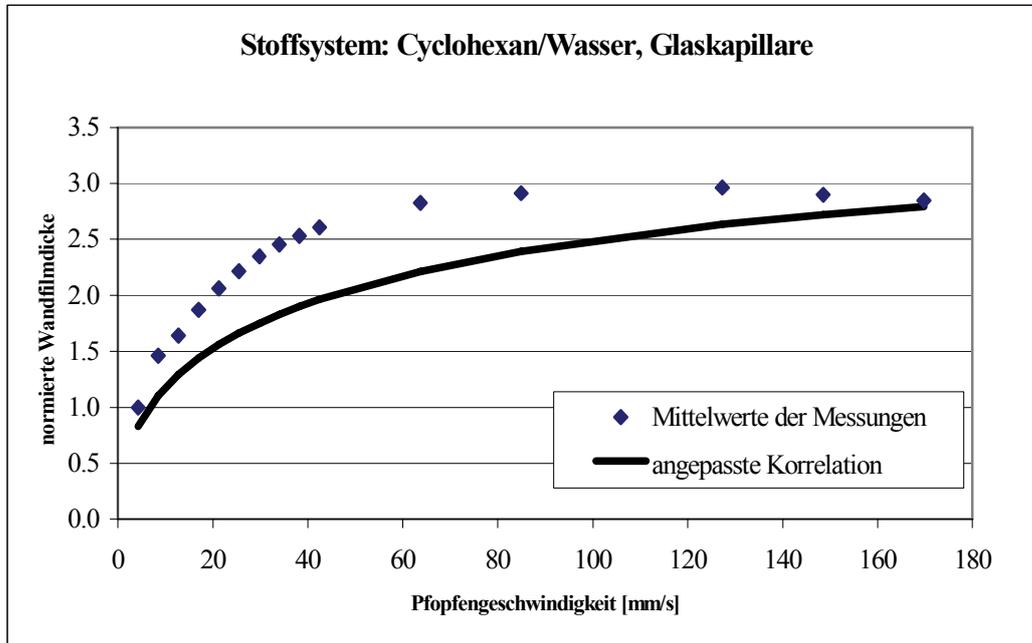


Abbildung (A) 14: Vergleich der angepassten Korrelation mit den erzielten Messergebnissen (Stoffsystem: Cyclohexan/Wasser, Glaskapillare)

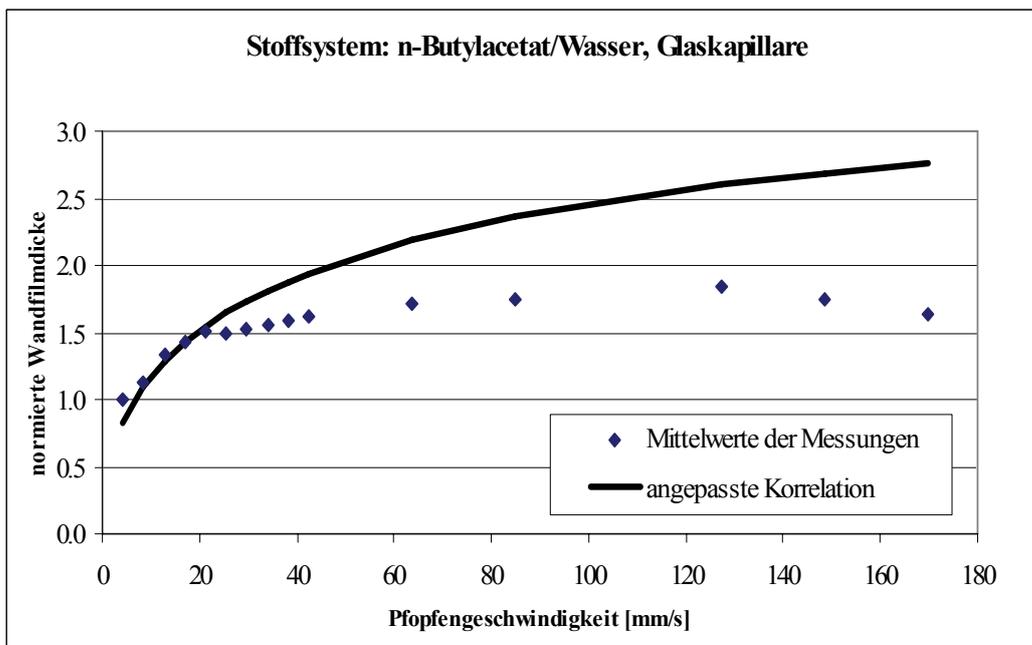


Abbildung (A) 15: Vergleich der angepassten Korrelation mit den erzielten Messergebnissen (Stoffsystem: n-Butylacetat/Wasser, Glaskapillare)

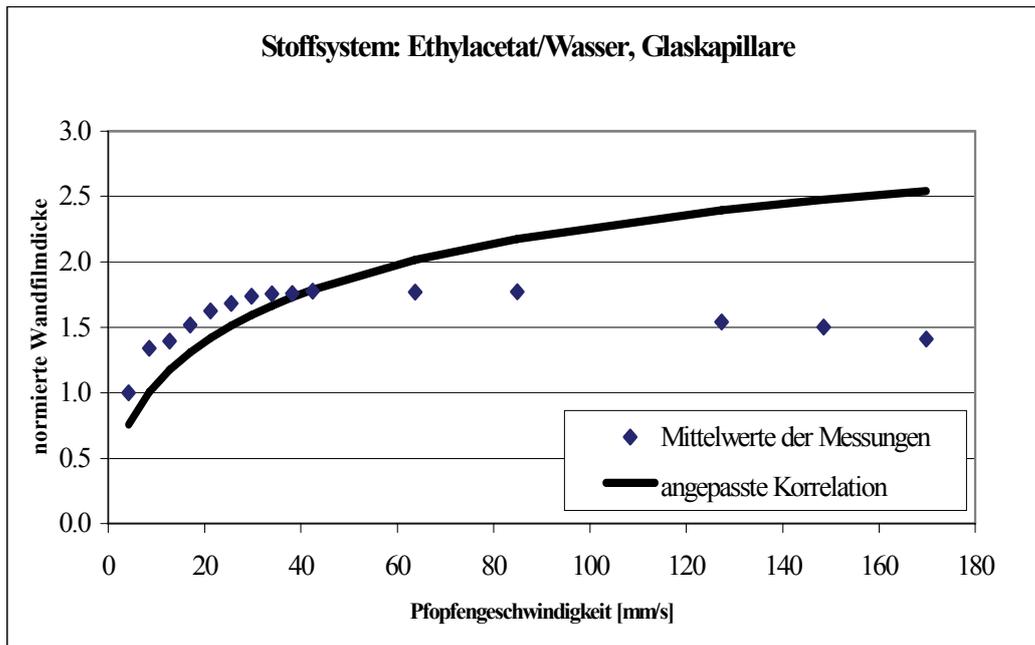


Abbildung (A) 16: Vergleich der angepassten Korrelation mit den erzielten Messergebnissen (Stoffsystem: Ethylacetat/Wasser, Glaskapillare)

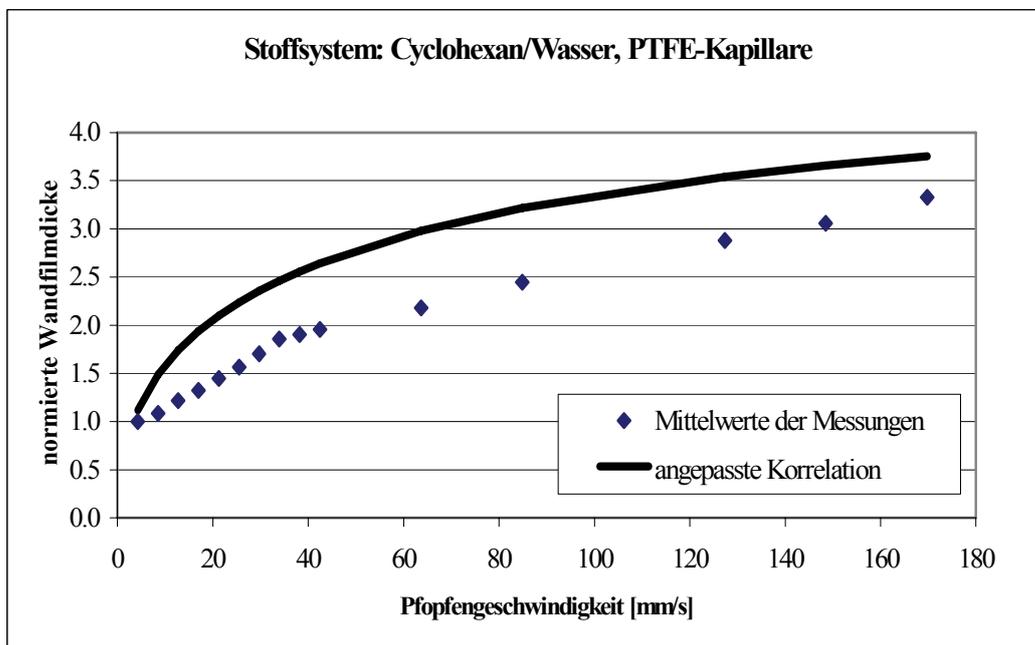


Abbildung (A) 17: Vergleich der angepassten Korrelation mit den erzielten Messergebnissen (Stoffsystem: Cyclohexan/Wasser, PTFE-Kapillare)

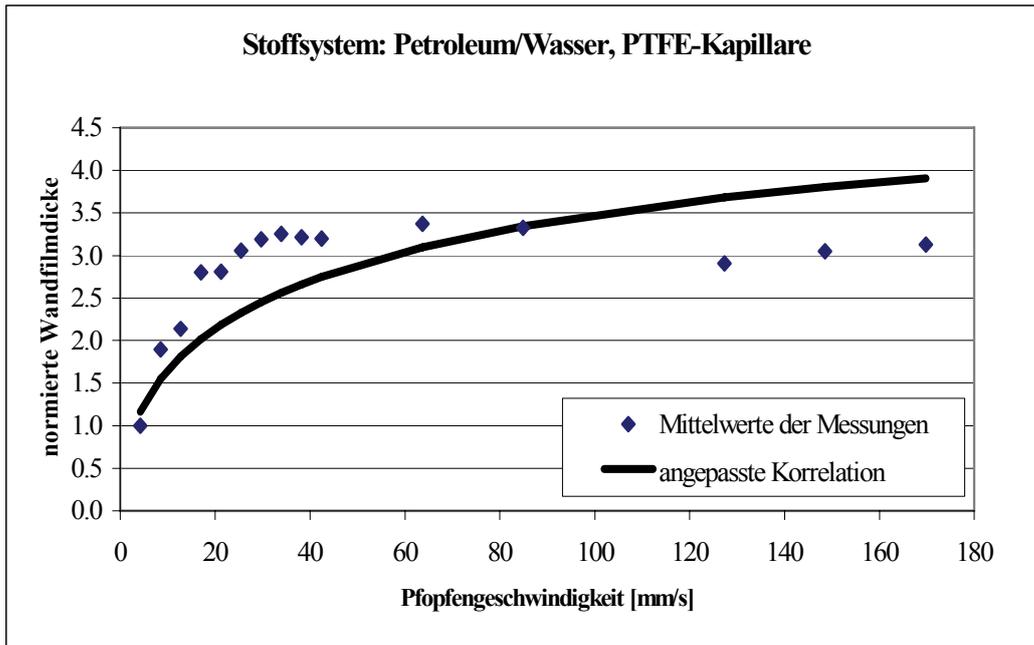


Abbildung (A) 18: Vergleich der angepassten Korrelation mit den erzielten Messergebnissen (Stoffsystem: Petroleum/Wasser, PTFE-Kapillare)

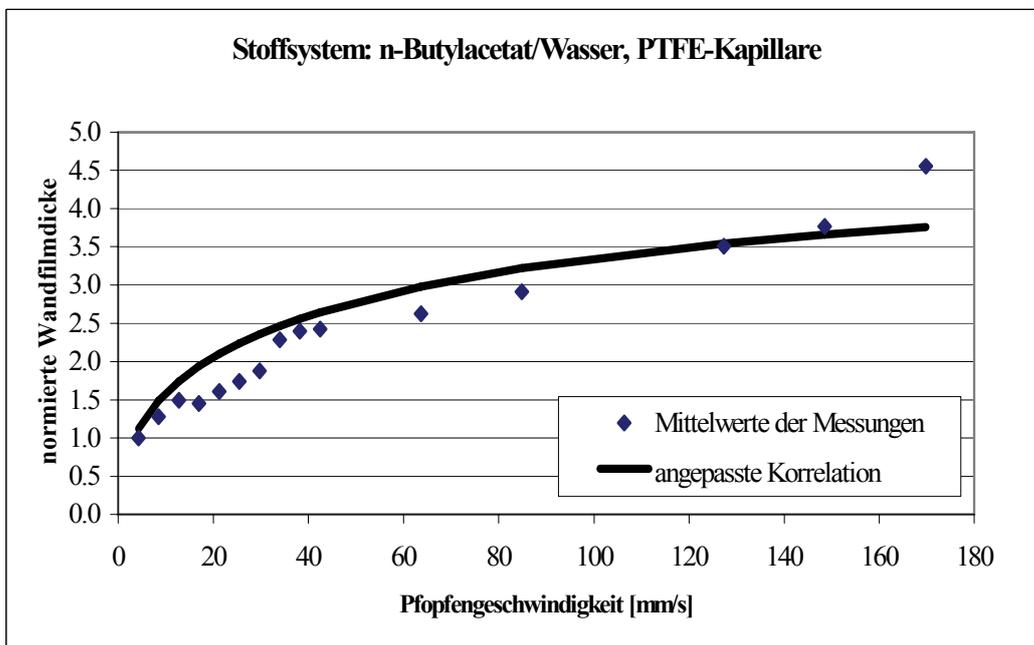


Abbildung (A) 19: Vergleich der angepassten Korrelation mit den erzielten Messergebnissen (Stoffsystem: n-Butylacetat/Wasser, PTFE-Kapillare)

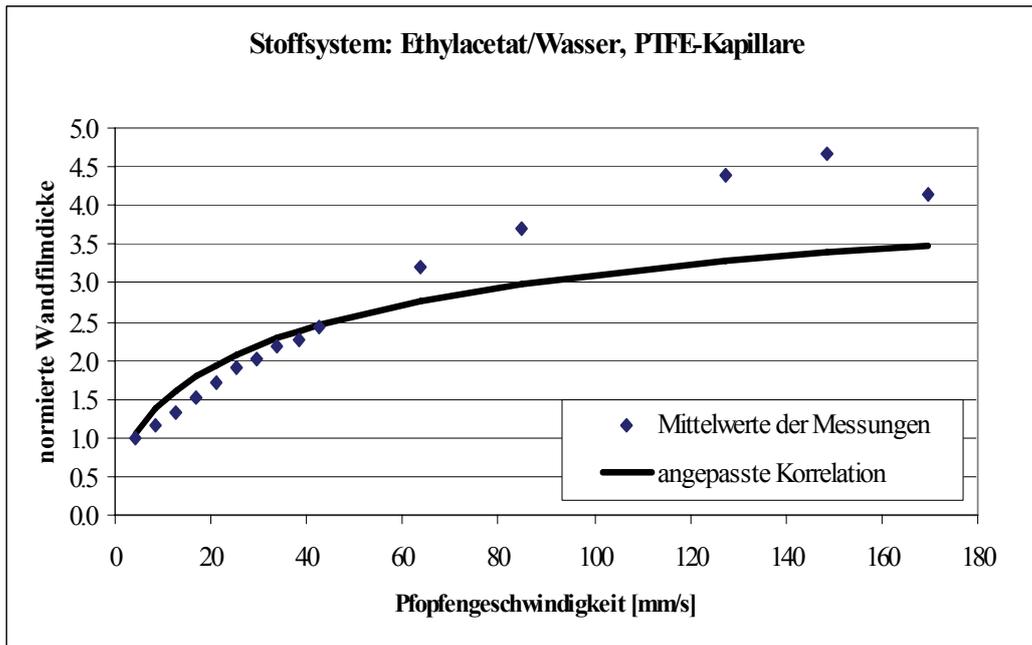


Abbildung (A) 20: Vergleich der angepassten Korrelation mit den erzielten Messergebnissen (Stoffsystem: Ethylacetat/Wasser, PTFE-Kapillare)

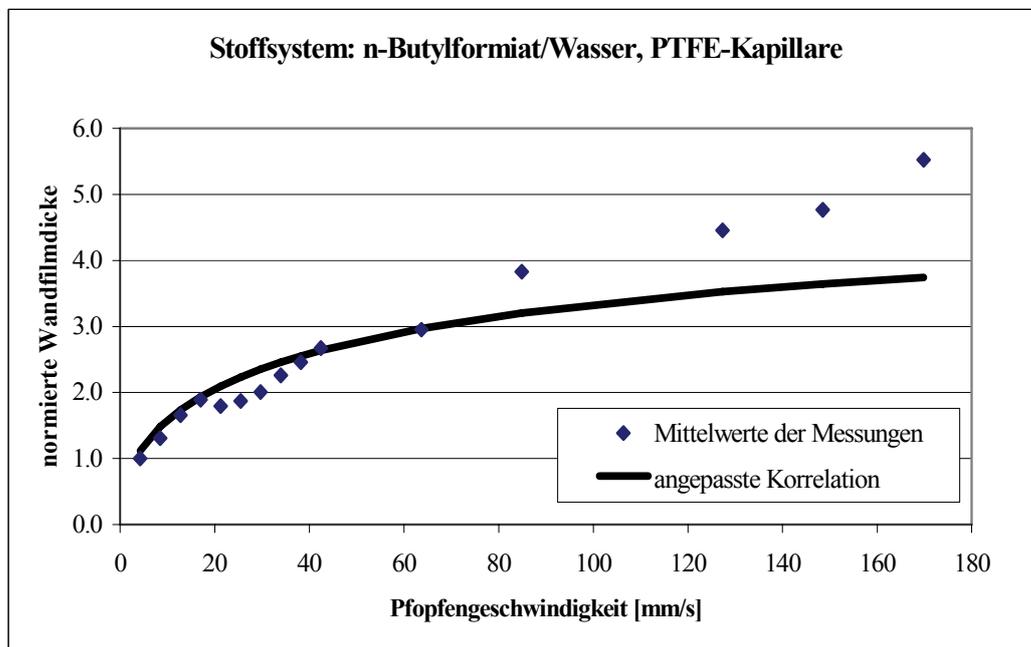


Abbildung (A) 21: Vergleich der angepassten Korrelation mit den erzielten Messergebnissen (Stoffsystem: n-Butylformiat/Wasser, PTFE-Kapillare)

## 6.9 Zur optischen Charakterisierung der Propfenlängen und Abstände

Entwicklung der Pfropfenlängen ( $l_{\text{Pfropfen}}$ ) der untersuchten Stoffsysteme in der Glaskapillare und in der PTFE-Kapillare in Abhängigkeit der Strömungsgeschwindigkeit (Diagramm zum Stoffsystem Petroleum/Wasser in der Glaskapillare).

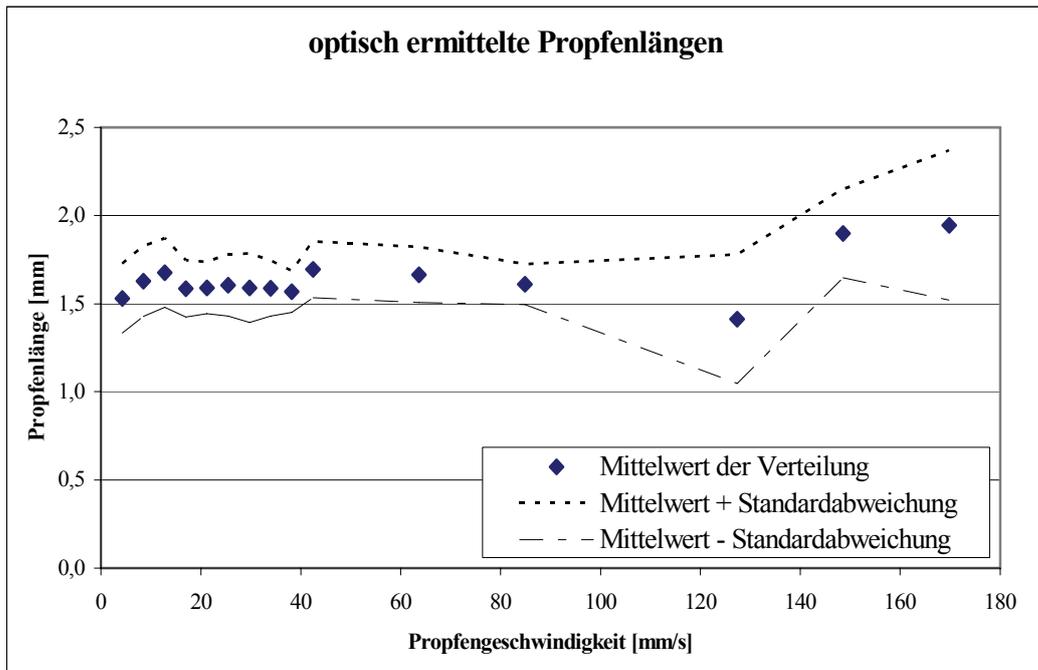


Abbildung (A) 22: Ergebnis der Auswertung zur geschwindigkeitsabhängigen Entwicklung der Pfropfenlängen (Stoffsystem: n-Butylacetat/Wasser, Glaskapillare)

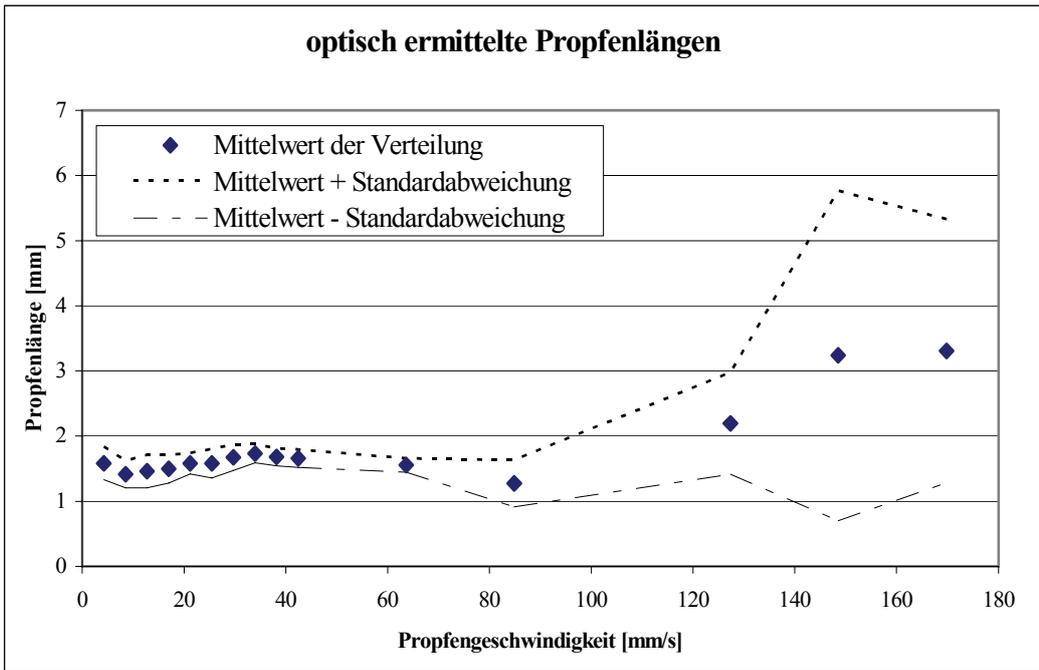


Abbildung (A) 23 Ergebnis der Auswertung zur geschwindigkeitsabhängigen Entwicklung der Pfropfenlängen (Stoffsystem: Ethylacetat/Wasser, Glaskapillare)

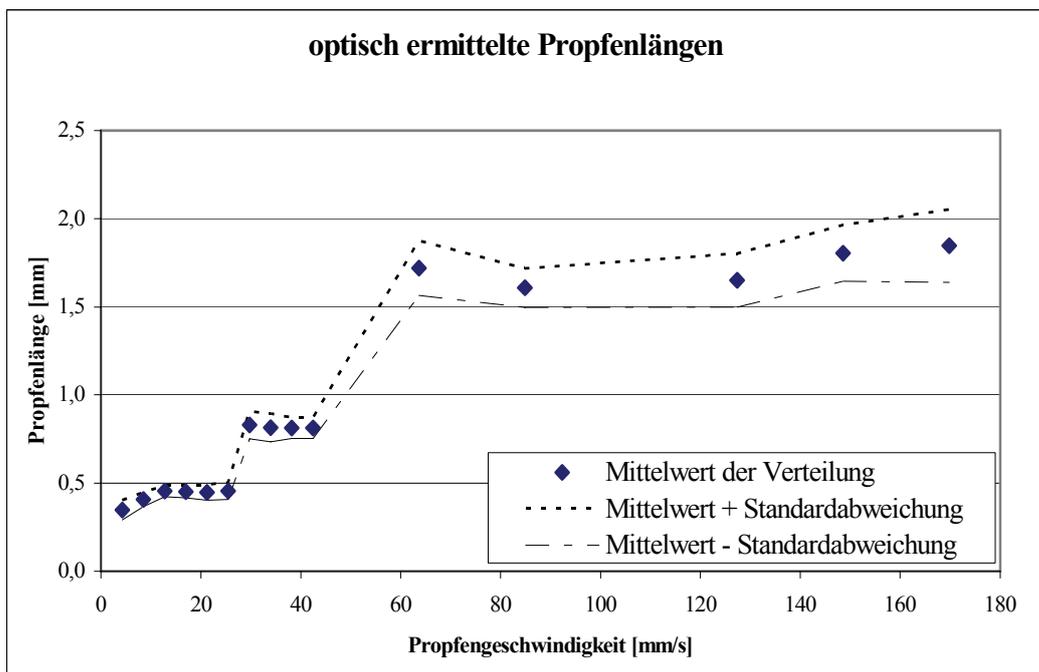


Abbildung (A) 24: Ergebnis der Auswertung zur geschwindigkeitsabhängigen Entwicklung der Pfropfenlängen (Stoffsystem: Cyclohexan/Wasser, Glaskapillare)

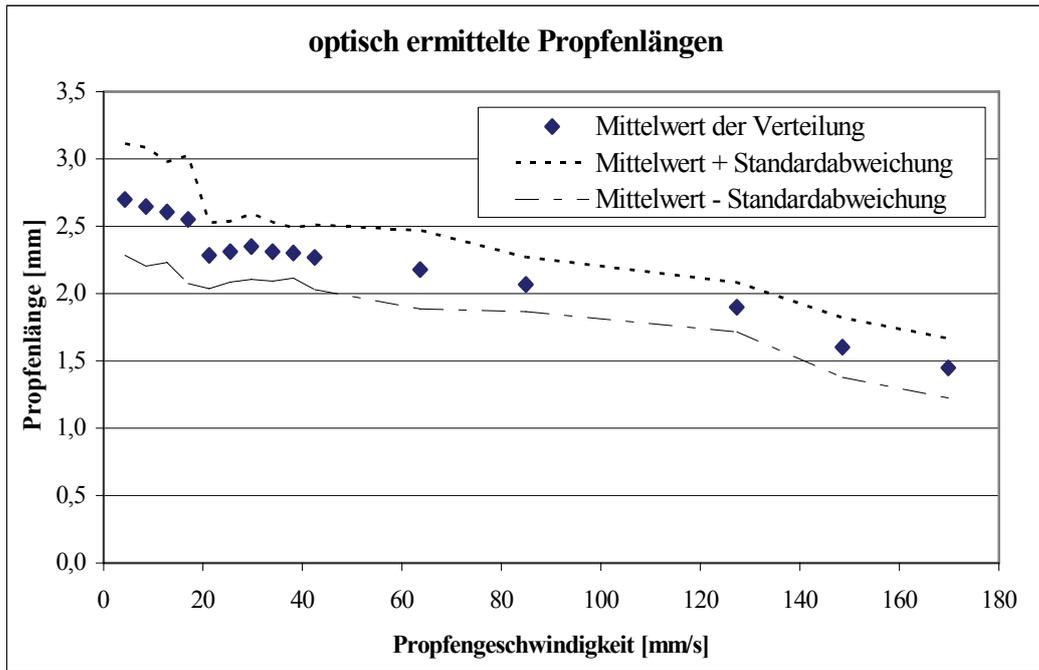


Abbildung (A) 25: Ergebnis der Auswertung zur geschwindigkeitsabhängigen Entwicklung der Pfropfenlängen (Stoffsystem: Petroleum/Wasser, PTFE-Kapillare)

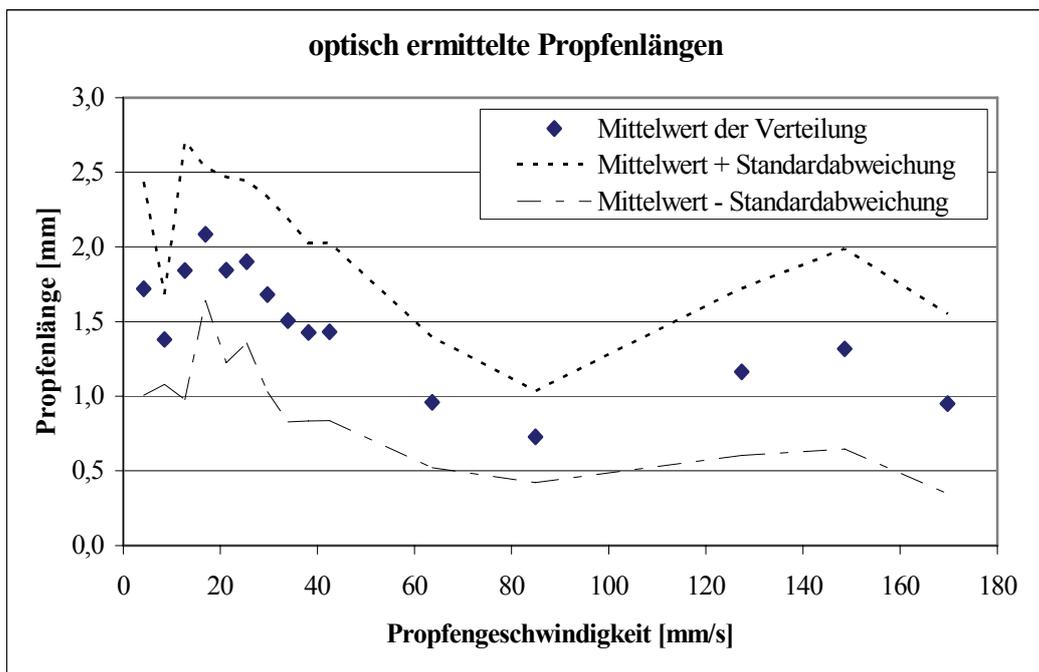


Abbildung (A) 26: Ergebnis der Auswertung zur geschwindigkeitsabhängigen Entwicklung der Pfropfenlängen (Stoffsystem: n-Butylacetat/Wasser, PTFE-Kapillare)

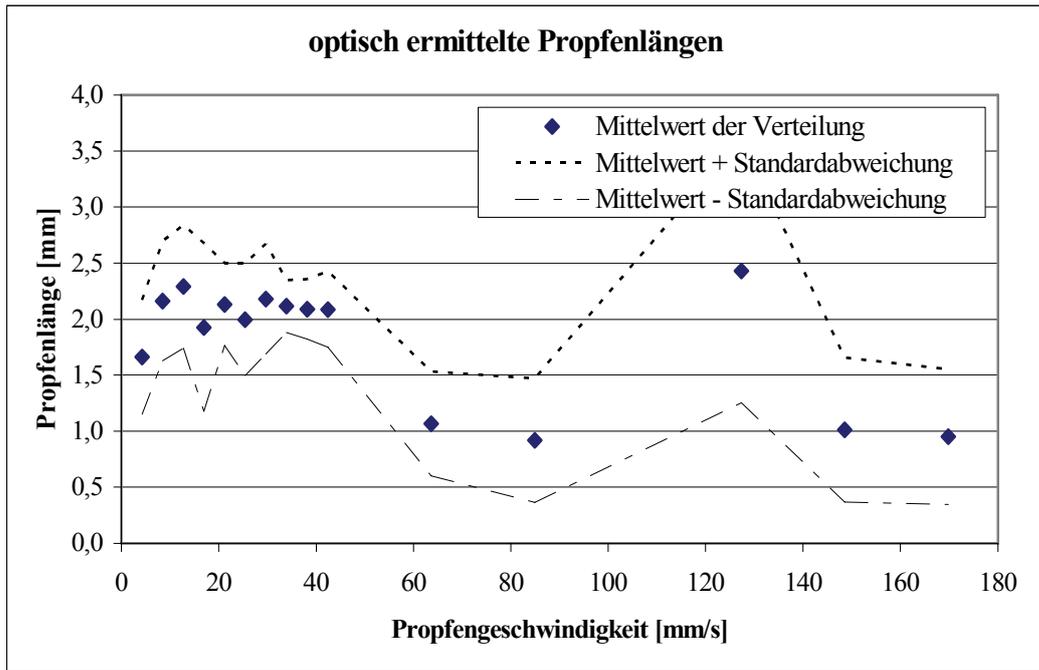


Abbildung (A) 27: Ergebnis der Auswertung zur geschwindigkeitsabhängigen Entwicklung der Ppropfenlängen (Stoffsystem: Ethylacetat/Wasser, PTFE-Kapillare)

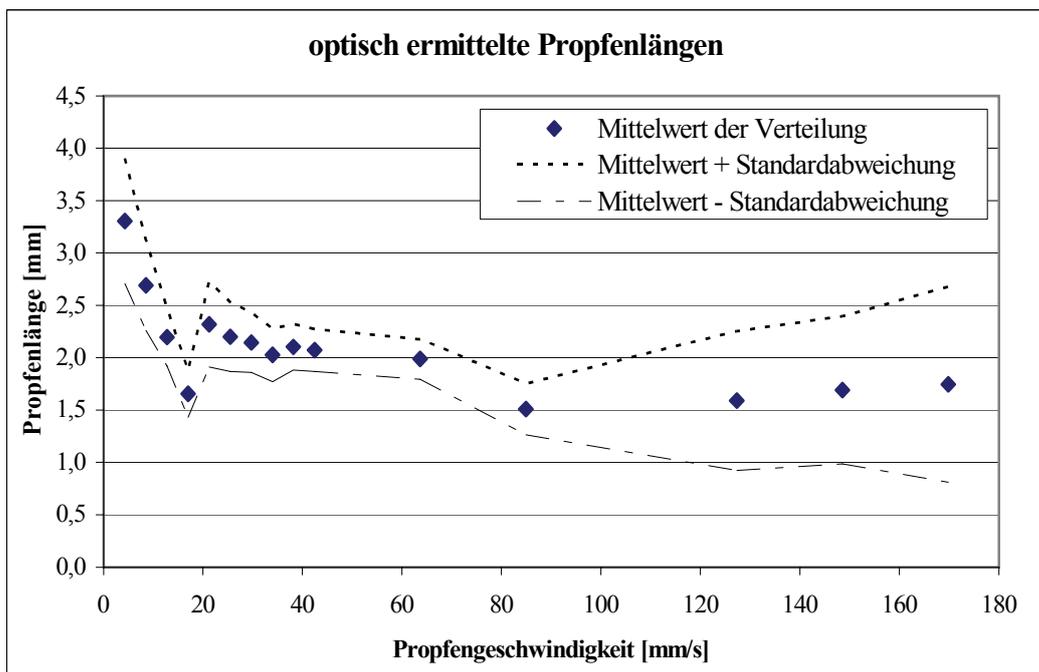


Abbildung (A) 28: Ergebnis der Auswertung zur geschwindigkeitsabhängigen Entwicklung der Ppropfenlängen (Stoffsystem: n-Butylformiat/Wasser, PTFE-Kapillare)

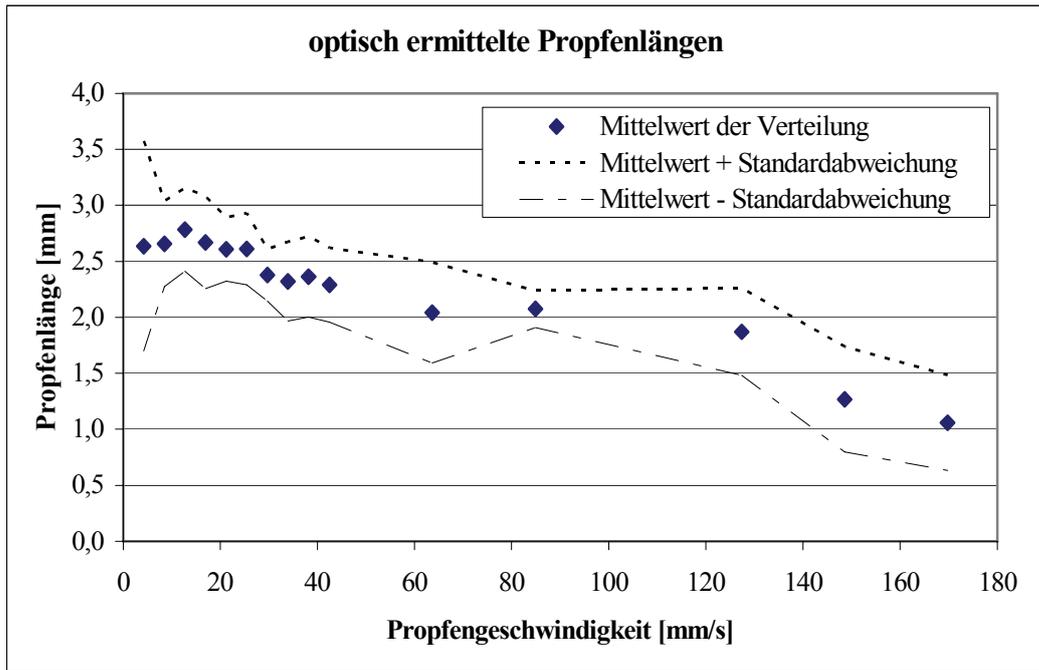


Abbildung (A) 29: Ergebnis der Auswertung zur geschwindigkeitsabhängigen Entwicklung der Pfropfenlängen (Stoffsystem: Cyclohexan/Wasser, PTFE-Kapillare)

Entwicklung der Pfropfenabstände ( $a_{Pfropfen}$ ) der untersuchten Stoffsysteme in der Glaskapillare und in der PTFE-Kapillare in Abhängigkeit der Strömungsgeschwindigkeit (Diagramm zum Stoffsystem Petroleum/Wasser in der Glaskapillare).

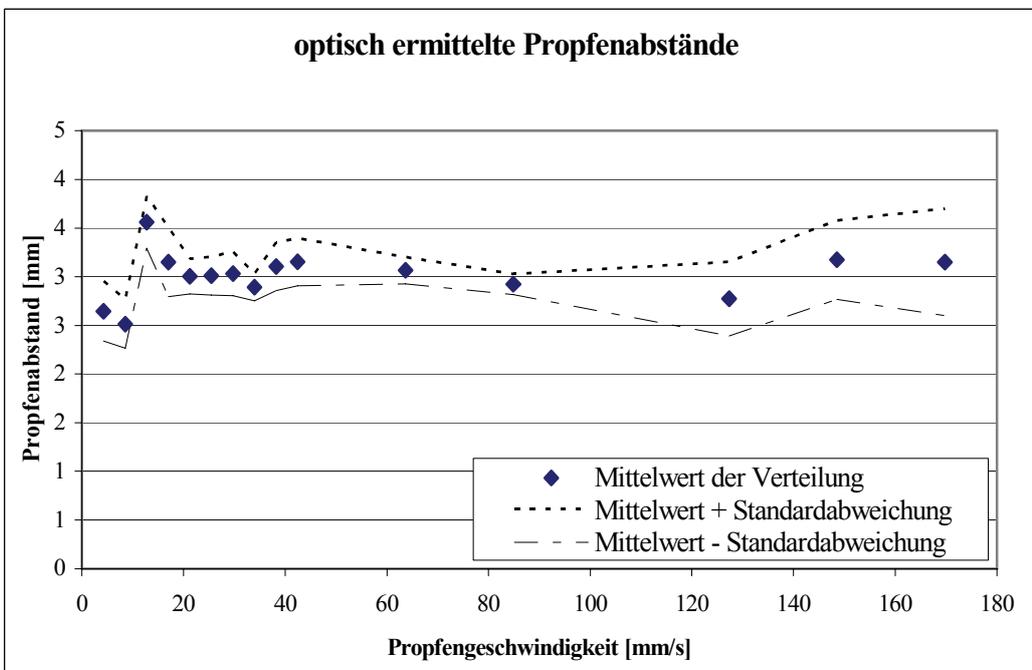


Abbildung (A) 30: Ergebnis der Auswertung zur geschwindigkeitsabhängigen Entwicklung der Pfropfenabstände (Stoffsystem: n-Butylacetat/Wasser, Glaskapillare)

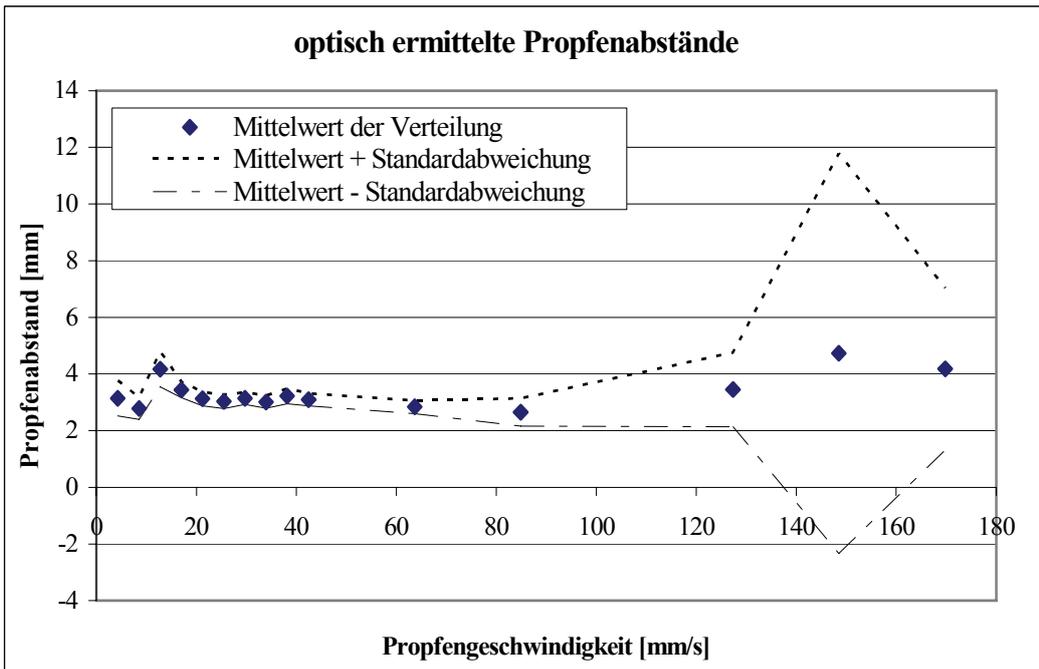


Abbildung (A) 31 Ergebnis der Auswertung zur geschwindigkeitsabhängigen Entwicklung der Ppropfenabstände (Stoffsystem: Ethylacetat/Wasser, Glaskapillare)

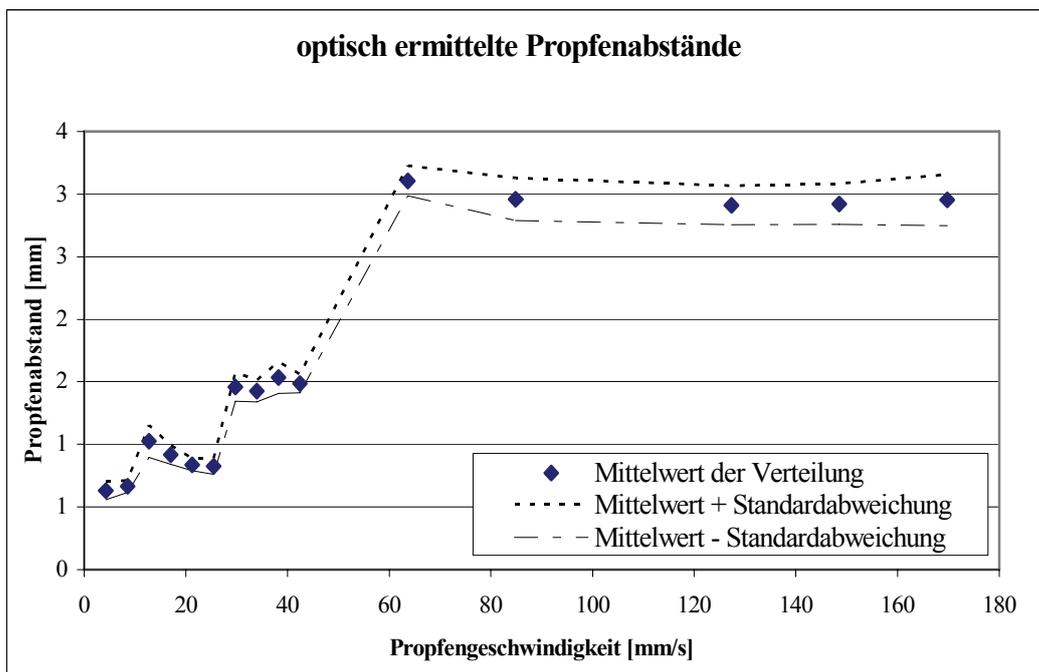


Abbildung (A) 32: Ergebnis der Auswertung zur geschwindigkeitsabhängigen Entwicklung der Ppropfenabstände (Stoffsystem: Cyclohexan/Wasser, Glaskapillare)

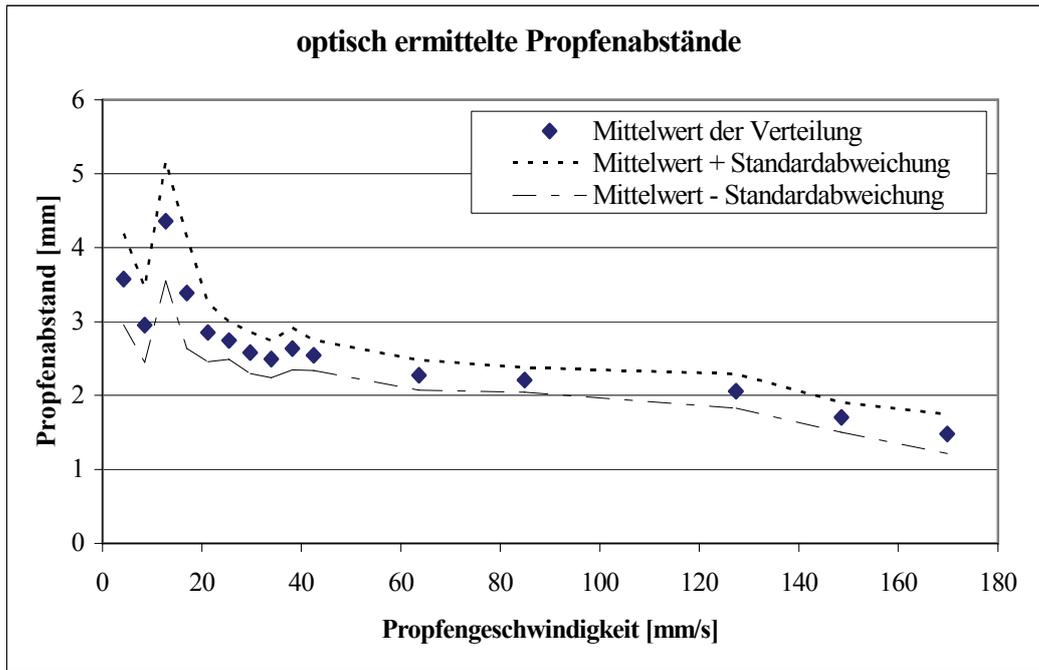


Abbildung (A) 33: Ergebnis der Auswertung zur geschwindigkeitsabhängigen Entwicklung der Pfropfenabstände (Stoffsystem: Petroleum/Wasser, PTFE-Kapillare)

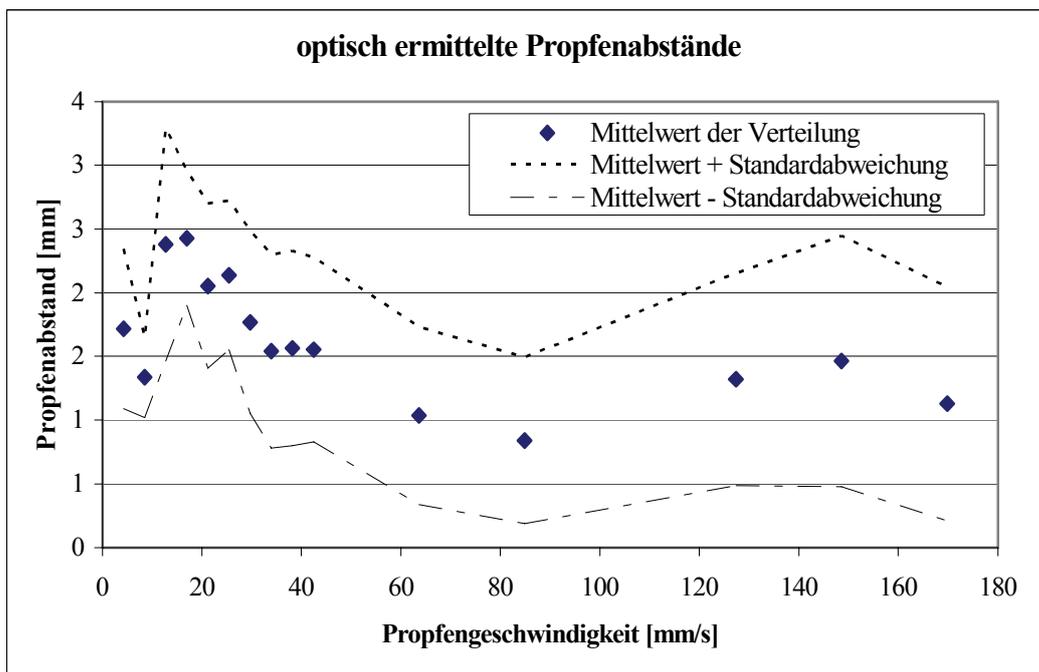


Abbildung (A) 34: Ergebnis der Auswertung zur geschwindigkeitsabhängigen Entwicklung der Pfropfenabstände (Stoffsystem: n-Butylacetat/Wasser, PTFE-Kapillare)

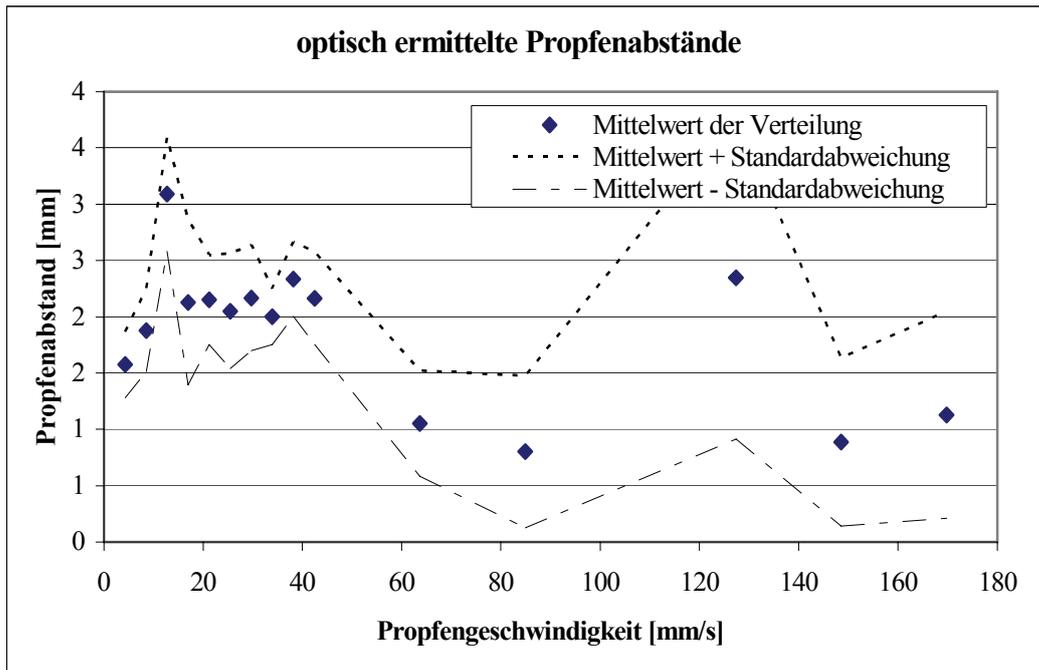


Abbildung (A) 35: Ergebnis der Auswertung zur geschwindigkeitsabhängigen Entwicklung der Pfpfenabstände (Stoffsystem: Ethylacetat/Wasser, PTFE-Kapillare)

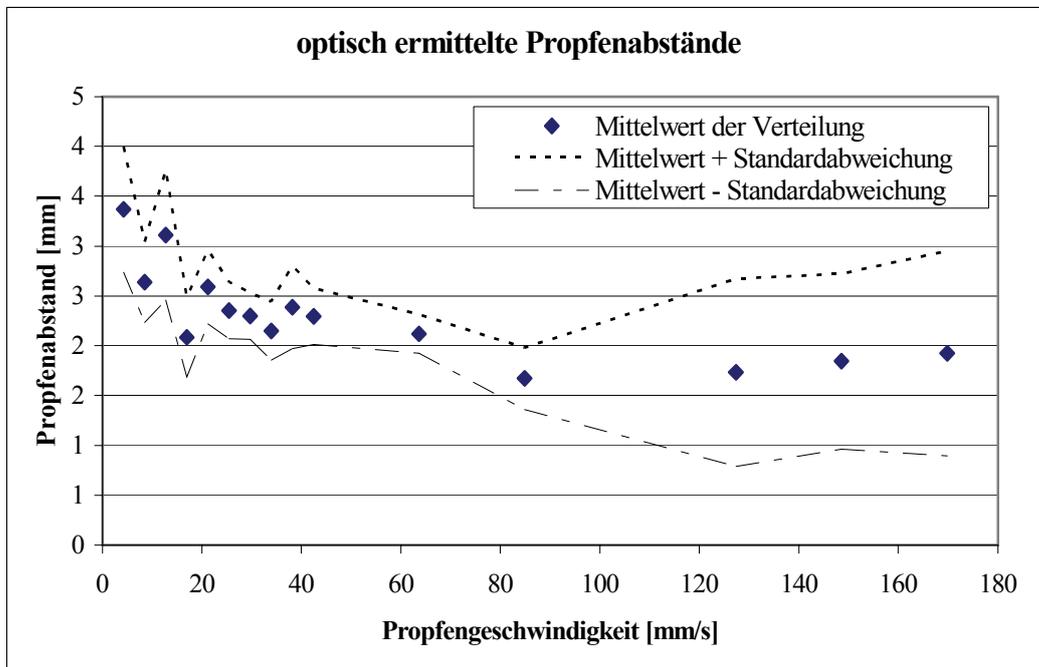


Abbildung (A) 36: Ergebnis der Auswertung zur geschwindigkeitsabhängigen Entwicklung der Pfpfenabstände (Stoffsystem: n-Butylformiat/Wasser, PTFE-Kapillare)

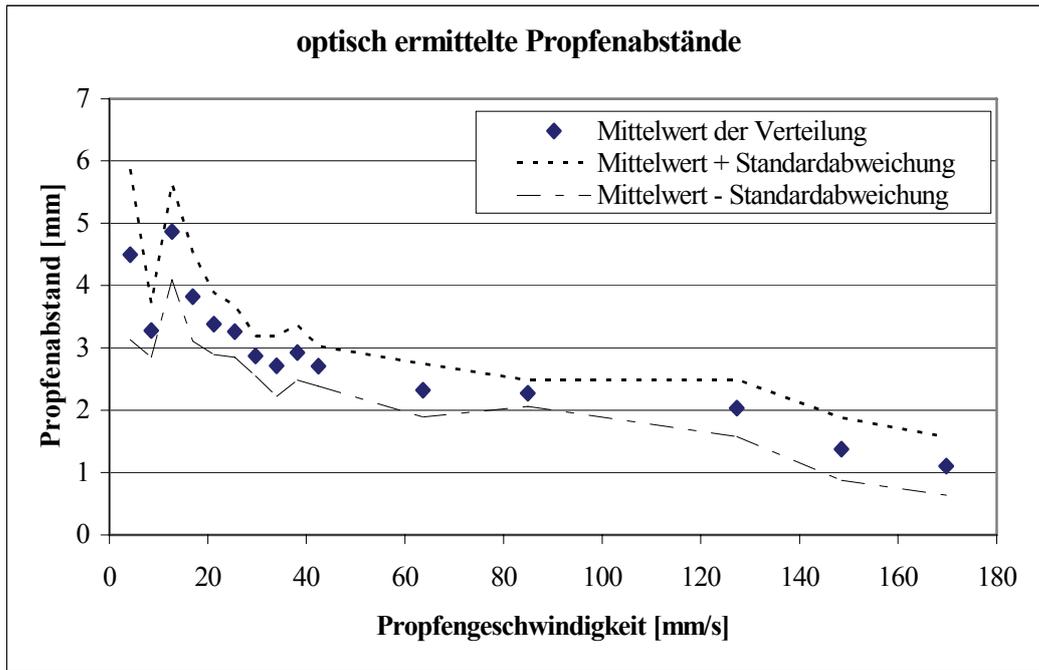


Abbildung (A) 37: Ergebnis der Auswertung zur geschwindigkeitsabhängigen Entwicklung der Ppropfenabstände (Stoffsystem: Cyclohexan/Wasser, PTFE-Kapillare)

**Entwicklung der Messergebnisse zur Wandfilmdicke (h) der untersuchten Stoffsysteme in Abhängigkeit der Strömungsgeschwindigkeit**

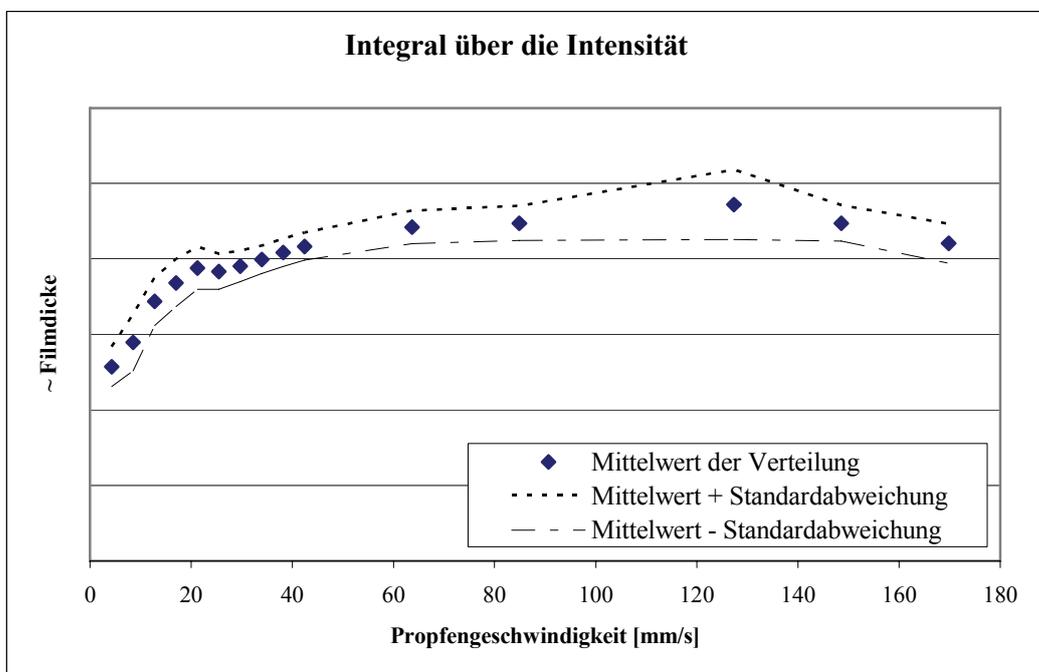


Abbildung (A) 38: Ergebnis der Auswertung zur geschwindigkeitsabhängigen Entwicklung der Wandfilmdicke (Stoffsystem: n-Butylacetat/Wasser, Glaskapillare)

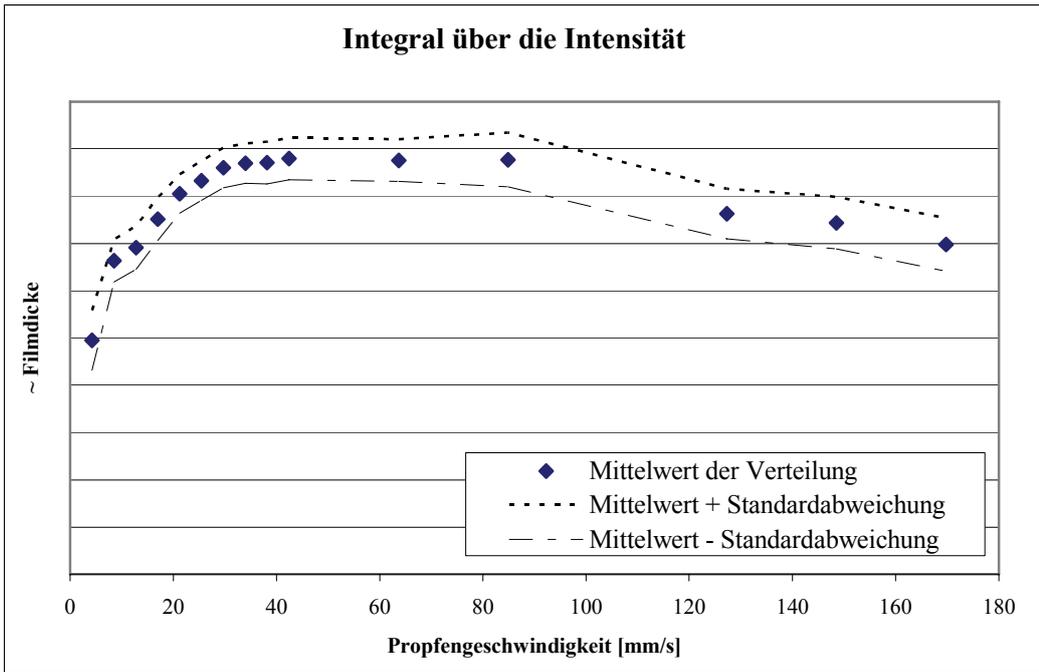


Abbildung (A) 39 Ergebnis der Auswertung zur geschwindigkeitsabhängigen Entwicklung der Wandfilmdicke (Stoffsystem: Ethylacetat/Wasser, Glaskapillare)

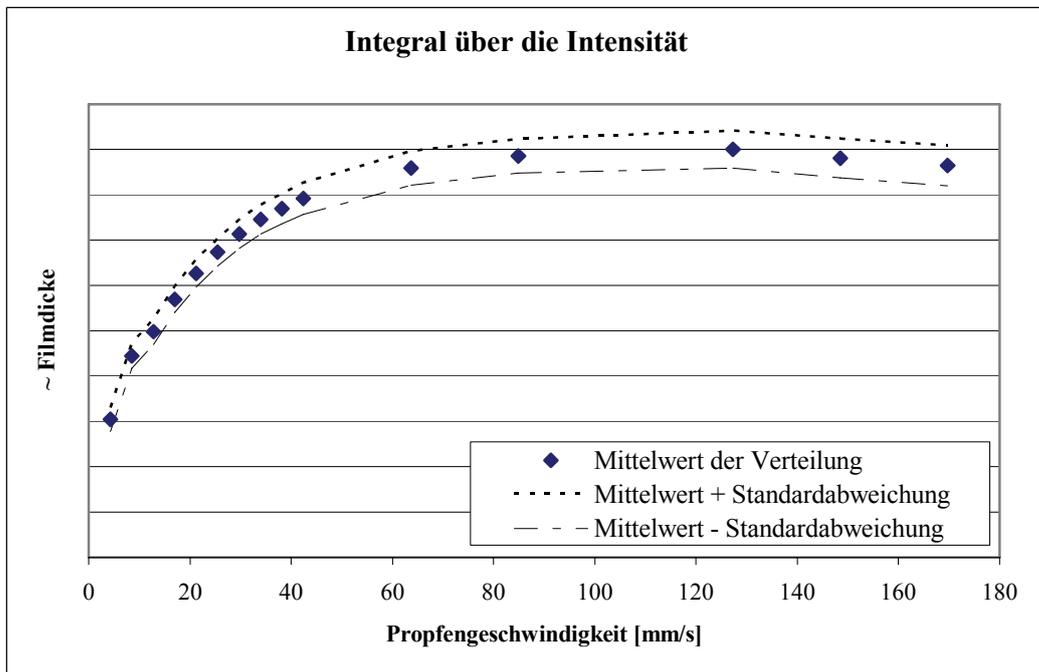


Abbildung (A) 40: Ergebnis der Auswertung zur geschwindigkeitsabhängigen Entwicklung der Wandfilmdicke (Stoffsystem: Cyclohexan/Wasser, Glaskapillare)

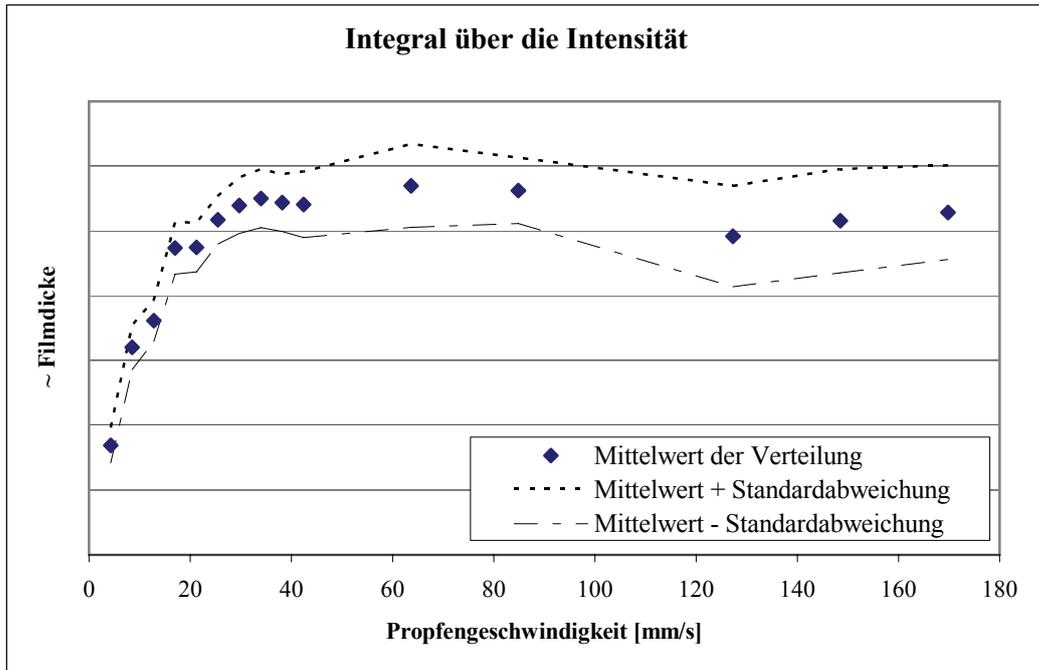


Abbildung (A) 41: Ergebnis der Auswertung zur geschwindigkeitsabhängigen Entwicklung der Wandfilmdicke (Stoffsystem: Petroleum/Wasser, PTFE-Kapillare)

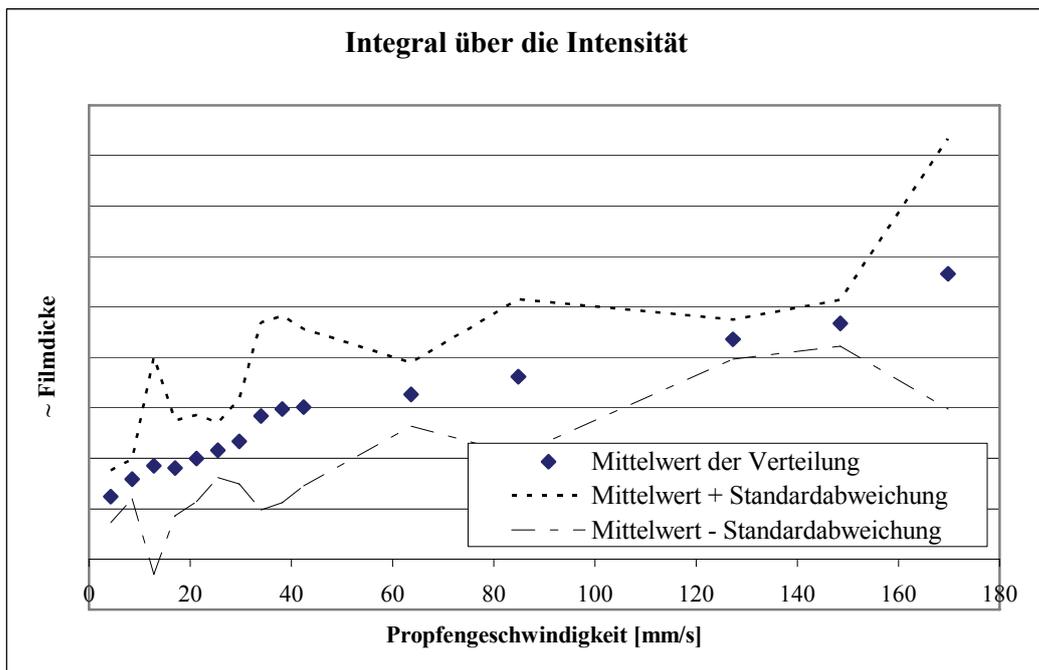


Abbildung (A) 42: Ergebnis der Auswertung zur geschwindigkeitsabhängigen Entwicklung der Wandfilmdicke (Stoffsystem: n-Butylacetat/Wasser, PTFE-Kapillare)

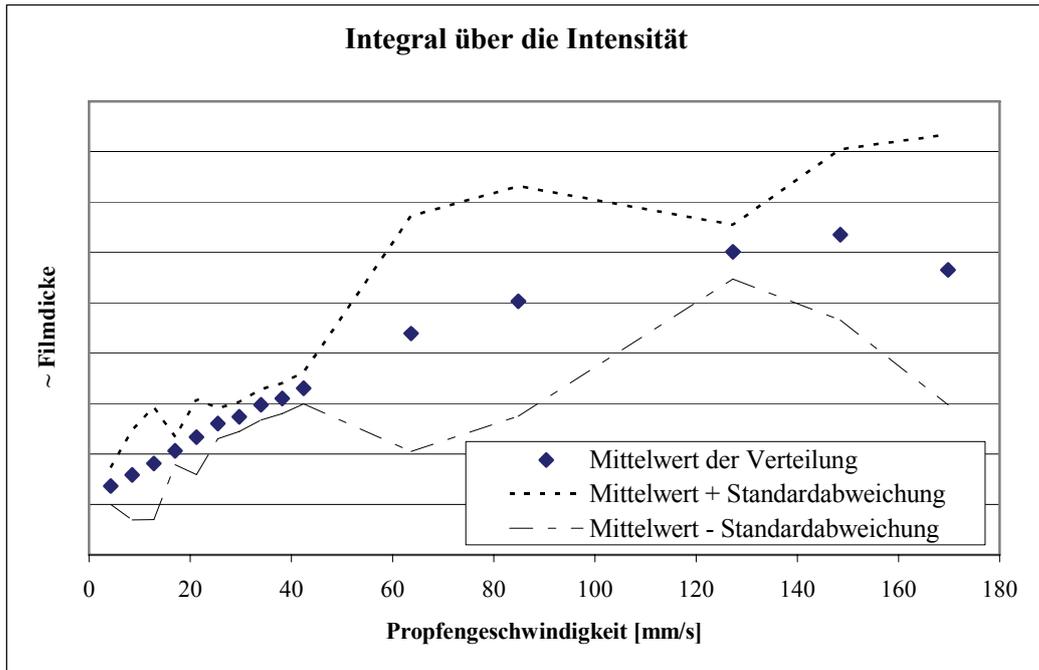


Abbildung (A) 43: Ergebnis der Auswertung zur geschwindigkeitsabhängigen Entwicklung der Wandfilmdicke (Stoffsystem: Ethylacetat/Wasser, PTFE-Kapillare)

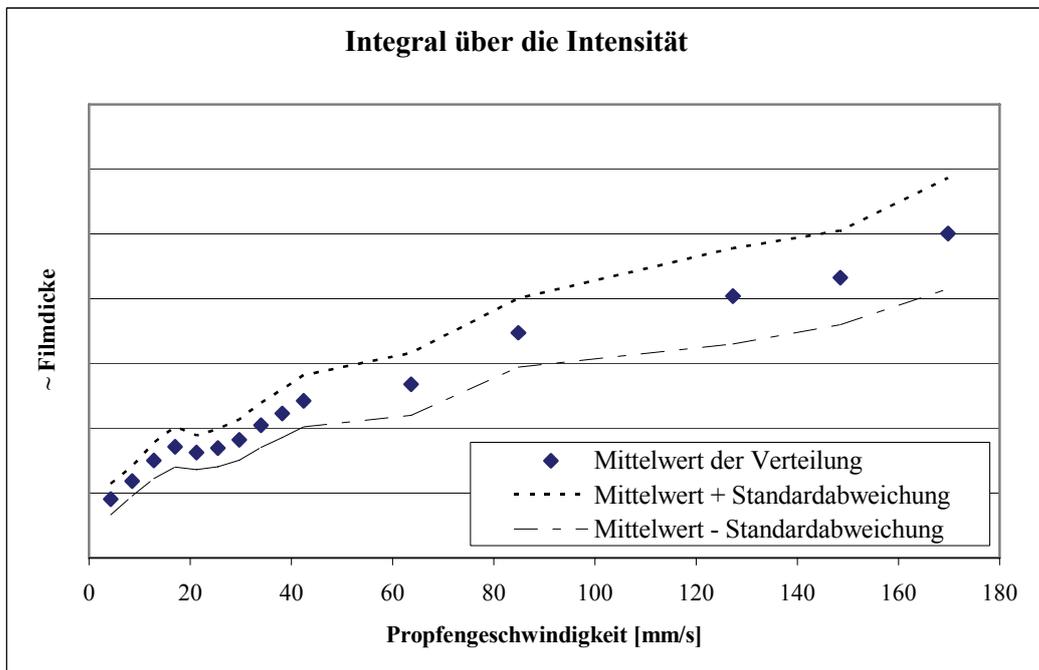


Abbildung (A) 44: Ergebnis der Auswertung zur geschwindigkeitsabhängigen Entwicklung der Wandfilmdicke (Stoffsystem: n-Butylformiat/Wasser, PTFE-Kapillare)

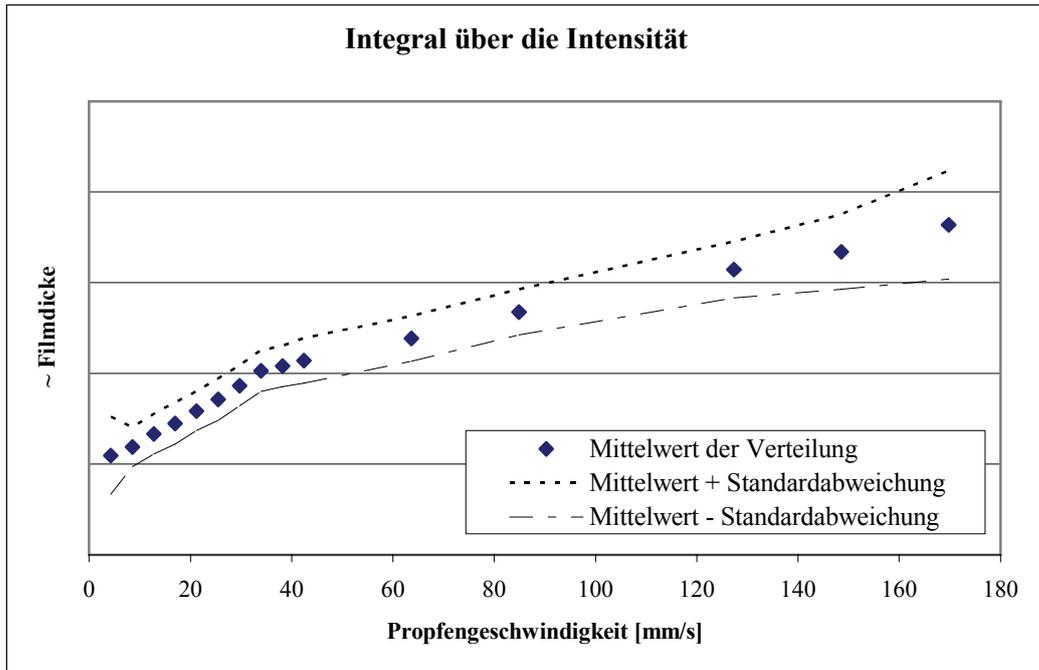


Abbildung (A) 45: Ergebnis der Auswertung zur geschwindigkeitsabhängigen Entwicklung der Wandfilmdicke (Stoffsystem: Cyclohexan/Wasser, PTFE-Kapillare)

## 6.10 Technische Ausrüstung

Im folgenden Kapitel sind die wichtigsten technischen Daten der verwendeten Messgeräte, Pumpen und sonstiger Apparaturen aufgelistet. Eine ausführlichere technische Beschreibung der Apparate ist den technischen Datenblättern zu entnehmen.

### Mikroskopkameras

Andor Technology™ Luca ([www.andor.com](http://www.andor.com))

horiz. Pixel	[-]	658
vert. Pixel	[-]	496
max. Ausleserate	[MHz]	13,5
max. Bildrate	[Hz]	ca. 400



Motic® Moticam1000 ([www.motic.com](http://www.motic.com))

Auflösung	[-]	1280 · 1024
max. Bildrate	[Hz]	ca. 50



**Spritzenpumpen**

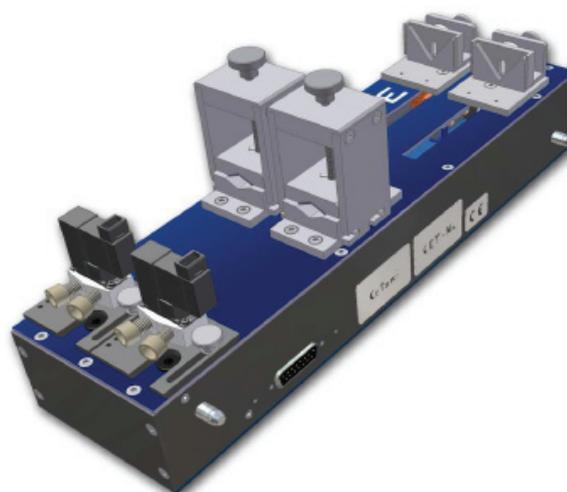
NEMESYS Starter ([www.cetoni.de](http://www.cetoni.de))

kleinste Kolbengeschw.	[nm/s]	59,26
größte Kolbengeschw.	[mm/s]	5,93
Kleinster Hubschritt	[µm]	0,035
Hubrate	[Hübe/s]	1,71
max. Kolbenkraft	[N]	290



NEMESYS DOUBLE ([www.cetoni.de](http://www.cetoni.de))

kleinste Kolbengeschw.	[nm/s]	59,26
größte Kolbengeschw.	[mm/s]	5,93
Kleinster Hubschritt	[µm]	0,035
Hubrate	[Hübe/s]	1,71
max. Kolbenkraft	[N]	290



### Mikrozahnringpumpen

mzr®-4622 ([www.hnp-mikrosysteme.de](http://www.hnp-mikrosysteme.de))

min. Förderstrom	[ml/min]	0,012
max. Förderstrom	[ml/min]	72
max. Differenzdruck	[bar]	5
Dosierpräzision	[%]	1
Pulsation	[%]	6



### Digitales Speicheroszilloskop

Voltcraft DSO-2250 USB ([www.voltceft.de](http://www.voltceft.de))

Messkanäle	[-]	2
Trigger-Kanal	[-]	1
max. Spannung	[V]	35
zeitl. Auflösung	[1/s]	$250 \cdot 10^6$
Speichergröße	[-]	$512 \cdot 10^3$
Genauigkeit	[%]	3



### Lock-In Verstärker

Stanford Research Systems SR830 DSP ([www.thinksrs.com](http://www.thinksrs.com))

min. Frequenz	[mHz]	1
max. Frequenz	[kHz]	102
Phasenabweichung	[°]	< 1
min. Ampiltude	[mV]	4
max. Ampiltude	[V]	5
Genauigkeit (Ampl.)	[%]	1



**Fluoreszenzspektrometer**

SPEX Industries, Inc. FluoroMax™ Spectrofluorometer

Anregungswellenlängen	[nm]	0-950
Emissionswellenlängen	[nm]	0-950
Genauigkeit	[nm]	± 0,5
Reproduzierbarkeit	[nm]	± 0,3
min. Schrittweite	[nm]	0,0625
max. Schrittweite	[nm]	100



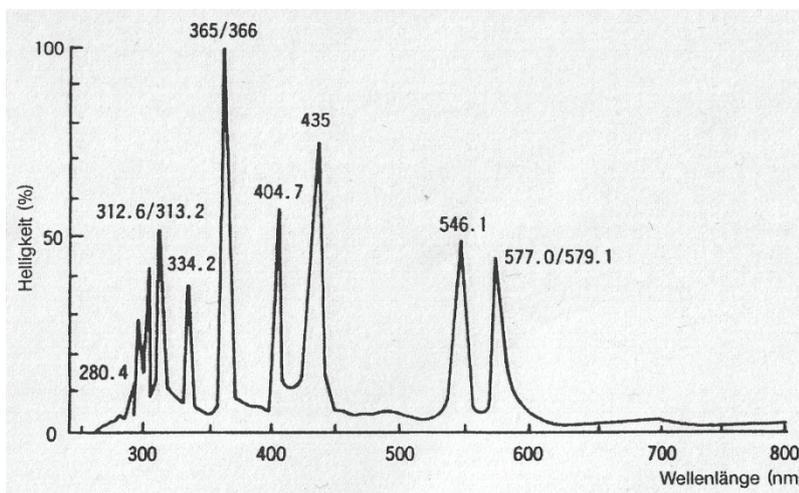
**Mikroskop und Auflichtfluoreszenzsystem ([www.olympus.com](http://www.olympus.com))**



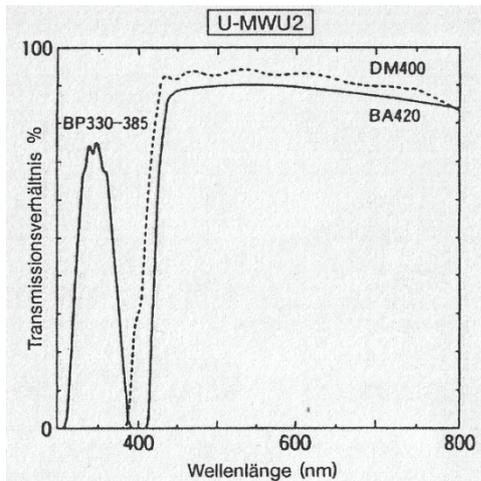
Olympus IX-71



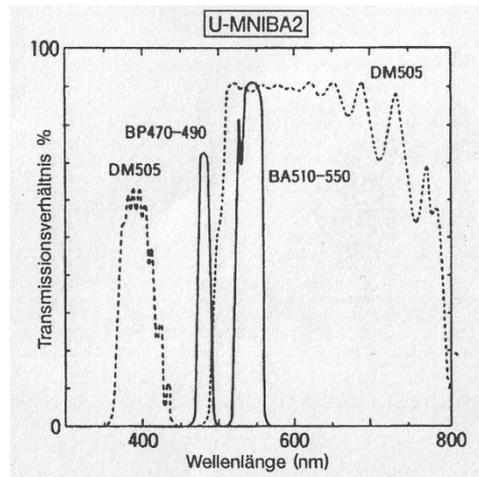
Filtermodule für Olympus IX2 RFAC



Emissionsspektrum der Lichtquelle des Auflichtfluoreszenzsystems (IX2 RFAC)



Relative Transmission des Filtermoduls  
U-MWU2 (9,10-Diphenylantracen)



Relative Transmission des Filtermoduls  
U-MNIBA2 (Fluorescein)

## 6.11 Verwendete Software

### Simulationssoftware

Ubuntu 8.04 „Hardy Heron“  
OpenFOAM 1.5  
Salome 4.1.4  
ParaView 3.6.1 Kitware Inc.

<http://www.ubuntu.com>  
<http://www.opencfd.co.uk>  
<http://www.salome-platform.org>  
<http://www.paraview.org/>

### Sonstige Software

Adobe Photoshop 7  
Adobe Premiere Elements  
VirtualDUB 1.8.8  
OEG GmbH SurfTens  
The Mathworks MATLAB

<http://www.adobe.com>  
<http://www.adobe.com>  
<http://www.virtualdub.org>  
<http://www.oeggmbh.com>  
<http://www.mathworks.com>

## 6.12 Stoffdaten

Tabelle 6.1: Reinstoffdatensammlung

	Cyclohexan	n-Butylformiat	n-Butylacetat	Ethylacetat	Petroleum	Wasser
Dichte ( $\rho$ )	775 <sup>1</sup>	890 <sup>4</sup>	879,7 <sup>2</sup>	900 <sup>4</sup>	787 <sup>1</sup>	998,2 <sup>3</sup>
Kinematische Viskosität ( $\nu$ )	1,24	0,77	0,84	0,49	1,52	1
dynamische Viskosität ( $\eta$ )	0,96 <sup>1</sup>	0,6897 <sup>4</sup>	0,74 <sup>4</sup>	0,44 <sup>4</sup>	1,2 <sup>1</sup>	1 <sup>3</sup>
Oberflächenspannung ( $\sigma$ )	24,95 <sup>4</sup>	24,89 <sup>4</sup>	25,3 <sup>4</sup>	24,3 <sup>4</sup>	27	72,75 <sup>3</sup>
Grenzflächenspannung mit Wasser ( $\gamma$ )	58,5 <sup>1</sup>	10 <sup>5</sup>	7,46 <sup>6</sup>	6,39 <sup>6</sup>	38,5 <sup>1</sup>	-
Benetzungswinkel PTFE ( $\theta$ )	18,83 <sup>7</sup>	30,35 <sup>7</sup>	27,31 <sup>7</sup>	25,16 <sup>7</sup>	27,81 <sup>7</sup>	66,71 <sup>7</sup>
Benetzungswinkel Glas ( $\theta$ )	5,1 <sup>7</sup>	4,53 <sup>7</sup>	5,35 <sup>7</sup>	4,9 <sup>7</sup>	2 <sup>7</sup>	0 <sup>7</sup>
Benetzungswinkel PDMS ( $\theta$ )	47,9 <sup>7</sup>	34,62 <sup>7</sup>	44,14 <sup>7</sup>	41,12 <sup>7</sup>	37,15 <sup>7</sup>	111,15 <sup>7</sup>
Benetzungsspannung PTFE ( $\sigma_B$ )	23,61 <sup>8</sup>	21,47 <sup>8</sup>	22,48 <sup>8</sup>	21,99 <sup>8</sup>	23,88 <sup>8</sup>	28,76 <sup>8</sup>
Benetzungsspannung Glas ( $\sigma_B$ )	24,85 <sup>8</sup>	24,81 <sup>8</sup>	25,19 <sup>8</sup>	24,21 <sup>8</sup>	26,98 <sup>8</sup>	72,75 <sup>8</sup>
Benetzungsspannung PDMS ( $\sigma_B$ )	16,72 <sup>8</sup>	20,48 <sup>8</sup>	18,15 <sup>8</sup>	18,3 <sup>8</sup>	21,52 <sup>8</sup>	-26,24 <sup>8</sup>

<sup>1</sup> Mandal et al. Ind. Eng. Chem. Res. 2008<sup>2</sup> BASF Material data sheet (n-Butylacetat)<sup>3</sup> Wikipedia [<http://www.wikipedia.org>]<sup>4</sup> Landolt-Börnstein Substance/Property Index [<http://lb.chemie.uni-hamburg.de/>]<sup>5</sup> gemessen gemäß Bartell, Bartell & Miller Contribution from the chemical laboratory of the university of Michigan, 1928<sup>6</sup> Pound J. R. Pound *J. Phys. Chem.*, 1926<sup>7</sup> gemessen<sup>8</sup> berechnet

Tabelle 6.2: Oberflächenspannung ( $\sigma$ ) und dynamische Viskosität ( $\eta$ ) wässriger Ameisensäurelösungen

( $\eta$ )	0.00	0.29	0.37	0.48	0.51	0.51	0.56	0.57	0.59	0.60	0.67	0.70	0.72	0.79	0.80	0.00	0.29
( $\sigma$ )	72.50	56.10	53.50	50.30	50.60	50.40	49.70	49.30	49.30	48.60	46.70	47.10	46.70	45.20	44.70	72.50	56.10
( $\eta$ )	0.00	0.28	0.32	0.48	0.49	0.51	0.56	0.59	0.60	0.63	0.64	0.67	0.70	0.72	0.79	0.98	0.00
( $\eta$ )	1.01	1.20	1.22	1.32	1.33	1.35	1.39	1.40	1.41	1.48	1.45	1.58	1.52	1.53	1.60	1.68	1.01

Tabelle 6.3: Oberflächenspannung ( $\sigma$ ) und dynamische Viskosität ( $\eta$ ) wässriger Essigsäurelösungen

( $\eta$ )	0.00	0.11	0.20	0.44	0.50	0.68	0.78	0.88	0.98
( $\sigma$ )	75.23	56.63	48.30	35.27	35.01	31.75	28.26	26.98	24.97
( $\eta$ )	0.10	0.20	0.30	0.40	0.50	0.60	0.70	0.75	0.90
( $\eta$ )	1.21	1.42	1.64	1.88	2.14	2.40	2.64	2.70	2.31

Tabelle 6.4: Oberflächenspannung ( $\sigma$ ) und dynamische Viskosität ( $\eta$ ) wässriger Ethanollösungen

( $\eta$ )	0.00	0.05	0.10	0.15	0.20	0.25	0.30	0.40	0.50	0.60	0.70	0.80	0.90	1.00
( $\sigma$ )	72.75	56.41	48.14	42.72	38.56	36.09	33.53	30.69	28.51	26.72	25.48	24.32	23.23	22.31
( $\eta$ )	0.00	0.50	0.68	0.77	0.83	0.86	0.89	0.93	0.97	0.99	0.99	1.00	1.00	0.00
( $\eta$ )	1.00	1.64	2.27	2.67	2.86	2.86	2.78	2.54	2.02	1.59	1.40	1.30	1.20	1.00

Die Eigenschaftsdaten der Stoffgemische wurden dem Landolt-Börnstein substance property index entnommen (<http://lb.chemie.uni-hamburg.de>)

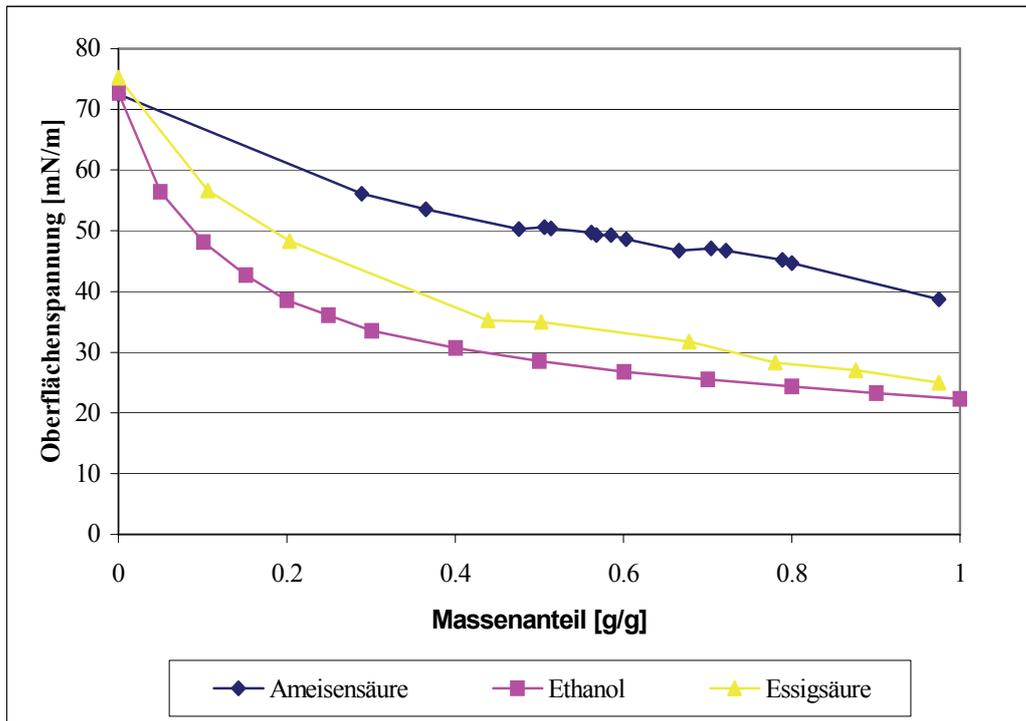


Abbildung (A) 46: Oberflächenspannung wässriger Lösungen (0 entspricht reinem Wasser)

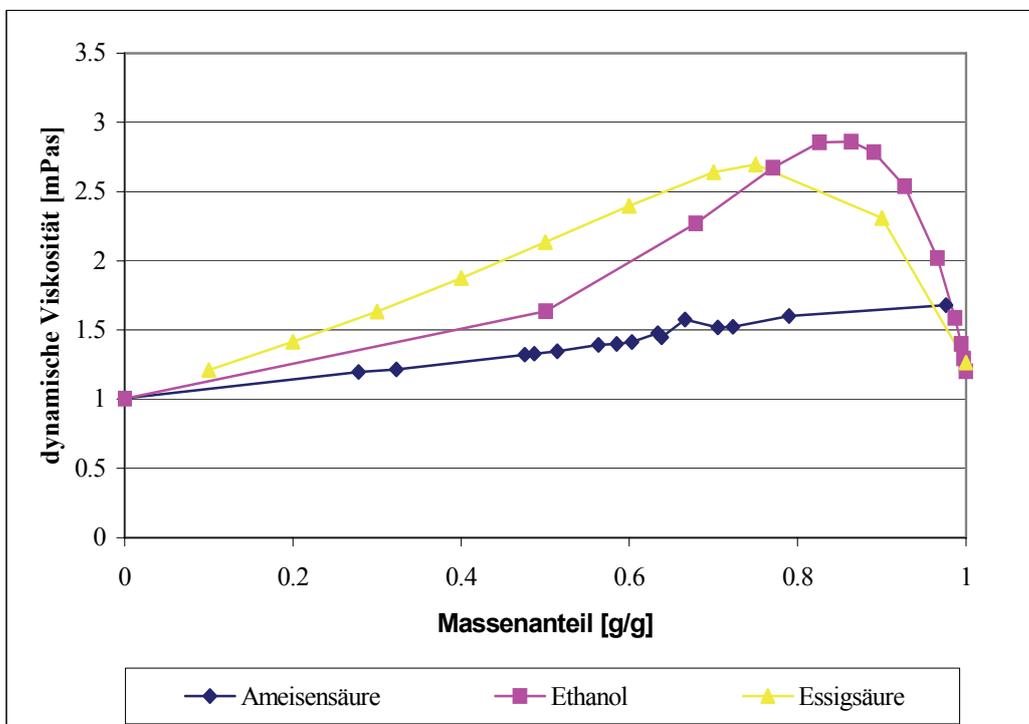


Abbildung (A) 47: Dynamische Viskosität wässriger Lösungen (0 entspricht reinem Wasser)