

Fluiddynamik, Stofftransport und chemische Reaktion der Suspensionskatalyse bei der Flüssig/flüssig-Pfropfenströmung in Mikrokanälen

Zur Erlangung des akademischen Grades eines

Dr.-Ing.

von der Fakultät Bio- und Chemieingenieurwesen
der Technischen Universität Dortmund
genehmigte Dissertation

vorgelegt von

Dipl.-Ing. Frederik Scheiff

aus

Düren

Tag der mündlichen Prüfung: 14.04.2015

1. Gutachter/-in: Prof. Dr. D. W. Agar
2. Gutachter/-in: Prof. Dr. J. M. Köhler

Dortmund 2015

Tested

(Greg Graffin, 1997)

*Yeah, they say there's a place free of trouble and care
And you have to pass a test for to make it there
It has something to do with a road that's straight and narrow
And the only way to go it is by being right and thorough*

*There's always one more hill to climb,
there's always one more hill to climb*

*Bombarded by multiple choices 24/7
Navigating your tangled web of logic and passion
Guided by subconscious voices, astute and sharpened
Tested, Tested*

*Often times we're made to wonder what we're supposed to do
Stand and deliver or see the conflict through
And as we long and proceed to build our castles in the sky
Our plans get confounded and determination dies
There's no preparation and no guide
Just what you've done before here with your life*

*Acting on will, the test is the reaction
Opening your heart, the test is the emotion
Rolling the dice, the test is the agility
Burning out your mind, the test is the recovery*

*You can play by the rules, or bend them to your needs
But the test isn't over 'til you've reached your dark eternal sleep
There are no absolutes, no big wheels in the sky
You don't have to be first, you just gotta somehow get by*

*Bombarded by multiple choices 24/7
Navigating a tangled web of logic and passion
Guided by subconscious voices, astute and sharpened
Tested, Tested*

Danksagung

Diese Arbeit ist während der Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Lehrstuhl für Chemische Verfahrenstechnik (Fakultät Bio- und Chemieingenieurwesen, TU Dortmund) in den Jahren 2011 bis 2014 entstanden. Für die Finanzierung des Forschungsprojektes durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG) bedanke ich mich aufrichtig. Allerdings wäre diese Arbeit mit finanzieller Unterstützung allein nicht möglich gewesen:

Herrn Prof. D. W. Agar gilt mein sehr großer Dank für das entgegengebrachte Vertrauen, die anregenden fachlichen Diskussionen sowie die herzliche Aufnahme an seinem Lehrstuhl. Ganz persönlich danke ich für die Möglichkeit, mich spannenden, fachlichen Herausforderungen zu stellen und für die Gelassenheit, die Sie mich dabei gelehrt haben.

Großer Dank gilt Herrn Prof. J. M. Köhler und Herrn Prof. P. Ehrhard für Ihr Engagement bei der Begutachtung sowie Herrn Prof. N. Kockmann für das Mitwirken in der Prüfungskommission.

Die Arbeit wäre aber auch ohne die Zusammenarbeit mit den Kollegen des Lehrstuhls für Chemische Verfahrenstechnik und den studentischen Mitarbeitern nicht möglich gewesen. Die studentischen Arbeiten mit unzähligen, anregenden Diskussionen und vielen kleinen, gemeinsamen Erfolgserlebnissen haben mich während der drei Jahre persönlich erfüllt. Dafür bedanke ich mich herzlich bei: Ho-Suk Lee, Fabian Thygs, Heiko Radatz, Dominik Stümmler, Patrick Saße, Matthias Goldbeck, Simon Egger, Jessica Nietfeld, Sylwia Tomasiak, Dominik Wolff, Maximilian Wieseahn, Frank Neemann und Tim Giele.

Für die Unterstützung bei den Laborarbeiten bedanke ich mich bei Michael Schlüter und Julian Gies. Ihr habt die Laborstunden zu sehr heiteren Stunden gemacht. Ein großer Dank gilt auch Franziska Horbach, für Ihren Einsatz beim Abschluss dieser Arbeit.

Weiter danke ich Susanne Richter vom Lehrstuhl Thermodynamik, Patrick Degen vom Lehrstuhl Physikalische Chemie, Monika Sellerberg, Jens Kamplade und Axel Mescher vom Lehrstuhl Mechanische Verfahrenstechnik, Ina Dittmar vom Lehrstuhl Strömungsmechanik und Anne Liedtke von der LGPC, CNRS/CPE Lyon für die Hilfe bei experimentellen Arbeiten und für anregende Diskussionen.

Mein größter Dank gilt aber meinen Freunden und meiner Familie. Ihr habt meine Stimmung gehoben, wenn es schwierig wurde. Ihr habt Euch mit mir gefreut, wenn es gut lief. Ihr habt einen Großteil meiner Motivation ausgemacht.

Ganz besonders danke ich deshalb meiner Schwester Anja, die mich immer aufheitert und bis zur letzten Zeile unterstützt hat, meiner Zwillingsschwester Ina, die die Zeit in Dortmund so heiter und abwechslungsreich gemacht hat, meinen Großeltern und zuletzt, meinen Eltern, Ferdinand und Irmgard Scheiff. Ihr habt mir den Weg für diese Arbeit geebnet, mich immer unterstützt, manchmal fachlich, aber vor allem menschlich. Und deswegen möchte ich mit dieser Arbeit Danke sagen.

Zusammenfassung

Die Trends in der chemischen Industrie hin zu flexiblen Prozessen und kürzeren Prozessentwicklungszeiten haben in den zurückliegenden 20 Jahren zur intensiven Erforschung der Mikroreaktionstechnik geführt. Allerdings wurden feststoffbasierte Prozesse mit Blick auf die mögliche Mikrokanalblockierung und die häufig immer noch heuristische Auslegung kaum erforscht. Das betrifft auch die Suspensionskatalyse in Mikroreaktoren, obwohl sie speziell in der Flüssig/flüssig-Pfropfenströmung aussichtsreich erscheint. Durch Zugabe einer zweiten, nicht mischbaren Katalysatorträgerflüssigkeit könnte die Katalysatorpartikelgröße gegenüber der konventionellen Suspensionskatalyse auf beispielsweise 1 μm reduziert werden, da sich die Partikelrückgewinnung dann auf eine Flüssig/flüssig-Phasentrennung reduzieren lässt. Damit könnten die sonst üblichen Filmtransportlimitierungen aufgehoben werden.

Die weitverbreiteten Vorbehalte wurden ausgeräumt, indem ein Prototyp zur Partikeldosierung, Heuristiken zum ablagerungsfreien Design und die Katalysatorrückgewinnung experimentell sowie mit CFD-Simulationen entwickelt wurden. Mit sicher handhabbaren Partikelgrößen von 1 - 160 μm und Beladungen von bis zu 36 Gew.-% ist der Aufbau hochflexibel einsetzbar.

Die experimentelle, fluoreszenzmikroskopische Strömungsanalyse lieferte neue Einblicke in die komplexen Wirbelmuster und Partikelbewegung. Neben der schwerkraftbedingten Partikelakkumulation im hinteren Subwirbel bei geringen Strömungsgeschwindigkeiten, wurde ein neuer Segregationseffekt durch Zentrifugal- und Saffman-Kraft bei hohen Geschwindigkeiten nachgewiesen und aufgeklärt.

Die Auswirkung der Segregation auf den Flüssig/fest-Stofftransport, quantifiziert durch Ionenaustauschexperimente und numerische Simulation, waren nicht in Kauf zu nehmen. Nur bei exakter Kontrolle der Partikelbewegung, Anwendung von Resuspendierungsmaßnahmen wie dem periodischen Benetzungswechsel oder reduziertem Partikeldurchmesser war die Stofftransportleistung konkurrenzfähig.

Die Wechselwirkung zwischen Gesamtstofftransport und Reaktion wurde aber abschließend experimentell und modellbasiert am Beispiel zweiphasiger Esterhydrolysen analysiert. Da selbst schnelle Reaktionen auf 10 - 100 s Skala in der Suspensionspfropfenströmung rein mikrokinetisch kontrolliert sind, erschließt dieses Mikroreaktorkonzept Bereiche intensiverer Reaktionsführung, die mit konventionellen Laborapparaten oder konventioneller Suspensionskatalyse nicht möglich sind.

Abstract

Appreciable advances in microtechnology have been made over the last 20 years, driven by trends towards flexible production and shorter times-to-market. However, microfluidic technologies with solid particles have been neglected, due to the risk of clogging, empirical design of solid processing and the stochastic phenomena involved. This has largely excluded suspension catalysis from microfluidic applications, despite the unique features offered by liquid/liquid slug flow. Addition of a second liquid as catalyst carrier permits facile recovery of particles by liquid/liquid phase separation and use of smaller particles providing reduced film transport limitations.

The widespread reservations have been proven unfounded, with employing a dosing unit prototype, adopting heuristics for safe particle handling in microchannels and with the help of CFD simulations. Particles of 1 - 160 μm at concentrations of up to 36 wt.-% were suspended successfully in μ -channels, indicating a wide operating window.

Experimental, fluorescence-microscopic studies on fluid- and particle dynamics verified the complexity of internal circulation and particle segregation. Surprisingly, particles were found to segregate in the rear cap not only at low flow rates due to gravity, but also at elevated velocities, as a consequence of centrifugal and Saffman force.

The impact of segregation on liquid/solid mass transfer has been quantified by means of ion exchange and numerical modelling. According to these findings, segregation results in unacceptable slow mass transfer. But higher mass transfer rates are accessible either by control of particle motion, resuspension measures like periodic wettability inversion or reduced particle diameter.

The interaction of overall mass transfer and reaction has finally been elucidated with experimental and numerical analysis of a biphasic ester hydrolysis. Even fast reactions over 10 - 100 s were proven purely microkinetically controlled.

Hence suspension slug flow catalysis is a capable concept with intensified mass transfer and useful as laboratory tool following the "*batch-to-conti*" paradigm.

Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis	I
Symbolverzeichnis.....	V
Abkürzungen, Indizes	VII
Dimensionslose Kennzahlen	VII
Erklärung zur Reproduktion vorab veröffentlichter Inhalte	IX
1. Einleitung	1
2. Stand der Technik.....	3
2.1. Hintergrund zum Suspensionskatalyse-Mikroreaktor.....	3
2.1.1. Milli- und Mikroreaktoren	3
2.1.2. Mikroreaktoren für heterogen katalysierte Flüssig/flüssig-Reaktionen	4
2.1.3. Grenzen der Suspensionskatalyse & mikroreaktionstechnische Lösung	8
2.2. Flüssig/flüssig-Pfropfenströmung in Mikrokapillaren	10
2.2.1. Grundlegende Eigenschaften der Strömungsform.....	10
2.2.2. Pfropfeninterne Zirkulationsmuster	14
2.2.3. Flüssig/flüssig-Phasentrennung aus Pfropfenströmung	16
2.3. Mikropartikel in der Flüssig/flüssig-Pfropfenströmung.....	17
2.3.1. Partikel in Mikrokanälen	17
2.3.2. Partikelbewegung in der Flüssig/flüssig-Pfropfenströmung	20
2.4. Stofftransport & Kinetik katalytischer Zweiphasenreaktionen	22
2.4.1. Flüssig/fest-Stofftransport an Mikropartikel.....	23
2.4.2. Konvektives Mischen in der Pfropfenströmung.....	24
2.4.3. Flüssig/flüssig-Stofftransport in der Pfropfenströmung	25
2.4.4. Heterogen katalysierte Zweiphasenreaktion in der Pfropfenströmung	28
3. Apparative Entwicklung & Prozessgestaltung	33
3.1. Suspensionsdosierung	33
3.2. Partikelablagerungs- & zusetzungsfreie Mikrokanalgeometrie	36
3.3. Numerische Abbildung der Mikrokanal-Geometrie.....	39
3.4. Experimentelle & numerische Untersuchung der Phasentrennung	42
3.5. Betriebsgrenzen und Eignung für kinetische Studien.....	45
4. Charakterisierung der Fluid- & Partikeldynamik	51
4.1. Aufklärung der internen Wirbelmuster	51
4.1.1. Experimenteller Aufbau zur Fluoreszenzmikroskopie	51
4.1.2. Resultate zum internen Wirbelmuster	53
4.2. Charakterisierung der lokalen Partikelverteilung.....	55
4.2.1. Experimentelle Durchführung & semiquantitative Beschreibung	55
4.2.2. Resultate & Diskussion der pfropfeninternen Partikelverteilung	58
4.3. Bewertung der fluiddynamischen Kräfte auf Einzelpartikel	62
4.3.1. Theoretische Bewertung der Kräfte auf Einzelpartikel	62
4.3.2. Experimentelle Abschätzung fluiddynamischer Kräfte	69
4.3.3. Deutung fluiddynamischer Kräfte und des Partikelverhaltens	70
5. Flüssig/fest-Stofftransport in der Pfropfenströmung	73
5.1. Entwicklung der experimentellen Messmethode	73
5.1.1. Stofftransport beim Ionenaustausch an Mikropartikeln	73

5.1.2.	Implementierung einer nichtinvasiven Online-Analytik	76
5.1.3.	Durchführung der Flüssig/fest-Stofftransportexperimente	79
5.2.	Flüssig/fest-Stofftransportleistung & Partikeldynamik	80
5.2.1.	Benchmark Rührkolben.....	80
5.2.2.	Einfluss von Strömungsgeschwindigkeit und Pfropfenlänge	82
5.2.3.	Einfluss der Zirkulationsintensität und Partikeleigenschaften	83
5.3.	Flüssig/fest-Stofftransportintensivierung	86
5.3.1.	Orientierung der Mikrokapillare	86
5.3.2.	Pulsierende Pfropfenströmung.....	87
5.3.3.	Periodischer Wandbenetzungswechsel	89
5.4.	Detaillierte Simulation des Flüssig/fest-Stofftransportes	91
5.4.1.	Dynamisches Modell der pfropfeninternen Stofftransportvorgänge.....	91
5.4.2.	Experimentelle Charakterisierung pfropfeninterner Vermischung	96
5.4.3.	Bestimmung der Stofftransportparameter durch Parameterfit	98
5.5.	Bewertung der Flüssig/fest-Stofftransportvorgänge	104
6.	Suspensionskatalysierte Reaktion in der Pfropfenströmung	107
6.1.	Beschreibung der zweiphasigen Methylformiathydrolyse	107
6.1.1.	Einführung in den Reaktions- und Stofftransportablauf	107
6.1.2.	Numerisches Modell.....	108
6.1.3.	Messtechnische Erfassung von Fl./fl.-Stofftransport und Hydrolyse	112
6.1.4.	Phasen-/Reaktions-Gleichgewicht & Kinetik	113
6.2.	Stofftransport und Reaktion in der Pfropfenströmung	115
6.2.1.	Flüssig/flüssig-Stofftransport	115
6.2.2.	Gesamt-Stofftransport & Reaktion	116
6.3.	Reaktionstechnische Optimierung & Katalysatormodifikation	121
6.3.1.	Katalysatoroberflächenmodifikation	121
6.3.2.	Verschiedene Esterhydrolysen bei Katalysatormodifikation	122
6.3.3.	Katalysatormodifikation bei schneller Methylformiat-Hydrolyse.....	126
6.3.4.	Pfropfenströmungs- <i>Flow chemistry</i> & technisches Prozessdesign	129
7.	Zusammenfassung	131
	Literaturverzeichnis	135
A.	Anhang: Numerisches Design des Mikrokanals	143
B.	Anhang: Fluid- & Partikelcharakterisierung sowie Katalysatorpräparation.....	146
	a) Physikalische Eigenschaften	146
	b) Partikelfluoreszenzmarkierung	150
	c) Ionenaustauscher- und Katalysatorpräparation	150
	d) Katalysatoroberflächenmodifikation.....	151
	e) Experimentelle Methode zur Bestimmung der Feststoffbeladung.....	153
C.	Anhang: Numerische Rekonstruktion der Partikeltrajektorien zur Kräftebewertung	154
D.	Anhang: Experimentelle Charakterisierung und Simulationsparameter zur Esterhydrolyse	157
	a) Leitfähigkeitsbasierte Bilanzierung der Methylformiathydrolyse	157
	b) Gaschromatografische Analyse.....	157
	c) Rührflaschen-Experimente zur zweiphasigen Ester-Hydrolyse	159
	d) Messung der Wasser/Toluol-Verteilungskoeffizienten	160
	e) Experimentelle Bestimmung der Methylformiat-Hydrolyse-Kinetik	161
	f) Pfropfenströmungs-Experimente zu Fl./fl.-Stofftransport & Hydrolyse.....	163
	g) Bestimmung des Fl./fl.-Stofftransportes in der Pfropfenströmung	165
	h) Simulation der Methylformiat-Hydrolyse in der Pfropfenströmung.....	165

i) Simulation der Methylformiat-, Butylacetat- und Hexylacetat-Hydrolysen mit modifiziertem Katalysator	167
Curriculum Vitae – Frederik Scheiff.....	171

Symbolverzeichnis

a	Beschleunigung		$\text{m}\cdot\text{s}^{-2}$
a_1, a_2	Ameisensäure-Parameter der Leitfähigkeitskalibrierung		-
A_i	Peakfläche		$\text{pA}\cdot\text{s}$
b_1, b_2	Methylformiat-Parameter der Leitfähigkeitskalibrierung		-
b_i	Adsorptionsparameter der Komponente i im Langmuir-Hinshelwood-Ansatz		$\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}$
c_1, c_2	Methanol-Parameter der Leitfähigkeitskalibrierung		-
$c_{i,j,k}(r)$	Konzentration der Komponente i in Phase j im Bereich k an Position r		$\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$
Co	Courantzahl		-
\bar{c}	Intrapartikuläre Konzentration		$\text{eq}\cdot\text{m}^{-3}$
d	Durchmesser		m
D_i	Diffusionskoeffizient der Komponente i		$\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$
\bar{D}_i	Diffusionskoeffizient der Komponente i (intrapartikulär)		$\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$
E_A	Aktivierungsenergie		$\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$
f	Frequenz		s^{-1}
F_{Dean}	Dean-Kraft		N
F_g	Schwerkraft		N
F_P	Druckkraft		N
F_{Saff}	Saffman-Kraft		N
F_{VM}	Virtuelle Massenkraft		N
F_W	Widerstandskraft		N
F_{Zentri}	Zentrifugalkraft		N
g	Erdbeschleunigung	= 9,81	$\text{m}\cdot\text{s}^{-2}$
h	Wärmedurchgangskoeffizient		$\text{W}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{K}^{-1}$
h_{Film}	Wandfilmdicke		m
I	Strom		A
\bar{I}	Fluoreszenzintensität		8 bit
J	Stoffstromdichte		$\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$
\bar{J}	Stoffstromdichte (intrapartikulär)		$\text{eq}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$
k	Reaktionsgeschwindigkeitskonstante		$\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}, \text{L}^2\cdot\text{mol}^{-2}\cdot\text{s}^{-2}$
k'	Konzentrationsbasierte Reaktionsgeschwindigkeitskonstante		$\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}, \text{L}^2\cdot\text{mol}^{-2}\cdot\text{s}^{-2}$
K_{eq}	Gleichgewichtskoeffizient		-
K_i	Wasser/Toluol-Verteilungskoeffizient der Komponente i		-
K_i^j	Selektivitätskoeffizient beim Ionenaustausch von i und j		-
K_S	Säurekonstante		-
K_W	Ionenprodukt von Wasser	= 10^{-14}	$\text{mol}^2\cdot\text{L}^{-2}$
k_{Kat}	H-ZSM-5-Parameter der Leitfähigkeitskalibrierung		-
$k_{l,a}$	Flüssig/flüssig-Stofftransportkoeffizient		s^{-1}
$k_{l,S}$	Flüssig/fest-Stofftransportkoeffizient		$\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$
k_{mix}	Transportkoeffizient des konvektiven Mischens		s^{-1}
k_S	Intrapartikulärer Transportkoeffizient		$\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$
l	Länge		m
M_i	Molare Masse der Komponente i		$\text{kg}\cdot\text{kmol}^{-1}$
N	Anzahl Messwerte		-
N_{Ax}	Axialer Segregationsgrad		-
R	Universelle Gaskonstante	= 8,314	$\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$
r	Radiale Koordinate		m
R_i	Elektrischer Widerstand i		Ω
r_i	Reaktionsgeschwindigkeit der Komponente i		$\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{s}^{-1}$
s	Volumenspezifische Partikeloberfläche		m^{-1}
SL	Hublänge		m
T	Temperatur		K
t	Zeit		s
T_0	Standard-Temperatur	= 298,15	K

U	Spannung	V
u	Strömungsgeschwindigkeit	$\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$
V	Volumen	m^3
\dot{V}	Volumenstrom	$\text{m}^3\cdot\text{s}^{-1}$
w	Katalysatorbeladung	Gew.-%
X	Umsatz	-
x_i	Molenbruch der Komponente i	$\text{mol}\cdot\text{mol}^{-1}$
x_P	Partikeldurchmesser	m
z	Axiale Koordinate	m
α	Phasenmarkierungsfunktion	-
γ	Grenzflächenspannung	$\text{N}\cdot\text{m}^{-1}$
γ_i	Aktivitätskoeffizient der Komponente i	-
Δ	Differenz, Delta	-
δ	Filmdicke	m
ΔH_R	Reaktionsenthalpie	$\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$
ε	Volumetrischer Phasenanteil	Vol.-%
κ	Elektrische Leitfähigkeit	$\text{S}\cdot\text{m}^{-1}$
λ	Viskositätsverhältnis disperser zu kontinuierlicher Phase	-
μ_i	Dynamische Viskosität der Phase i	$\text{kg}\cdot\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$
ν_i	Stöchiometrischer Koeffizient der Komponente i	-
ξ	Zeta-Potenzial	V
ρ	Dichte	$\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$
σ^2	Varianz	-
$\bar{\sigma}$	Mittlere Standardabweichung	-
τ	Hydrodynamische Verweilzeit	s
ϕ	Zielfunktion der Parameterschätzung	-
φ_i	Volumetrischer Anteil der Korngrößenklasse i	-
Ψ	Flüssig/flüssig-Entmischungsgrad	-
ω	Winkelgeschwindigkeit	$\text{rad}\cdot\text{s}^{-1}$

Abkürzungen, Indizes

0	Startwert, Grenzwert	ID	Innendurchmesser
1,2	Phase 1,2	IE	Ionenaustausch
32	Sauterdurchmesser	in	Eingang
90%, 95%	90%, 95% vom stationären Wert	Kap	Kapillare
AD	Außendurchmesser	Kat	Katalysator
aq.	Wässrige Phase	konti	Kontinuierliche Phase
AS	Ameisensäure	L	Laplace-, Kapillardruck
B	<i>Bulk</i> , Flüssigkernphase	LL	Flüssig/flüssig
BuAc	Butylacetat	LS	Flüssig/fest
BuOH	Butanol	max	Maximal
C ⁴ D	<i>Capacitively-coupled, contactless conductivity</i>	MeOH	Methanol
CFD	<i>Computational Fluid Dynamics</i>	MF	Methylformiat
disp	Dispersphase	org.	Organische Phase
eff	Effektiv	OTS	Otcadecyltrichlorsilan
eq	<i>equilibrium</i> , Gleichgewicht	P	Partikel
EtAc	Ethylacetat	PDMS	Polydimethylsiloxan
EtOH	Ethanol	PIV	<i>Particle Image Velocimetry</i>
Exp.	Experimentell	PMMA	Polymethylmethacrylat
extr	Extraktion	PMP	Polymer-Metall-Polymer
F	Fluid	Pr	Projizierte Bahn
Fe.	Fest	PTFE	Polytetrafluorethylen
FEP	Fluoriertes Ethylen-Propylen	ref	Referenzwert
Fl.	Flüssig	RF	<i>Response Factor</i>
G.	Gas	SPS	Suspensionspfropfenströmung
ges	Gesamt	SP-MR	SP-Mikroreaktor
GG	Gleichgewicht	spez	Spezifisch
Grfl.	Grenzfläche	St	Stokes
H	Reibungsdruckverlust	Susp	Suspension
HAc	Essigsäure	t	Zeit
het	Heterogen	TOR	<i>Turnover rate</i>
HexAc	Hexylacetat	VWZ	Verweilzeit
HeOH	Hexanol	*	Gleichgewicht
hom	Homogen	φ	Umfangsrichtung

Dimensionslose Kennzahlen

Λ_{disp}	Dispersphasenanteil	$\frac{\dot{V}_{disp}}{\dot{V}_{disp} + \dot{V}_{konti}}$
Abk.: Λ		
Ca	Kapillarzahl	$\frac{u_{p\text{pfropfen}}[\Lambda_{disp}\mu_{disp} + (1 - \Lambda_{disp})\mu_{disp}]}{\gamma}$
We_i	Weber-Zahl der Phase i	$\frac{\rho_i(u_{p\text{pfropfen}}\Lambda_i)^2 d_{Kap}}{\gamma}$
Re_i	Reynolds-Zahl der Phase i	$\frac{\rho_i u_{p\text{pfropfen}} d_{Kap}}{\mu_i}$
θ	Shields-Parameter	$\frac{9\mu u_F}{(x_p/2)^2(\rho_P - \rho_F)g}$
St	Stokes-Zahl	$\frac{\rho_P u_F x_p^2}{18\mu_F d_{Kap}}$
Sh	Sherwood-Zahl	$\frac{k_{LS} x_p}{D_{i,j}}$
He	Hellferich-Zahl	$\frac{\bar{c}_0 \cdot \bar{D}_{eff} \cdot \delta_{LS}}{c_{i,B,0} \cdot (x_p/2) \cdot D_{eff}}$

Erklärung zur Reproduktion vorab veröffentlichter Inhalte

Die Inhalte dieser Forschungsarbeit sind in den DFG-Projekte AG 26/13-2 und AG 26/13-3 erarbeitet worden.

Teile dieser Arbeit sind bereits vom Autor veröffentlicht und präsentiert worden oder basieren auf Messdaten, die im Rahmen betreuter studentischer Arbeiten am Lehrstuhl für Chemische Verfahrenstechnik (Fakultät Bio- und Chemieingenieurwesen, TU Dortmund) entstanden sind. Insbesondere die Datenerfassung und Programmierung sind Reproduktion oder beruhen auf den explizit genannten Beiträgen anderer Autoren:

Kapitel 2	2.1.2.	in Teilen modifiziert aus	[B]
	2.1.3.	in Teilen modifiziert aus	[C]
	2.2.3.	in Teilen modifiziert aus	[A], [B]
	2.3.1.	in Teilen modifiziert aus	[B]
	2.3.2.	in Teilen modifiziert aus	[B]
Kapitel 3	3.1.	in Teilen modifiziert aus Datenerhebung in Teilen aus	[B] [a]
	3.2.	in Teilen modifiziert aus Datenerhebung in Teilen aus	[B] [a]
	3.3.	Implementierung der Simulationsgeometrie im Rahmen von	[a]
	3.4.	in Teilen modifiziert aus Datenerhebung in Teilen aus	[A], [B] [a]
		Implementierung der Simulationsgeometrie im Rahmen von	[a]
	3.5.	Datenerhebung in Teilen von Maximilian Wieseahn	[a]
Kapitel 4	4.1.1.	in Teilen modifiziert aus	[D]
	4.1.2.	in Teilen modifiziert aus Datenauswertung in Teilen von Sylwia J. Tomasiak	[D] [D], [E]
	4.2.	in Teilen modifiziert aus Datenerhebung in Teilen aus	[D], [E] [b,c,d]
	4.3.1.	in Teilen modifiziert aus	[B]
	4.3.3.	Datenerhebung und Datenanalyse in Teilen aus	[b]
	Kapitel 5	5.1.	in Teilen modifiziert aus Datenerhebung in Teilen aus
5.2.		in Teilen modifiziert aus Datenerhebung in Teilen aus	[C], [E] [d,f]
5.3.		in Teilen modifiziert aus Datenerhebung in Teilen und von Sylwia J. Tomasiak und aus	[D] [f]
5.4.		in Teilen modifiziert aus Datenerhebung in Teilen aus	[C] [d,f]
		Implementierung numerischen Modells aus	[f]
Kapitel 6	6.1.	Datenerhebung von Maximilian Wieseahn, Tim Giele und aus Implementierung numerischen Modells modifiziert aus	[f] [f]
	6.2.	Datenerhebung aus	[f]
	6.3.	Datenerhebung in Teilen von Maximilian Wieseahn und Tim Giele	[f]

Publikationen

[A] Scheiff, F.; Mendorf, M.; Agar, D. W.; Reis, N.; Mackely, M., The separation of immiscible liquid slugs within pastic microchannels using a metallic hydrophilic sidestream, *Lab on a Chip* **2011**, 11, pp. 1022-1029. Reproduced by permission of The Royal Society of Chemistry (RSC)

[B] Scheiff, F.; Agar, D. W., Solid particle handling in microreaction technology - practical challenges and application of microfluid segments for particle-based processes, In: *Micro-Segmented Flow - Application in Chemistry and Biology*, J. M. Koehler, and B.-P. Cahill, eds., Springer, Berlin, 2013. pp. 103-148.

[C] Scheiff, F.; Neemann, F.; Tomasiak, S. J.; Agar, D. W., Suspensionskatalyse im Pfpfenströmungs-Mikroreaktor - experimentelle und numerische Stofftransportbewertung, *Chemie Ingenieur Technik* **2014**, 86 (4), pp. 1-16.

[D] Scheiff, F.; Agar, D. W., Suspension catalysis with biphasic slug flow in microchannels, In *ASME 2014 12th International Conference on Nanochannels, Microchannels and Minichannels* (ICNMM Keynote), Chicago, Illinois, USA, 03.-07.08.2014; **2014**; FEDSM2014-22251.

[E] Liedtke, A.-K.; Scheiff, F.; Bornette, F.; Philippe, R.; Agar, D. W.; de Bellefon, C., Liquid-Solid Mass Transfer for Microchannel Suspension Catalysis in Gas-Liquid and Liquid-Liquid Segmented Flow, *Industrial & Engineering Chemical Research* **2015**, 54 (17), pp. 4699-4708..

Datenerhebung und Programmierung im Rahmen studentischer Arbeiten

[a] Thygs, F. B., Verfahrenstechnische und apparative Konzeption eines Mikro-/Milli-Kapillarreaktors für Flüssig-flüssig-fest-Systeme sowie Untersuchung der Flüssig-flüssig-Pfropfenentstehung mittels CFD-Simulationen, Diplomarbeit, Fakultät Bio- und Chemieingenieurwesen, TU Dortmund, 2012.

[b] Nietfeld., J., Untersuchung zur Kopplung von Partikelbewegung und Flüssig-fest-Stofftransport in Mikro-katalysatorsuspensionen im Pfpfenströmungs-Kapillarmikroreaktor, Bachelorarbeit, Fakultät Bio- und Chemieingenieurwesen, TU Dortmund, 2013.

[c] Stümmler, D., Experimentelle Untersuchung der Feststoffbewegung in Flüssig-flüssig-fest Strömungen in Mikrokapillaren, Bachelorarbeit, Fakultät Bio- und Chemieingenieurwesen, TU Dortmund, 2012.

[d] Tomasiak, S. J., Experimentelle Quantifizierung und Optimierung des Flüssig-fest-Stofftransportes an Mikrokatalysatoren im Suspensionspfropfenströmungs-Mikrokapillarreaktor, Bachelorarbeit, Fakultät Bio- und Chemieingenieurwesen, TU Dortmund, 2013.

[e] Goldbeck, M., Experimentelle Aufklärung der Stofftransportvorgänge in Pfpfenströmungen reaktiver Mikropartikelsuspensionen im Millikapillarreaktor, Bachelorarbeit, Fakultät Bio- und Chemieingenieurwesen, TU Dortmund, 2012.

[f] Neemann, F., Experimentelle Untersuchung und Modellierung der Kopplung von Stofftransport und Reaktionskinetik im Pfpfenströmungs-Kapillarmikroreaktor zur Bewertung seiner Leistungsfähigkeit bei heterogenkatalysierten Reaktionen, Masterarbeit, Fakultät Bio- und Chemieingenieurwesen, TU Dortmund, 2013.

Copyright © 2011 Reproduced by permission of The Royal Society of Chemistry (RSC)

Copyright © 2014 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim

Copyright © 2014 Springer-Verlag Berlin Heidelberg 2014 (with kind permission from Springer Science and Business Media)

Copyright © 2014 ASME International

Copyright © 2015 American Chemical Society

1. Einleitung

Die Entwicklung der chemischen Industrie ist zu Beginn des 21. Jahrhunderts durch zunehmende Produkt-Diversifizierung und einen globalen Wettbewerb gekennzeichnet. Zur Behauptung auf dem weltweiten Markt müssen Produkte stärker anwendungsspezifisch diversifiziert und rentable Herstellverfahren in möglichst kurzer Zeit entwickelt werden. Im hochkompetitiven Markt chemischer Erzeugnisse werden die Anforderungen an die verfahrenstechnischen Herstellprozesse anspruchsvoller. Hohe Margen werden entweder durch frühen Markteintritt bei kurzer Prozessentwicklungszeit und hoher Flexibilität oder durch effiziente, hochentwickelte verfahrenstechnische Herstellprozesse angestrebt.

Diese aktuelle Entwicklung spiegelt sich beispielsweise in einem 30 Mio. € schweren, vierjährigen Forschungsprojekt aus dem 7. EU-Forschungsrahmenprogramm wider, das bis Mai 2013 zeitgleich zu dieser Arbeit lief. Ziel des F³ Factory-Projektes war die Entwicklung einer modularen Plattformtechnik für die Synthese flexibler Prozesse mit kurzer Entwicklungszeit. Die Schlagworte „flexible, fast, future“ greifen den aktuellen Paradigmenwechsel in der chemischen Industrie treffend auf.

Die akademische Forschung zur chemischen Verfahrenstechnik muss somit gegenwärtig auf zwei Forderungen eingehen. Zum einen werden Werkzeuge benötigt, die den Übergang von der Laborsynthese auf industrielle Produktionsprozesse beschleunigen. Zum anderen sind neuartige Reaktorkonzepte nötig, die flexibler, leistungsstärker und für hochspezialisierte Produkte in kleinerem Maßstab geeignet sind.

Beide Forderungen haben die Forschung zu Mikroreaktoren (im Folgenden Abk.: MR) und der Mikroreaktionstechnik angetrieben. Die Mikroreaktoren bieten in Bezug auf die Prozessentwicklungszeiten zwei Vorteile. Erstens erlaubt der kontinuierliche Betrieb mit geringen Durchsätzen und präzise definierten Reaktionsbedingungen im Labormaßstab eine sichere Übertragung auf den meist kontinuierlichen großskaligen Prozess („batch-to-continuous“-Paradigma), zweitens können die exakt definierten Strömungs- und Stofftransportvorgänge in Mikroreaktoren in numerischen Simulationsmodellen abgebildet werden. Die Prozessentwicklung kann dann mit wenigen zeit- und kostenintensiven Laborexperimenten und stärker simulationbasierter Optimierung beschleunigt werden.

In Bezug auf die geforderte flexible, effiziente Reaktionsführung bieten Mikroreaktoren eine Intensivierung von Stoff- und Wärmetransportvorgängen, die sich inhärent aus den kleinen Abmessungen ergibt.

Bislang sind Mikroreaktoren aber gerade für heterogenkatalysierte Reaktionen noch unterentwickelt, obwohl vier von fünf chemischen Produkten mindestens einen heterogenkatalytischen Reaktionsschritt auf ihrem Syntheseweg durchlaufen. An diesem Defizit von Mikroreaktoren für heterogenkatalysierte Flüssigphasenreaktionen setzt die vorliegende Arbeit an.

Denkbare Mikroreaktorkonzepte für diesen wichtigen Reaktionstyp sind die Miniaturisierung großtechnisch etablierter Festbettreaktoren und der Suspensionskatalyse. Sie sind jedoch mit spezifischen Vor- und Nachteilen verbunden, die die Auswahl eines Konzeptes vor der Miniaturisierung beeinflussen. Gerade bei schnellen, intensiven Reaktionen, wie sie in Mikroreaktoren angestrebt werden, bestimmt der Transport von Reaktanden an den festen Katalysator die Reaktorleistung. Dieser Stofftransport (im Folgenden Abk.: ST) ist beim

Festbettreaktor häufig durch Partikeltransport- und bei der Suspensionskatalyse durch Filmtransportwiderstände eingeschränkt. Bei der Suspensionskatalyse ließe sich die Limitierung der Reaktionsleistung durch den Filmtransport reduzieren, indem die Größe der suspendierten Katalysatorpartikel verringert und die apparativ anspruchsvolle Mikropartikel-Rückgewinnung durch Suspendierung in einer zweiten, nicht mischbaren Katalysatorträgerflüssigkeit zur einfacheren Flüssig/flüssig-Phasentrennung transformiert wird.

Dieser neuartige Ansatz kann auf vorteilhafte Weise in Mikrokanälen implementiert oder zumindest darin unter gut definierten Bedingungen bewertet werden. Die Flüssig/flüssig-Pfropfenströmung könnte mit der internen Zirkulation in alternierenden Segmenten (Pfropfen) gute Voraussetzungen für eine homogene Suspendierung der Katalysatorpartikel bieten. Außerdem existieren bereits spezielle Flüssig/flüssig- (Fl./fl.-) Phasentrenntechniken, die für die Partikelrückgewinnung ausgenutzt werden könnten.

Die zweiphasige Suspensionskatalyse mit der Suspensionspfropfenströmung (Abk.: SPS) in Mikrokanälen ist also ein aussichtsreiches Mikroreaktorkonzept. Es könnte den Forderungen nach flexiblen Laboranalysewerkzeugen mit hohen Wiederholungsraten durch die Analyse einzelner Pfropfen, exakter Reaktionsführung und Stofftransportintensivierung gerecht werden. Bislang haben aber Vorbehalte gegen Feststoffhandhabung in Mikrokanälen mit Blick auf das Blockieren der Strömungsquerschnitte dazu geführt, dass selbst die apparativen Grundlagen ungeklärt geblieben sind.

Mit dem Ziel, die zweiphasige Suspensionskatalyse in Mikrokanälen zu bewerten, gliedert sich diese Forschungsarbeit folgendermaßen:

Unter Bezug auf den „Stand der Technik“ (Kap. 2) werden die Zielsetzung und die Bewertungskriterien konkretisiert, an denen sich die zweiphasige Suspensionskatalyse in Mikrokanälen messen lassen muss.

Die grundlegende Voraussetzung für das Mikroreaktorkonzept ist die apparative Entwicklung (Kap. 3), die mit Hilfe experimenteller Arbeiten und numerischen Strömungssimulationen erarbeitet wird.

Eine robuste Suspensionspfropfenströmung alleine ist für die effiziente Reaktionsführung aber nicht ausreichend. Vielmehr muss die Filmtransportlimitierung durch Kontrolle der Partikeldynamik (Kap. 4) aufgehoben werden. Zum Verhalten der Katalysatorpartikel und dessen physikalischer Erklärung fehlt bislang noch ein tiefergehendes Verständnis. Dieses wird mit experimenteller Bewertung der lokalen Partikelverteilung und Einzelpartikelverfolgung sowie theoretischer Analyse erarbeitet.

Auf dieser Grundlage kann die reaktionstechnische Bewertung von Stofftransport und Reaktion (Kap. 5 und 6) vorgenommen werden. Für den bislang unbekanntem Flüssig/fest-Stofftransport (Kap. 5) in der SPS werden experimentelle und numerische Charakterisierungsmethoden entwickelt und eine fluiddynamische und apparative Optimierung durchgeführt.

Abschließend werden die gekoppelten Stofftransport- und Reaktionsvorgänge (Kap. 6) am Beispiel von drei zweiphasigen, suspensionskatalysierten Ester-Hydrolysen experimentell und durch Simulation bewertet. Damit ist die Eignung des neuartigen Mikroreaktorkonzeptes als Laborwerkzeug oder zur flexiblen, intensivierten Prozessführung zu bewerten.

2. Stand der Technik

Für die Entwicklung eines neuartigen Mikroreaktor-Konzeptes müssen die bislang nicht überwundenen Herausforderungen und grundlegende Prinzipien aus dem aktuellen Stand der Technik abgeleitet werden.

2.1. Hintergrund zum Suspensionskatalyse-Mikroreaktor

2.1.1. Milli- und Mikroreaktoren

Formal werden Mikroreaktoren als mikrostrukturierte Bauteile definiert, die mindestens eine charakteristische Abmessung im Nanometer- bis Sub-Millimeter-Bereich besitzen und zur Durchführung chemischer Reaktionen dienen^{11, 12}. Gegenwärtig wird von der formalen Definition allerdings vermehrt Abstand genommen. Auch Bauteile im Millimetermaßstab werden als Mikroreaktoren bezeichnet, wenn ihre maßgebliche Funktionsweise durch die geringe Abmessung hervorgerufen wird, sie also noch die prinzipiellen Vorteile von Mikroreaktoren besitzen. Somit sind die im Folgenden untersuchten Kapillarreaktoren von 1,0 bis 1,6 mm Innendurchmesser formal Millireaktoren. Ihre Eigenschaften entsprechen jedoch qualitativ denen von Mikroreaktoren. Dem gegenwärtigen Paradigma folgend, werden sie im Weiteren als Mikroreaktoren bezeichnet.

Die Entwicklung der „Mikroreaktionstechnik“ setzte zu Beginn der 1990er Jahre ein¹² und führt zwei Trends zusammen, die ihren Ursprung in den 1970er Jahren haben: Mikrofluidik¹¹ und Prozessintensivierung¹³. Letztere zielt darauf ab, Prozesse und Grundoperationen in der chemischen Industrie „sicherer, energieeffizienter, kompakter und grüner“¹³ zu gestalten. In der Mikroreaktionstechnik werden die besonderen Eigenschaften mikrofluidischer Apparate mit den Zielen der Prozessintensivierung verknüpft. Zu den wichtigsten Charakteristika, die in zahlreichen Übersichtsbeiträgen beschrieben worden sind^{11, 12, 14-16} und sich aus der geringen radialen Abmessung und dem gegenüber üblichen Reaktoren um eine Größenordnung höheren Oberflächen:Volumenverhältnis von 10.000 - 50.000 $\text{m}^2 \cdot \text{m}^{-3}$ ¹⁴ ergeben, zählen:

- kurze Vermischungszeiten (ms-Skala¹¹)
- exzellenter, radialer Wärmetransport
(*Wärmedurchgangskoeffizient $h = 10.000 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$ (Beispiel: Mikrowärmetauscher mit $d_{\text{Kap}} = 0,16 \text{ mm}$ ¹⁴)*)
- kurze Antwortzeiten bei Druck-, Temperatur-, Durchflussregelung
- geringer Platzbedarf
- geringer Hold-Up gefährlicher oder wertvoller Stoffe
- einfache Handhabung hoher Drücke
- gut definierte Verweilzeit (-verteilung)

MR intensivieren also Stoff- und Wärmetransport. Zum einen lassen sich so die Reaktionsbedingungen präzise kontrollieren, Nebenreaktionen unterdrücken und die Effizienz chemischer Synthesen steigern. Zum anderen können neue Prozessfenster und Synthesewege erschlossen werden¹⁶. Als weiterer Vorteil wird häufig die schnelle Prozessentwicklung durch Parallelisierung (*Numbering Up*¹⁷) statt *Scale-Up* angeführt. Dem

steht jedoch gerade bei mehrphasigen Reaktionen ein hoher regelungstechnischer Aufwand entgegen¹⁷. Zudem schränken weitere nachteilige Eigenschaften den umfassenden Einzug von Mikroreaktoren in die chemische Industrie ein:

- hoher Druckverlust
- geringe Durchsätze
- Verstopfung bei Feststoffanwesenheit

Während den letzten ca. 25 Jahre ist die Mikroreaktionstechnik durch intensive akademische und industrielle Forschung zwar gereift. Ihre Anwendung in der chemischen Industrie bleibt allerdings auf inhärent geringe Produktionsmengen beschränkt. Deswegen hat sich die Weiterentwicklung des Fachgebietes verstärkt auf die Anwendung als Laborwerkzeug konzentriert¹⁸. Dabei ermöglichen die hervorragenden Stofftransporteigenschaften und der kontinuierliche, stationäre Betrieb ein schnelles Screening von Syntheserouten, Kinetiken und Katalysatoren^{11, 18}. Damit ist ein Paradigmenwechsel in der chemischen Forschung vom Batch- zum kontinuierlichen Reaktor (der die spätere Prozessauslegung vereinfacht) verbunden. Diese sogenannte *Flow chemistry* hat sich mit zahlreichen Publikationen, kommerziellen Anbietern von Labor-Mikroreaktoren und der 2010 gegründeten „*Flow Chemistry Society*“ inzwischen etabliert.

Allerdings sind gerade die industriell relevanten, heterogen katalysierten und/oder mehrphasigen Reaktionen in der *Flow chemistry* und Mikroreaktionstechnik bislang noch unzureichend berücksichtigt worden. Deswegen orientiert sich die Entwicklung des neuartigen Mikroreaktorkonzeptes für heterogen katalysierte Reaktionen nicht nur an den industriell relevanten Leistungskennzahlen, sondern auch an den Anforderungen der *Flow chemistry*.

2.1.2. Mikroreaktoren für heterogen katalysierte Flüssig/flüssig-Reaktionen

MR, die bislang für heterogen katalysierte Reaktionen entwickelt worden sind, stellen eine Miniaturisierung großtechnisch üblicher Apparate dar. So sind Mikro-Festbettreaktoren, Mikro-Wandreaktoren mit katalytisch beschichteten Wänden, Mikro-Membran/Netz-Reaktoren, Mikrofallfilmreaktoren oder der Suspensionskatalyse-Mikroreaktor in zahlreichen Übersichtsartikeln beschrieben^{14, 18-21}. Bei diesen Reaktoren werden unterschiedliche Wege zum Einbringen der katalytischen Aktivität in den mikroskaligen Reaktionsraum gewählt.

Der bevorzugte Weg hängt nicht nur von der Reaktion und apparativen Randbedingungen (vgl. Tabelle 2.1) ab. Ebenso essentiell sind die Anzahl und Art der fluiden Phasen. MR für heterogen katalysierte Reaktionen mit einer einzigen fluiden Phase sind schon weit entwickelt (vgl. obige Übersichtsartikel^{11, 12, 14-16}). Mehrphasige, heterogen katalysierte Reaktionen (Gas/flüssig/fest = G./fl./fe. oder speziell flüssig/flüssig/fest = fl./fl./fe.) stellen aber noch immer eine Herausforderung dar. So werden MR für heterogenkatalysierte Fl./fl.-Reaktionen in Übersichtsartikeln aus den Jahren 2009 und 2011 nicht erwähnt^{18, 22}. Neben der Integration der katalytischen Aktivität in den Mikroreaktionsraum müssen die besonderen Anforderungen mehrphasiger Strömungen, z.B. die Verweilzeitverteilung oder der Fl./fl.-Stofftransport, bei heterogen katalysierten Fl./fl.-Reaktionen berücksichtigt werden. Um die Leistungsfähigkeit der unterschiedlichen Konzepte für heterogen katalysierte Fl./fl.-Reaktionen zu bewerten, ist deshalb eine qualitative Bewertung vorgenommen worden (Tabelle 2.1, basierend auf Untersuchungen zu Fl./fe., G./fe., G./fl./fe.-Mikroreaktoren^{14, 18-21}).

Tabelle 2.1: Mikroreaktor-konzepte für heterogen katalysierte Reaktionen und Fl./fl.-fe.-Applikationen

Konzept	Leistungskriterien										Reaktionstyp				
	Schema	w_{Kat} [Gew.-%]	k_L [m s ⁻¹]	a [m ⁻¹]	$k_{L,S}$ [m s ⁻¹]	s [m]	h [W m ⁻² K ⁻¹]	Δp [Pa]	VWZ [s]	Herstellung Lebensdauer	Robustheit	Flexibilität	Katalysator -rück- gewinnung	Kinetik	Reaktions- enthalpie
Mikro-Festbett		+	+	+	-	-	-	-	0	+	-	0	moderat	gering	gering
Suspensions- Pfröfenströmung		0	+	+	+	0	+	+	+	0	+	+	schnell	moderat	stark
Wand- Mikroreaktor		-	+	-	-	+	+	0	-	0	-	-	schnell	groß	moderat
Membran-/Netz- Mikroreaktor		-	0	0	0	+	+	+	-	+	-	0	sehr schnell	groß	sehr stark

Legende + sehr gut 0 mittel - schlecht

Flüssig/flüssig/fest-Anwendung	Schema	Auslegungs- kriterium	Beispiel
Katalysatorimmobilisierung in 2. Flüssigphase		$k_L, a, k_{L,S}, s, h, w_{Kat}$	Alkohol-Oxidation in überkrit. CO ₂ mit PEG-stabilisierten Pd-Nanopartikeln ¹
Heterogenkat. Fl./fl.-Reaktion		$k_L, a, k_{L,S}, s, h, w_{Kat}$	Katalytische Transferhydrierung ² , Hydrierung von Fettsäuren, Epoxidation von Alkenen ³ , Hydroxylierung von Benzol ⁴ , Umesterung von Biodiesel, Hydratisierung von Alkenen, Chemoenzymatische Epoxidation ⁵ , Phasentransferkatalyse ⁶ , Hydrolyse von Estern
Reaktivextraktion		$k_L, a, k_{L,S}, s, h, w_{Kat}$	Hydratisierung von Olefinen, Enzymkatalysierte Hydrolyse von Fettsäuren, Bioconversionen in wässrigen Zweiphasensystemen ^{7,8}
Heterogenkat. Fl.-Reaktion in dispersen Segmenten zum High-Throughput-Screening		$k_{L,S}, VWZ, w_{Kat}, h$	Friedel-Crafts-Acylierung ⁹
Extraktion & Affinitätschromatographie		$k_L, a, k_{L,S}, s, h, w_{Kat}$	Extraktion von (R,S)-Propandiol aus organischer Phase und selektive Bildung an molekularimprägnierten Polymerpartikeln in wässriger Phase ¹⁰

Demnach ist zu erwarten, dass der Suspensionspfropfenströmungs-Mikrokapillarreaktor (Abk.: SP-MR) den hohen volumenspezifischen Katalysatorgehalt von 13 bis 60 Vol.-%^{23, 24} im Mikrofestbettreaktor nicht erreicht. Er nimmt also gegenüber dem hohen Gehalt im Mikrofestbett und dem geringen Katalysatorgehalt im Wandmikroreaktor eine Zwischenstellung ein. Gleiches gilt in Bezug auf den Wärmetransport und Druckverlust. Der zur Überwindung des Druckverlustes benötigte Energieeintrag kann im Mikrofestbettreaktor 2 - 5 kW²⁴ betragen und ist im freien Strömungsweg des Wandmikroreaktors deutlich geringer.

Folglich eignet sich der SP-MR speziell für schnelle, stofftransportlimitierte, selektivitätssensitive Reaktionen mit geringer Reaktionswärme und bei schneller Katalysatordeaktivierung, wo der einfache Austausch des Katalysators vorteilhaft ist. Zudem ist dieser Reaktor für Laborstudien vorteilhaft. Die exakt definierte Verweilzeit, die hervorragende Kontrolle der Reaktionsbedingungen und die große Flexibilität beim Screening unterschiedlicher Katalysatoren machen ihn zu einem vielseitigen Werkzeug. Zudem können andere Anwendungen als heterogen katalysierte FI/fl-Reaktionen mit dem SP-MR-Konzept verfolgt werden. Tabelle 2.1 zeigt auch eine Übersicht über weitere FI./fl./fe.-Prozesse, die sich damit implementieren ließen.

Die qualitative Bewertung der Mikroreaktor Konzepte ist jedoch einigen Einschränkungen unterworfen. So ist zu beachten, dass nicht zwingend alle Mikroreaktor Konzepte zur Verfügung stehen. Beispielsweise kann die Präparation des wandbeschichteten Mikroreaktors mit bestimmten Katalysatoren oder die Ausbildung der FI./fl.-Pfropfenströmung im Suspensionskatalysereaktor nicht möglich sein (vgl. Kap. 2.2.1).

Weiter ist eine belastbare Mikroreaktorauswahl nur auf Basis quantitativer Angaben zu obigen Leistungskriterien möglich. Diese sind bislang nicht verfügbar. Mit ihnen wäre es jedoch möglich, die Mikroreaktorauswahl auf die aussichtsreichsten Konzepte einzuschränken, eine konsolidierte Technologieplattform zu entwickeln und somit die Mikroreaktionstechnik auf dem Gebiet heterogen katalysierter Mehrphasenprozesse schnell zu etablieren.

Außerdem fehlt der experimentelle, quantitative Nachweis zur Eignung des SP-MRs. Für diesen muss außerdem ein Verständnis über die apparativen und fluiddynamischen Grundlagen erarbeitet werden. Zusammengefasst leitet sich daraus für die weitere Arbeit folgende Zielsetzung ab:

- Apparative Entwicklung des SP-MRs (Kap. 3)
- Charakterisierung des fluid- und partikeldynamischen Verhaltens (Kap. 4)
- Bestimmung und Optimierung der Stofftransportleistung (Kap. 5)
- Bewertung der Eignung für die *Flow chemistry* (Kap. 6)

Dabei gibt es für das Konzept der Suspensionskatalyse folgende Ansatzpunkte an vorherige Forschungsergebnisse:

- Flüssig/fest-Suspensionskatalyse:
Haas-Santo und Dittmeyer²⁵ untersuchten die Transferhydrierung aromatischer Nitroverbindungen in einem mäanderförmigen Mikroreaktor, dessen Querschnitt 400x400 µm beträgt. Die suspendierten Pd/C-Katalysatorpartikel von ≤ 50 µm

Durchmesser werden durch die Ausbildung von Dean-Wirbeln bei Dean-Zahlen von 11 – 70 in Suspensionsgehalten. Bei höheren Dean-Zahlen wird eine Partikelablagerung im Reaktor beobachtet.

- **Gas/flüssig/fest-Suspensionskatalyse:**
Von industrieller Relevanz sind heterogen katalysierte Hydrierreaktionen, bei denen der Wasserstoff über die Gasphase und die zu hydrierende Komponente über die katalysatortragende Flüssigphase eingebracht wird. Beispiele sind die Hydrierung von 3-Nitrotoluol in einem „*Catalyst trap microreactor*“²⁶ oder von Resorcinol in einem Millikapillarreaktor mit ca. 50 µm großen Rh/Al₂O₃ Mikropartikeln²⁷. Buisson et al.²⁸ berichten zudem über die Hydrierung in einem kommerziellen *Corning® Advanced Flow™*-Reaktor. Über die Machbarkeit hinausgehend werden systematische Studien zu Fluidodynamik und Stofftransport in der Arbeitsgruppe LGPC, CPE/CNRS Lyon²⁹ durchgeführt. Da die Herausforderungen apparativer Art und bei der Stofftransportcharakterisierung zwischen G./fl./fe.- und Fl./fl./fe.-Suspensionspfropfenströmung übertragbar sind, wurde ein enger fachlicher Austausch zwischen diesem Forschungsprojekt und dem hier beschriebenen initiiert.
- **Flüssig/flüssig/fest-Suspensionskatalyse:**
Die Erforschung des Fl./fl.-SP-MRs beschränkt sich auf drei Aktivitäten. Olivon und Sarrazin⁹ haben die Eignung für das Katalysatorscreening erfolgreich am Beispiel der Friedel-Crafts-Acylierung untersucht. Die Katalysatorpartikel (8 - 10 µm) liegen dabei in Form einer 1 Gew.-% Suspension im dispersen, von einer inerten, organischen Phase eingeschlossenen Pfropfen vor. Ihre Arbeit liefert auch Hinweise zur lokalen Partikelverteilung im Pfropfen, liefert jedoch keinen Nachweis für die physikalischen Ursachen des beobachteten Verhaltens. Gleiches gilt für die zweite Arbeit von Kurup und Basu³⁰, die sich ebenfalls dem Partikelverhalten im dispersen Pfropfen widmet. Eine dritte Arbeit widmet sich schließlich der reaktionstechnischen Machbarkeit von heterogen katalysierten Fl./fl.-Reaktionen^{2, 31}. Ufer et al. haben anhand der Ergebnisse in Abbildung 2.1 gezeigt, dass die katalytische Transfer-hydrierung von *m*-Nitrotoluol mit Pd/C-Katalysatorpartikeln, die sich spezifisch an der Fl./fl.-Grenzfläche anlagern, gegenüber dem Benchmark-Batchreaktor konkurrenzfähig ist, gerade bei kürzeren Verweilzeiten (schnellere, intensivere Strömung). Außerdem haben die genannten Arbeiten Grundlagen zu den apparativen und fluidodynamischen Problemstellungen geliefert und werden später erneut aufgegriffen.

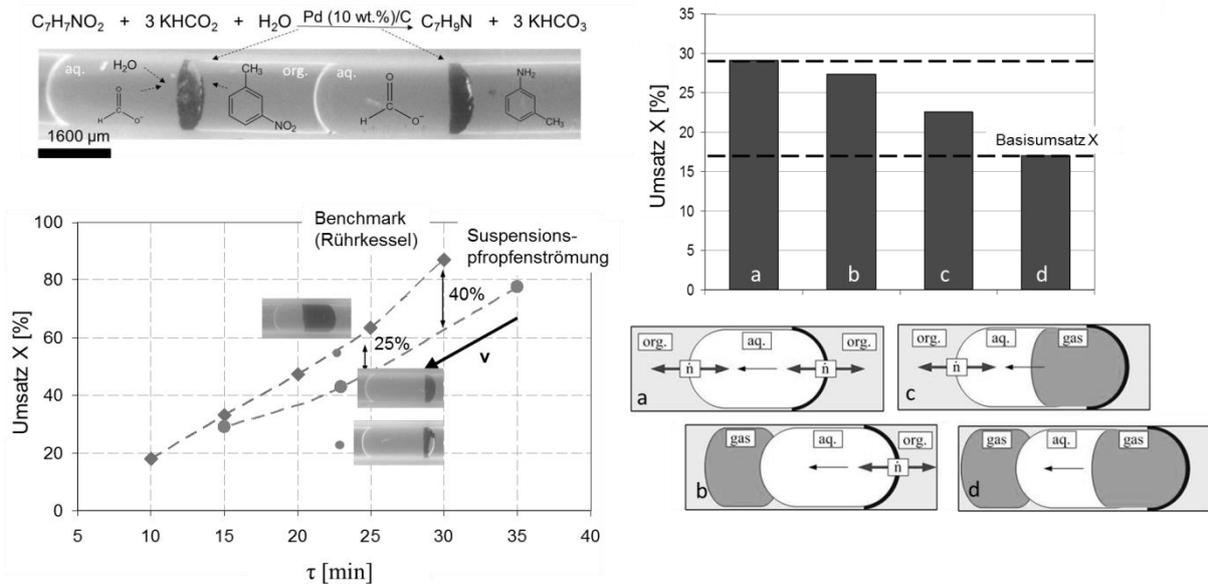


Abbildung 2.1: Reaktionsschema, Umsatz-Verweilzeitprofil und Stofftransportwege bei der katalytischen Transferhydrierung im Suspensionspfropfenströmungsreaktor (Grafik modifiziert aus ^{2, 31}, zitiert nach ³²)

2.1.3. Grenzen der Suspensionskatalyse & mikroreaktionstechnische Lösung

Trotz der großen Bedeutung der heterogenen Katalyse für die Wertschöpfung in der chemischen Industrie besitzen die üblicherweise eingesetzten Festbettreaktoren und Rührkesselreaktoren zur Suspensionskatalyse reaktionstechnische Schwachstellen, die bislang in Kauf genommen werden³³ (Tabelle 2.2).

Tabelle 2.2: Vergleich von Festbettreaktoren und Suspensionskatalyse in Rührkesselreaktoren

Kriterium	Festbettreaktor	Suspensionskatalyse im Rührkesselreaktor
Katalysatorwirkungsgrad	<<1	1
Partikeldiffusionslimitierung	ja	nein
Filmtransportlimitierung	nein	ja
Katalysatorgehalt	groß	klein
Katalysatorgröße	1 - 10 mm	3 - 100 µm
Verweilzeitverhalten	Kolbenströmung	Rührkessel/Batch
Selektivität	gering	hoch
Druckverlust	groß	kein / klein
Wärmetransport, thermische Stabilität	klein	groß
Fahrweise	kontinuierlich	(dis-) kontinuierlich
Automatisierungsgrad	groß	klein
Flüssig/fest-Trennung	nicht erforderlich	erforderlich
Flexibilität bei Desaktivierung	klein	groß
Betriebskosten (konti. Betrieb)	gering	hoch
Investitionskosten (konti. Betrieb)	gering	hoch

Quellen: ^{33, 34}

Die Suspensionskatalyse wird gegenwärtig insbesondere für heterogen katalysierte Fl.- oder G./fl.-Reaktionen, bei starker Wärmetönung und schnellem Katalysatorwechsel in diskontinuierlichen Batch-Rührkesselreaktoren eingesetzt. Insgesamt wird sie aufgrund folgender Nachteile aber seltener als der Festbettreaktor eingesetzt^{33, 34}:

1. Kompromiss zwischen Katalysatorpartikelgröße und -rückgewinnung:
Industriell sind Katalysatorgehalte von 0,07 - 2,5 Gew.-% und Katalysatorpartikelgrößen von 3 - 100 µm üblich³⁵. Die geringe Partikelgröße verhindert Partikeldiffusionslimitierungen, die für Festbettreaktoren typisch sind³⁴. Wegen der geringen Relativgeschwindigkeit zwischen suspendierten Partikel und Fluid können aber Filmtransportwiderstände auftreten³⁴. Die Reduzierung der Partikelgröße zur Beschleunigung des Filmtransportes durch eine größere spezifische Oberfläche ist jedoch wegen der Anforderungen der Rückgewinnung mittels Zentrifugation und Filtration nicht trivial³³.
2. Investitionskosten für Apparate zur Feststoffhandhabung im kontinuierlichen Betrieb (bzw. Betriebskosten für Batchfahrweise)
3. Katalysatorabrasion
4. Eintrag von Suspendier- und Rührenergie
5. Rührkesselverweilzeitverteilung oder Batchbetrieb mit entsprechenden Totzeiten

Diese Defizite könnten mit der Implementierung im Suspensionspfropfenströmungs-Mikroreaktor aufgehoben oder die erforderlichen Lösungsansätze daran zumindest effizient untersucht werden.

Der erste Lösungsansatz beruht auf dem Ausschalten von Filmtransportwiderständen durch kleinere Partikelabmessungen ohne Behinderung der Katalysatorabtrennung. Das Trennproblem lässt sich mit einem Prinzip der homogenen, zweiphasigen Katalyse umgehen. Dazu kann der Katalysator in einer zusätzlichen, nicht mischbaren Flüssigkeit suspendiert werden³⁶. Die Rückgewinnung läuft dann auf eine Fl./fl-Phasentrennung hinaus. Dieses Konzept ist bei der homogenen Katalyse im *SHOP*³⁷ oder *Ruhrchemie/Rhône-Poulenc*-Prozess³⁸ schon etabliert. Die Übertragung auf die Suspensionskatalyse bietet jedoch noch ungenutztes Optimierungspotenzial und der SP-MR eignet sich dafür in besonderer Weise. Zum einen existiert für die Pfropfenströmung ein spezielles Fl./fl.-Phasentrennprinzip auf Basis von Kapillardruck- und Benetzungseigenschaften (Kap. 2.2.3). Zum anderen bietet die SPS einen weiteren Lösungsansatz für die apparativen Problemstellungen im kontinuierlichen Betrieb. Durch die pfropfeninterne Zirkulation wird die erforderliche Rührenergie zur Suspendierung schonend und ohne externe Apparate eingetragen. Zusätzlich ist die Verweilzeit im Gegensatz zum kontinuierlichen Rührkessel exakt definiert und der apparative Aufwand für den kontinuierlichen Betrieb insgesamt gering. Somit könnten die Defizite der Suspensionskatalyse bei der mikroreaktionstechnischen Implementierung weitestgehend ausgeschaltet werden.

Notwendige Voraussetzungen für das Konzept der „Fl./fl.-Suspensionskatalyse mit intensiviertem Stofftransport durch kleinere Partikel und apparativer Vereinfachung durch Fl./fl-Phasentrennung“ sind jedoch:

- Apparative Handhabung von Katalysatorpartikeln in Pfropfenströmung (Kap. 3)
- Übertragung der Fl./fl.-Phasentrennung auf Suspensionsphasen (Kap. 3.4)
- Ausreichender Eintrag von Rührenergie in das Fl./fl.-System (Kap. 4)
- Fl./fl.-Transport in die Katalysatorträgerphase erzeugt keinen signifikanten Fl./fl.-Stofftransportwiderstand (Kap. 6.2)
- Steuerung des Katalysator-Benetzungsverhaltens (Kap. 6.3)

An diesen Anforderungen orientiert sich die Struktur dieser Forschungsarbeit, die somit auch Machbarkeit und Eignung dieses Konzeptes bewerten soll.

2.2. Flüssig/flüssig-Pfropfenströmung in Mikrokapillaren

Die Analyse unterschiedlicher Mikroreaktor Konzepte in Kapitel 2.1.2. zeigt, dass der SP-MR einige einzigartige Eigenschaften erwarten lässt, die sich speziell aus der Strömungsform ergeben. Die Grundlagen zur Flüssig/flüssig-Pfropfenströmung nehmen deshalb eine wichtige Stellung bei der apparativen Entwicklung und der reaktionstechnischen Charakterisierung ein.

2.2.1. Grundlegende Eigenschaften der Strömungsform

Das große Potenzial der Flüssig/flüssig-Pfropfenströmung spiegelt sich in der umfangreichen Literatur zur Hydrodynamik wider^{31, 39-43}. Ihr ist im Jahr 2013 ein eigenständiges Lehrbuch gewidmet worden⁴⁴. Sie ist für unterschiedliche Disziplinen interessant - beispielsweise die *Flow chemistry*, Nanopartikelsynthese, Mikroreaktionstechnik und biotechnologischen *Lab-on-a-Chip*-Technologie. Sie wird auch als mikrosegmentierter Fluss bezeichnet und durch folgende Charakteristika definiert (Abbildung 2.2):

Regelmäßiger Fluss alternierender Segmente (slugs, Pfropfen) zweier nicht mischbarer Flüssigkeiten mit einem Länge/Durchmesser-Verhältnis > 1, bei dem die kontinuierliche Phase die Kapillarwand bevorzugt benetzt und die disperse Phase mit einem Wandfilm vollständig abschließt und durch die Wandreibung sowie Begrenzung durch die Flüssig/flüssig-Grenzschicht in jedem Segment eine Zirkulation induziert wird.

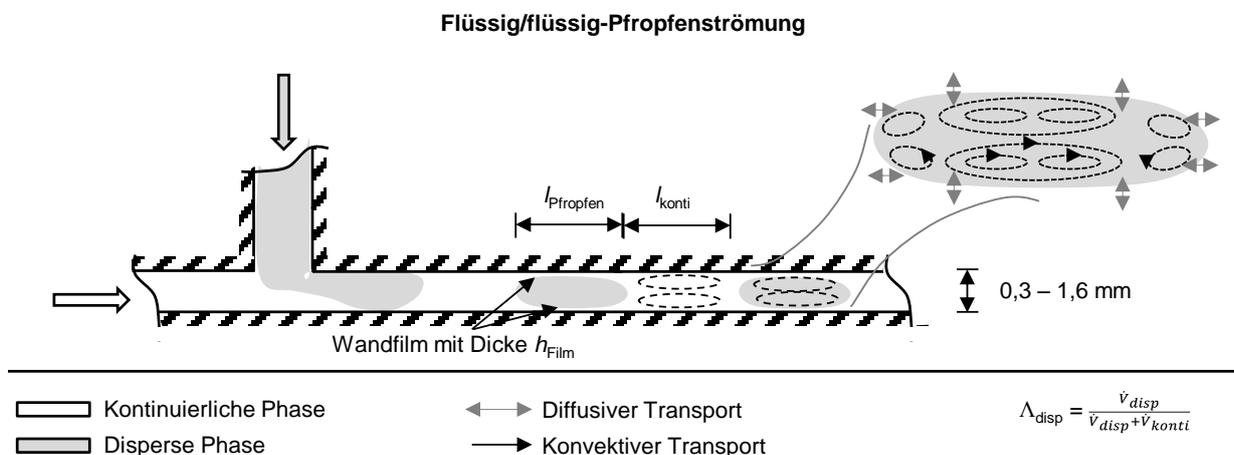


Abbildung 2.2: Schematische Darstellung der Flüssig/flüssig-Pfropfenströmung

Aus der Segmentierung und Zirkulation ergeben sich vorteilhafte Eigenschaften:

- Große spezifische Phasengrenzfläche a von $3000 - 4000 \text{ m}^2 \cdot \text{m}^{-3}$ ³¹ gegenüber einem Wert von $1000 \text{ m}^2 \cdot \text{m}^{-3}$ ⁴⁰ bei konventionellen Apparaten
- Exzellenter Flüssig/flüssig-Stofftransport mit $k_L a = 0,02 - 1,5 \text{ s}^{-1}$ ³¹, der konventionelle Extraktionsapparate übertrifft⁴⁵. Verantwortlich ist die Intensivierung des diffusiven Grenzflächentransportes durch die grenzschichtnahe konvektive Bewegung⁴¹
- Schnelles Mischen auf ms-Skala bei geringem Energieeintrag von $0,2 - 20 \text{ kJ} \cdot \text{m}^{-3}$ (vgl. Mixer-Settler mit $150 - 250 \text{ kJ} \cdot \text{m}^{-3}$)^{39, 45-48}
- Exakt definierte Verweilzeit einzelner disperser Segmente

2001 haben Burns und Ramshaw⁴¹ erstmals das Potenzial der Pfropfenströmung für Fl./fl.-stofftransportlimitierte Anwendungen am Beispiel der Fl./fl.-Extraktion von Essigsäure in Wasser/Kerosin-Pfropfenströmung experimentell erschlossen. Gleichzeitig haben Dummann et al.⁴⁹ den guten Wärme- und Stofftransport für die Intensivierung der stark exothermen Nitrierung von Benzol ausgenutzt. Damit konnte die asymptotische Reaktionsleistung ermittelt und die gute Eignung des Pfropfenströmungs-Mikroreaktors als Laborwerkzeug demonstriert werden. Ebenso schnell wurde die Segmentierung als Möglichkeit für *Highthroughput-Screenings* und *Lab-on-a-chip*-Anwendungen erkannt^{50, 51}, bei der die Segmente als eigenständige Reaktionskompartimente behandelt und analysiert werden und so außerordentliche Wiederholungsraten ermöglicht werden. Seit ca. 2010 wird die pfropfeninterne Zirkulation zudem für die mischensitive Synthese monodisperser Nanopartikel erforscht^{52, 53}. Außerdem wurden eine Vielzahl von speziellen Sensorkonzepten entwickelt und Versuche unternommen, die Vorteile der Pfropfenströmung mit dem *Numbering Up* für größere Produktionsmaßstäbe zugänglich zu machen¹⁷.

Gegenwärtig sind die vordergründigen Phänomene also gut untersucht, die fluid-dynamischen Eigenschaften wie Strömungsstruktur und -stabilität allerdings noch nicht geschlossen beschrieben. Für die Untersuchung des SP-MRs sind folgende Aspekte relevant:

i. Pfropfenströmungsstruktur

Mischergeometrie (an dem die zwei Flüssigkeiten zusammengeführt werden) und Mikrokanalquerschnitt haben einen Einfluss auf die Pfropfenströmungsstruktur^{17,54}. Im Folgenden wird jedoch ausschließlich auf T-Mischer und runde Mikrokapillaren zurückgegriffen. Die Polymer- oder Stahlmikrokapillaren mit $0,3 - 1,6 \text{ mm}$ Innendurchmesser (Abk.: ID) sind eine kostengünstige, verbreitete Alternative^{31, 40, 42} zu Rechteckkanälen, die mit aufwändigen Mikrostruktur-Fertigungsverfahren hergestellt werden⁵⁵. Die Auswirkung von rundem oder rechteckigem Querschnitt auf die Strömungsstabilität und Zirkulation ist bislang ungeklärt. Lediglich Simulationsstudien von Tanthapanichakoon et al.⁴⁸ lassen vermuten, dass die pfropfeninterne Zirkulation und das Mischen in runden Kapillaren aufgrund der Wandreibung über den gesamten Umfang gegenüber quadratischen Kanälen intensiver sind. Ein Freiheitsgrad der Strömungsstruktur ist die Festlegung von kontinuierlicher und disperser Phase. Sie wird durch die bevorzugte Benetzung der kontinuierlichen Phase zum Kapillarwandmaterial festgelegt. Beim größten Anwendungsgebiet, den wässrig/organischen Zweiphasensystemen, kann die wässrige Phase in polaren Kapillaren als kontinuierliche, in apolaren Kapillaren jedoch als disperse Phase vorliegen. Beispielsweise sind Wasser/Toluol-

Pfropfenströmungen sowohl mit kontinuierlicher Wasser-Phase in Glaskapillaren als auch mit disperser Wasser-Phase in PTFE- und FEP-Kapillaren beobachtet worden⁵⁴.

Weitere Parameter der Strömungsstruktur sind die Länge der Segmente l_{Pfropfen} und l_{konti} (Abbildung 2.2). Sie lassen sich durch die Wahl der Pfropfengeschwindigkeit u_{Pfropfen} und des Phasenverhältnisses steuern: Die Länge beider Segmente nimmt mit der Strömungsgeschwindigkeit ab. Ein steigendes Phasenverhältnis Λ (vgl. Abbildung 2.2) steigert die Länge der dispersen Pfropfen^{41, 42} und reduziert die der kontinuierlichen Phase^{42, 56}.

ii. Wandfilm

Seit einigen Jahren ist die Anwesenheit eines Wandfilms experimentell bestätigt. Zunächst haben Kashid und Agar⁴² (2007) anhand von Druckverlustmessungen Indizien für den Wandfilm gefunden, die anschließend von Ghaini et al.⁴³ durch physikalische und chemische Methoden (Extraktion oder alkalische Verseifung von *n*-Butylformiat in wässriger Phase) bestätigt wurden. Über die Ausmaße des Wandfilms sind unterschiedliche Korrelationen aus der G./Fl.-Pfropfenströmung veröffentlicht⁵⁷⁻⁵⁹ und gegenübergestellt worden⁴³. Für das bei den Untersuchungen zum SP-MR eingehend diskutierte Beispiel-Strömungssystem einer Wasser/Toluol-Pfropfenströmung mit $u_{\text{Pfropfen}} = 2,5 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$ in apolarer FEP-Kapillare von 1,6 mm ID liefern die Korrelationen eine Filmdicke h_{Film} von 8,0 - 11,6 μm . Experimentelle Resultate von Jovanovic et al.⁴⁰ belegen diese Abschätzungen mit einer Wandfilmdicke von ca. 5 μm in 498 und 298 μm großen Mikrokanälen. Die Anwesenheit des Wandfilms ist für die Verweilzeitverteilung disperser und kontinuierlicher Phase von Bedeutung. In der kontinuierlichen Phase kann eine Rückvermischung benachbarter Segmente über den Wandfilm nicht ausgeschlossen und daher keine exakt definierte Verweilzeit angegeben werden. Die Verweilzeit der dispersen Phase ist aufgrund des Wandfilms geringer als die hydrodynamische Verweilzeit⁶⁰. Für die oben genannte Strömung und einer Wandfilmdicke h_{Film} von 8,0 - 11,6 μm ist die Abweichung von der hydrodynamischen Verweilzeit jedoch $\leq 1\%$ und wird daher in den meisten Arbeiten und diesen Untersuchungen vernachlässigt. Offene Fragen, die sich aus der Natur des Wandfilms ergeben, sind die Beteiligung des Wandfilms am Fl./fl.-Stofftransport, wie sie bei G./fl.-Pfropfenströmung nachgewiesen wurde⁶¹, und der Einfluss auf die Mikropartikelablagerung an der Kapillarwand.

iii. Stabilität der Pfropfenströmung

Gerade für industrielle Anwendungen ist der maximale Durchsatz, bei dem die Pfropfenströmung stabil ist, eine relevante Größe. Die Pfropfenströmung ist durch ein hohes Grenzflächen-zu-Volumen-Verhältnis charakterisiert. Grenzflächenkräfte dominieren gegenüber Trägheits- und viskosen Kräften⁴⁰. Dies zeigen die typischerweise kleinen Kapillar- (Ca) und Weber-Zahlen (We). Für die oben genannte Wasser/Toluol-Pfropfenströmung mit einem Phasenverhältnis $\Lambda = 0,5$ [-] betragen die wesentlichen dimensionslosen Kennzahlen:

$$Ca = \frac{u_{\text{Pfropfen}}[\Lambda_{\text{disp}}\mu_{\text{disp}} + (1-\Lambda_{\text{disp}})\mu_{\text{disp}}]}{\gamma} \sim \frac{\text{Viskose}}{\text{Grenzflächen-}} \text{Kräfte, z. B.} = 7 \cdot 10^{-4} [-] \quad (2.1.)$$

$$We_{\text{disp}} = \frac{\rho_i(u_{\text{Pfropfen}}\Lambda_{\text{disp}})^2 d_{\text{Kap}}}{\gamma} \sim \frac{\text{Trägheits-}}{\text{Grenzflächen-}} \text{Kräfte, z. B.} = 9 \cdot 10^{-3} [-] \quad (2.2.)$$

$$Re_{\text{disp}} = \frac{\rho_i u_{\text{Pfropfen}} d_{\text{Kap}}}{\mu_{\text{disp}}} \sim \frac{\text{Trägheits-}}{\text{Viskose}} \text{Kräfte, z. B.} = 40 [-] \quad (2.3.)$$

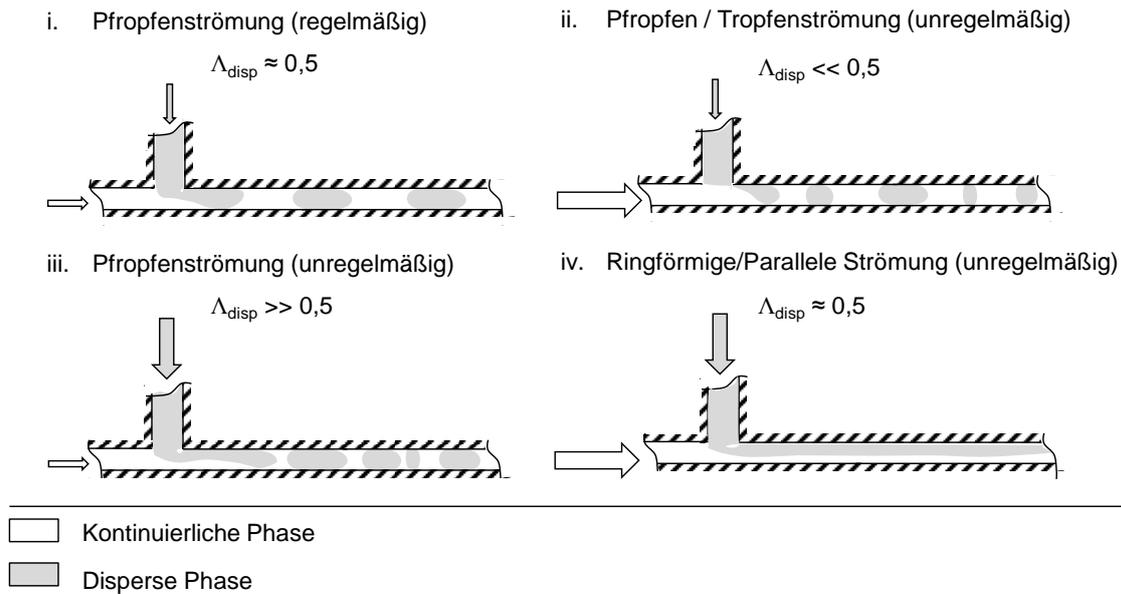


Abbildung 2.3: Stabilität regelmäßiger Pfropfenströmung und gestörte Strömungsmuster

Da Trägheits- und viskose Kräfte im Gegensatz zur Grenzflächenkraft jedoch mit der Strömungsgeschwindigkeit u_{Pfropfen} skalieren, geht die Pfropfenströmung bei hohen Geschwindigkeiten in unregelmäßige Pfropfen-/Tropfen- oder parallele Strömung über (Abbildung 2.3).

Der Einfluss von Stoffeigenschaften, Kanal- und Mischer-Geometrien auf die maximale Strömungsgeschwindigkeit ist in der Literatur ausführlich beschrieben^{42, 54, 62-64}. Kashid und Agar⁴² zeigen, dass eine Wasser/Cyclohexan-Pfropfenströmung in 0,5 - 1,0 mm PTFE-Kapillaren über weite Phasenverhältnisse Λ stabil ist. Erst bei sehr großen Werten geht sie in eine unregelmäßige Pfropfenströmung (*deformed interface flow*) oder eine Tropfenströmung (*drop flow*) über.

Das Phasenverhältnis Λ hat noch einen Einfluss auf die Stabilitätsgrenze. Beträgt das Phasenverhältnis ungefähr 0,5 [-], geht die Pfropfenströmung beim maximalen Volumenstrom in eine parallele Strömung über⁶⁴. Nachfolgende Untersuchungen belegen zudem einen starken Einfluss der Kanal- und Mischergeometrie⁵⁴. Ein konsistentes stoffeigenschafts- und geometrieübergreifendes Stabilitätskriterium ist in der Literatur jedoch noch nicht gefunden. Kashid et al.⁵⁴ postulieren beispielsweise ein viskositätsbasiertes Kriterium für den Übergang zur Tropfen-/ unregelmäßigen Strömung mit $\alpha Ca \leq 0,0007 - 0,001$, wobei α ein Geometriefaktor ist. Zhao et al.⁶⁴ und Cherlo et al.⁶³ verwenden hingegen eine trägheitsbasierte Grenze von $We_{disp} \leq 0,01$ (Übergang Pfropfen - unregelmäßige Strömung) und $We_{konti} \leq 0,075$ (Übergang Pfropfen - Tropfen) und Dessimoz et al.⁶² das Verhältnis Ca/Re .

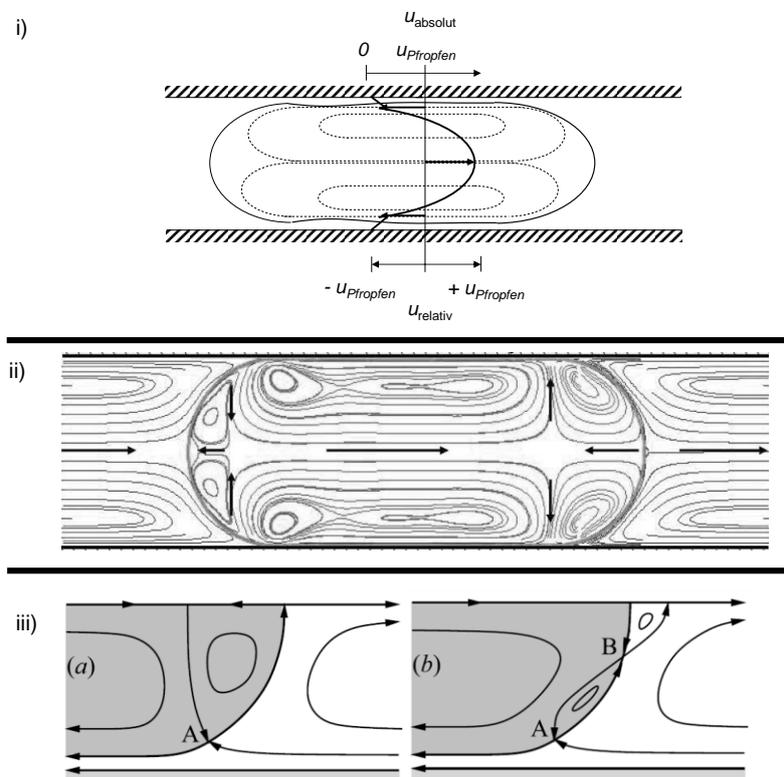
Somit sind die Grundlagen der Flüssig/flüssig-Pfropfenströmung zwar weitgehend erarbeitet, Unklarheit besteht jedoch noch über den Wandfilm, die Strömungsstabilität und die optimale Kanalgeometrie.

2.2.2. Pfropfeninterne Zirkulationsmuster

Die potenziellen Fl./fl.- und Fl./fe-Stofftransportleistungen des SP-MR hängen maßgeblich von der pfropfeninternen Zirkulation ab. In den ersten experimentellen und numerischen Studien von Harries et al.⁶⁵ und Kashid et al.⁶⁰ aus den Jahren 2003 und 2005 ging man von einem einzigen toroidalen Wirbel in beiden Segmenten aus (Abbildung 2.4, i).

Zahlreiche nachfolgende Untersuchungen lieferten allerdings tiefergehende Einblicke in das komplexe Wirbelverhalten^{2, 39, 60, 66-77}. Im kontinuierlichen Segment wird durch den direkten Wandkontakt zwar tatsächlich ein einfacher toroidaler Wirbel induziert, wie aktuelle Arbeiten zeigen (Abbildung 2.4, ii.⁷⁸). In der dispersen Phase bilden sich jedoch komplexere Muster aus. Sie wurden experimentell mittels *Particle Image Velocimetry (PIV)*-Messungen und Fluoreszenzquenchmethoden visualisiert und durch numerische Simulation abgebildet.

Die Zirkulationsintensität wird als dimensionslose Rezirkulationszeit angegeben, die die Zeit zum Durchlaufen des Wirbels relativ zur Zeit, in der ein Pfropfen seine eigene Länge zurücklegt, wiedergibt⁷⁹. Für niedrigviskose Stoffsysteme beträgt die Rezirkulationszeit 3 - 6^{39, 60}, für hochviskose Systeme sogar 3 – 30 [-]⁶⁶. Erhöhte Strömungsgeschwindigkeiten intensivieren zwar die Zirkulation. Die Zirkulationsintensität steigt allerdings nicht proportional. Weiter varriieren die Zirkulationsmuster mit Strömungsgeschwindigkeit, Kapillardurchmesser, Viskosität und Grenzflächenspannung. Ein systematisches Verständnis ist darüber zwar noch nicht beschrieben. Beim Überblick über die zahlreichen veröffentlichten Studien werden jedoch zwei Effekte offensichtlich:



- i) vereinfachte Modellvorstellung mit Unterscheidung von Absolut- und Relativbewegung,
 ii) Zirkulationsmuster in niedrigviskosem Pfropfen in rundem Kapillarquerschnitt (Grafik modifiziert aus ⁷⁸),
 iii) Einfluss des Viskositätsverhältnisses auf Front- und Heckwirbel (Grafik modifiziert aus ⁶⁷)

Abbildung 2.4: Zirkulationsmuster im dispersen Pfropfen

i. Front- und Heckwirbel in den Kappenbereichen

Nach theoretischen Arbeiten von Hodges et al.⁶⁷ bilden sich bei den typischerweise kleinen Kapillarzahlen Ca je nach Viskositätsverhältnis λ von disperser und kontinuierlicher Phase Front- und Heckwirbel in den Kappenbereichen des Pfropfens aus. Diese werden auf die Laplace-Druckverteilung an der gekrümmten Grenzfläche zurückgeführt. Bei einem hohen Viskositätsverhältnis λ wird der Wirbel jedoch kleiner und kann schließlich verschwinden (Abbildung 2.4, iii.). Aktuelle Simulationsstudien von Dittmar und Ehrhard (Abbildung 2.4, ii,⁷⁸) bestätigen dies. Ufer et al.² zeigen zudem am Beispiel von Wasser/Ethylacetat- und Wasser/Butylacetat-Pfropfenströmungen in PTFE-Mikrokapillaren von 1,0 mm ID, dass sich der charakteristische zentrale Wirbel mit erhöhter Strömungsgeschwindigkeit ausdehnt und die Kappenwirbel schrumpfen.

ii. Zerfall des Hauptwirbels

Sowohl bei experimentellen Studien von Kurup und Basu⁶⁸ als auch den numerischen Ergebnissen in Abbildung 2.4, ii.⁷⁸, zerfällt der Hauptwirbel in zwei Unterwirbel. Es wird vermutet, dass entweder die ungleichmäßige Wandfilmdicke^{56, 78} in axialer Richtung (Abbildung 2.4, i.) zu einer lokalen Kapillardruckverteilung führt⁶⁸ oder sogenannte Kelvin-Stuart-Instabilitäten⁸⁰ verantwortlich sind. Der Einfluss von Strömungs- und Stoffeigenschaften ist bislang jedoch unzureichend aufgeklärt.

Eine weitere Einflussgröße ist die Kanalgeometrie. So zeigen Arbeiten von Che et al.⁶⁹ sowie Malsch et al.⁷⁰, dass sich in gekrümmten Kanälen zusätzlich Dean-Wirbel ausbilden können.

Die hier beschriebenen Zirkulationsmuster werden in vielfältigen Ausprägungen durch experimentelle und numerische Studien belegt (Übersichtsartikel⁴⁷). Miessner et al.⁷¹ beobachten bei einer Octanol/Wasser-Glyzerin-Pfropfenströmung in 100x100 μm Mikrokanälen die Abwesenheit des Heckwirbels bei einem Viskositätsverhältnis $\lambda > 1$, wie Hodges et al. sie theoretisch beschrieben haben. Die Studien von Kinoshita et al.⁷², Fang et al.⁷³, Kurup und Basu⁶⁸ mit Silikonöl/Wasser-(Glyzerin)-Pfropfenströmungen in unterschiedlichen Mikrokanälen von 100x58 μm bis 500 μm ID weisen die Existenz der Kappenwirbel bei $\lambda < 1$ jedoch eindeutig nach. Die wichtigsten experimentellen Methoden zur Aufklärung des Wirbelmusters sind die PIV^{47, 81} und das Fluoreszenzquenchen⁵⁶. Bei der PIV wird die Bewegung fluoreszierender Mikropartikel aus der Verschiebung zweier zeitlich aufeinanderfolgenden Bilder durch Kreuzkorrelation ermittelt. PIV-Messungen in Mikrokanälen runden Querschnitts sind wegen der gekrümmten Fokusebene und der Anpassung des Brechungsindex jedoch nicht für alle Stoffsysteme möglich. Eine zweite Methode ist das pH-abhängige Fluoreszenzquenchen durch die Extraktion von Essigsäure⁵⁶.

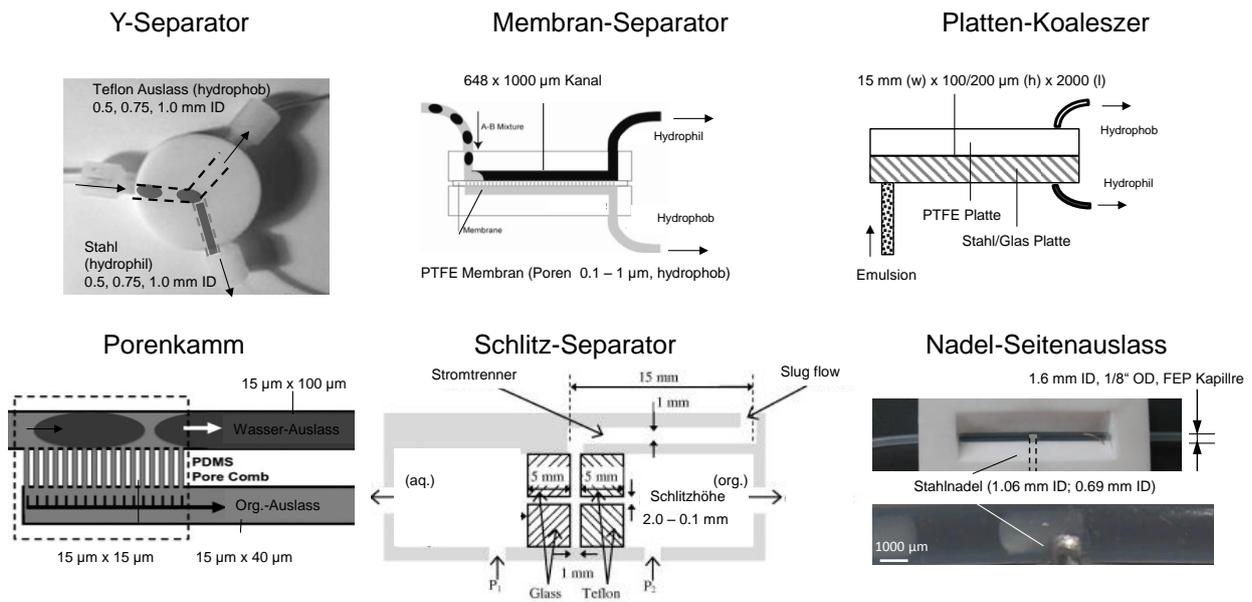
Neben den experimentellen Arbeiten sind seit den ersten Simulationen der Fl./fl.-Pfropfenströmung von Harries und Ramshaw (2003) sowie Kashid et al.⁶⁰ (2005) erhebliche Fortschritte bei der numerischen Vorhersage des Zirkulationsmusters erzielt worden. Gegenwärtig ist die Simulation von Zirkulationsmustern und der Pfropfenentstehung weitgehend etabliert. Mit Finiten-Volumen-Methoden (*Volume-of-fluid-* oder *level-set*) wird die freie Grenzfläche mit dem *continous surface model* von Brackbill⁸² als verformbarer, diffusiver Film abgebildet. An der Spitze der gegenwärtigen Entwicklung stehen beispielsweise die Arbeiten von Dittmar und Ehrhard⁷⁸ (2012) zur detaillierten Simulation des Zirkulationsmusters von Einzelpfropfen durch modifizierte *level-set*-Methode mittels

OpenFOAM 1.7.1, die 2D-Beschreibung der Pfropfenentstehung von Kashid et al.⁷⁴ (2010) am T-Mischer mit 0,05 - 1,0 mm Querschnitt mit *FLUENT*, die Parameterstudie zum Einfluss von Phasenverhältnis, Benetzungswinkel, Kanalgeometrie und Stoffeigenschaften auf Pfropfenerzeugung und Strömungsstabilität in 3D-Rechteckkanälen von 33 - 100 µm Querschnitten mit *FLUENT* von Raj et al.⁷⁵ (2010). Die zukünftige Entwicklungsarbeit muss sich mittelfristig den bisher nur angedeuteten Lösungsansätzen für die detaillierte Abbildung des Wandfilms, dem Einfluss der Oberflächenrauigkeit und Benetzung, und der Kopplung mit Stofftransport und chemischen Reaktionen^{76, 77} widmen.

2.2.3. Flüssig/flüssig-Phasentrennung aus Pfropfenströmung

Die kontinuierliche, vollständige Fl./fl.-Phasentrennung ist ein essentieller Bestandteil des SP-MR-Konzeptes. Erst damit können die Vorteile kleinerer Mikropartikel gegenüber der konventionellen Suspensionskatalyse (Kapitel 2.1.3) und der hohen Flexibilität im Vergleich zum Festbett- und Wand-Mikroreaktor (Kapitel 2.1.2) sowie der kontinuierliche Betrieb mit exakt definierter Kontaktzeit in der *Flow Chemistry* (Kapitel 2.1.1) erschlossen werden.

Eine Übersicht über mikroskalige Fl./fl.-Trennoperationen ist bereits in der Literatur beschrieben⁶⁶. Für die Pfropfenströmung sind insbesondere die Mikrosetzler⁸³⁻⁸⁵, Mikro-Hydrozyklone und gekrümmte Strömungsverzweigungen⁸⁶⁻⁹⁰ sowie die Benetzungs- und Kapillardrucktrenner (Abbildung 2.5) geeignet. Da die Mikrosetzler bei kleinen Volumina von 1,2 mL noch Trennzeiten von 30 - 40 s erfordern⁸⁵ und wegen der Sedimentation oder Flotation von Mikropartikeln an die Grenzfläche nicht auf Suspensionen übertragbar sind, scheidet sie bei der Entwicklung des Suspensionspfropfenströmungs-Mikroreaktors aus. Ähnliches gilt für die Mikro-Hydrozyklone, die außerdem bislang nur in wenigen Studien untersucht wurden, z.B. von Bhardwaj et al.⁸⁹ mit Mikrostrukturen von 350 µm und einer Trennkorngröße von 1 µm. Sie sind gegenwärtig noch nicht ausgereift.



(Kashid et al.⁴⁵), Membran-Separator (Kralj et al.⁹¹), Plattenkoaleszer (Kolehmainen & Turunen⁹²), Porenkamm (Angelescu et al.⁹³), Schlitz-Separator (Gaakeer et al.⁹⁴), Nadel-Seitenauslass (Scheiff et al.⁹⁸)
(Grafik modifiziert aus³²)

Abbildung 2.5: Benetzungs- & Kapillardrucktrenner – Y-Separator für Pfropfenströmung

Daher sind die Benetzungs- und Kapillardrucktrenner in besonderer Weise geeignet. Bei den einfachen Kapillardrucktrennern ist der Kapillardruck in der dispersen Phase die Triebkraft zur Phasentrennung, da das Eindringen dieser Phase in eine dünne Porenstruktur nur unter Anstieg des Kapillardrucks möglich ist (vgl. Porenkamm, Abbildung 2.5⁹³). Zusätzlich können für die Auslässe Materialien mit unterschiedlichen bevorzugten Benetzungseigenschaften gewählt werden (Stahl/Glas für die wässrige und PTFE/FEP/Teflon für die wässrige Phase). Diese Kapillardruck- und Benetzungstrenner nutzen dann nicht den Widerstand zum Eindringen in kleine Porenstrukturen. Vielmehr wird der energetische Aufwand, der zur Erzeugung des Kapillardrucks beim Eindringen der vormals kontinuierlichen Phase in den Auslass mit geändertem Wandmaterial benötigt wird, wo diese die disperse Phase bildet, ausgenutzt⁹⁵.

Deshalb sind die Benetzungs- und Kapillardrucktrenner nicht auf besonders kleine Trennerstrukturen angewiesen. Sie können, wie von Scheiff et al.⁹⁵ beschrieben, auch durch Einbringen eines zweiten Stahlauslasses ähnlichen Durchmessers in eine polymere Mikrokapillare (0,82 und 0,52 mm ID Stahlnadel in 0,63 mm Plastikkanal) realisiert werden. Das macht sie zur Übertragung auf partikeltragende Strömungen ohne Verstopfungsrisiko interessant. Dies ist bislang jedoch lediglich von Castell et al.⁹⁶ mit der Trennung von wässrigen Suspensionen 1 μm großer Polystyrolmikropartikeln (1 Gew.-%) von Chloroform in 36x130 μm großen PTFE-Porenkamm untersucht worden. Weitere Belege für die Machbarkeit bei größeren Partikeln höherer Dichte sind also noch erforderlich.

Generell lassen die Untersuchungen von Kashid et al.⁴⁵, Kolehmainen und Turunen⁹² und Gaaker et al.⁹⁴ jedoch keinen Zweifel daran, dass sich eine vollständige, kontinuierliche instantane Phasentrennung technisch realisieren lässt. Lediglich Phasenverhältnisse stark abweichend von $\Lambda = 0,5$ [-], hohe Viskositäten und hohe Strömungsgeschwindigkeiten verringern die Trennleistung^{10, 45, 95}.

2.3. Mikropartikel in der Flüssig/flüssig-Pfropfenströmung

Eine sichere Handhabung von Feststoffprozessen ist eine große ingenieurstechnische Herausforderung, für mikro- oder makroskalige Prozesse gleichermaßen. Im Gegensatz zu fluiden Phasen mit exakt definierter Zusammensetzung kann partikuläre Materie nur mit einem Eigenschaftsspektrum umschrieben werden (Korngrößenverteilung, Form, Rauigkeit, inhomogene chemische Zusammensetzung). Zudem wird das prozesstechnische Verhalten stark durch Oberflächeneffekte und Partikel-Partikel-Wechselwirkungen beeinflusst und eine aufwändige Prozessanalytik erforderlich.⁹⁷ Bei der Betrachtung des Partikelverhaltens in Mikrokanälen ist es deshalb zweckmäßig die untersuchten Partikelklassen einzugrenzen.

2.3.1. Partikel in Mikrokanälen

Obwohl partikelbasierte Prozesse in der Mikrofluidik wegen der Verstopfungsgefahr nur von wenigen Forschergruppen untersucht worden sind, wird in der Literatur ein breites Anwendungsspektrum prognostiziert. Dies lässt sich nach den Eigenschaften der partikulären Materie, der Partikelgröße x_p und -dichte ρ_p einteilen. Die Übersicht in Tabelle 2.3 verdeutlicht, dass bei Nanopartikelsynthese, *Lab-on-a-chip*-Applikationen und der mikroreaktionstechnischen Partikelhandhabung in Mikrokanälen unterschiedliche physikalische Effekte dominieren.

Tabelle 2.3: Anwendungsbereiche von Partikeln in Mikrokanälen

Anwendungsgebiet	Nanopartikelsynthese	Biotechnologie, Lab-on-a-chip	Mikroreaktionstechnik
Partikelart	Metall/-oxide	Zellen, Proteinkristallisat	Metall/-oxide, Zeolithe, Ionenaustauscherharze
Partikelgröße x_p	1 - 100 nm	1 - 20 μm	1 - 100 μm
Partikeldichte	$\rho_p \gg \rho_f$	$\rho_p \approx \rho_f$	$\rho_p \geq \rho_f$
Stokes-Zahl St^a	$10^{-11} - 10^{-12}$	10^{-7}	$10^{-3} - 0,01$
Shields-Parameter θ^b	$> 10^7$	$50 - 10^4$	0.1 - 1000
Dominante Kräfte	Viskose Kräfte, Brown'sche Bewegung, Wandlift, Oberflächenkräfte, Partikel-Partikel-Wechselwirkung	Viskose Kräfte, Wandlift in radiale Richtung	Schwerkraft, Viskose Kräfte + ?
Anwendungsbeispiele	Synthese monodisperser Nanopartikel durch exakt definierte Vermischung in Mikrokanälen <small>98, 99</small>	Flow cytometry, z.B. Analyse von Krebszellen & T-Lymphozyten zur HIV-Diagnose, kolloidalen Abwasserrückstände, Proteinkristallisation <small>100, 101</small>	Katalysatorpartikel Produktkristallisation, Nebenproduktbildung, <small>2, 29, 102-104</small>

^a $St = \frac{\rho_p u_F x_p^2}{18 \mu_F d_{Kap}} \cdot 10^5$, ^b $\theta = \frac{9 \mu u_F}{(x_p/2)^2 (\rho_p - \rho_f) g} \cdot 30$; Abschätzung für wässrige Strömung mit $u_F = 0,0001 - 0,01 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, $d_{Kap} = 0.5 - 1.6 \text{ mm}$, $\rho_p = 19,3 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ (Au-Nanopartikel¹⁰⁶), $1,05 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ (Zellen¹⁰⁷), $2,09 - 3,91 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ (ZSM-5 oder Al_2O_3 -Katalysatorpartikel, Tabelle B.3)

Die geringen Stokes-Zahlen von Nanopartikeln und biologischen Materien bedeuten, dass diese Partikel der Strömung nahezu ideal folgen¹⁰⁸, entweder wegen der geringen Größe oder der geringen Dichte. Der große Shields-Parameter θ spiegelt das große Verhältnis von Reibungs- zu Schwerkraft wider³⁰. Die Partikelbewegung wird also maßgeblich durch Reibungskräfte dominiert, während Trägheit und Schwerkraft vernachlässigbar sind. Zusätzlich verhindert die gut untersuchte Wandliftkraft in laminarer Strömung eine Ablagerung der Partikel. Das Wechselspiel von Wandlift-¹⁰⁹, Trägheitslift-¹¹⁰ und Saffman-Kraft¹¹¹ ist für diese Partikelklassen gut untersucht¹¹², da sich damit eine Partikelklassierung erzielen lässt, beispielsweise zur Isolierung und Konzentrierung von Leukozyten oder von partikulären Rückständen in Abwässern^{112, 113}. Die Partikelablagerung und Mikrokanalverstopfung ist damit bei Nanopartikeln und biopartikulären Stoffen fluiddynamisch zu verhindern.

Bei mikroreaktionstechnischen Anwendungen können die kommerziell verfügbaren Katalysatorpartikel wegen der Größe von 1 - 100 μm (vgl. Kapitel 2.1.3) und der höheren Dichte jedoch Trägheits- und Schwerkraft ausgesetzt sein. Bei Stokes-Zahlen von $10^{-3} - 0,01$ sind Abweichungen vom idealen Folgeverhalten möglich und Shields-Parameterwerte $\theta < 10$ deuten auf mögliche Schwerkrafteffekte hin³⁰. Eine Untersuchung von Haas-Santo und Dittmeyer²⁵ zur Transferhydrierung aromatischer Nitroverbindungen im mäanderförmigen Mikroreaktor, $400 \times 400 \mu\text{m}$, mit suspendierten Pd/C-Katalysatorpartikel von $\leq 50 \mu\text{m}$ Durchmesser zeigt, dass die Partikel nicht durch Wandlift-, sondern nur durch Dean-Kräfte in Suspension gehalten werden. Bei höheren Dean-Zahlen wird jedoch wieder eine Partikelablagerung im Reaktor beobachtet.

Mit Hilfe einer Flüssig/flüssig-Strömung lässt sich die Verstopfungsproblematik jedoch auch für Katalysatorpartikel inhärent ausschließen.

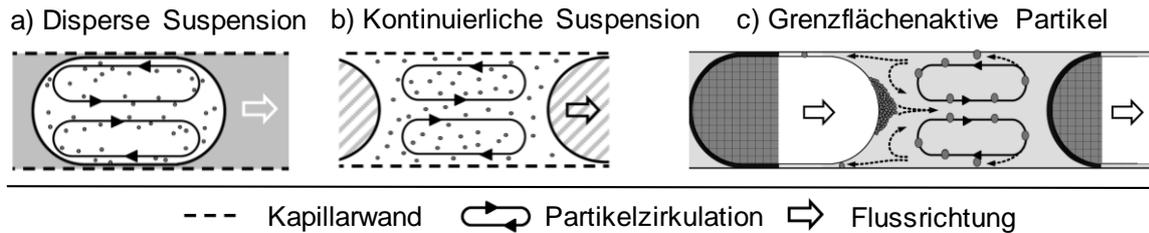


Abbildung 2.6: Mikropartikel-Phasenverhalten in Fl./fl.-Pfropfenströmung (Grafik modifiziert aus ²⁾)

Takagi et al.¹¹⁴ erzeugen beispielsweise durch eine konzentrische Düse eine ringförmige Strömung, die den Wandkontakt bei der Synthese von Nanopartikeln verhindert. Weit häufiger wird jedoch die Fl./fl.- oder G./fl.-Pfropfenströmung ausgenutzt, um Mikropartikel in segmentierten Volumen einzuschließen^{2, 102, 114, 115}. Bei der Fl./fl.-Pfropfenströmung zeigen die Mikropartikel je nach Oberflächenbenetzungseigenschaft drei Phasenverhalten (Abbildung 2.6).

Pieranski¹¹⁶ zeigte durch thermodynamische Überlegungen, dass grenzflächenaktive Partikel (Abbildung 2.6 c) folgende Bedingung erfüllen müssen:

$$|\gamma_{P-1} - \gamma_{P-2}| < \gamma_{1-2} \quad (2.4.)$$

Die Aktivierungsenergie, die aufzubringen ist, um die Partikel aus diesem Zustand wieder in einer der Phasen zu suspendieren, ist in der Regel groß, z.B. „ 10^7 times the thermal energy for polystyrene microparticles adsorbed at the water-air interface“¹¹⁷. Dieser Zustand ist also auch stabil gegenüber äußeren Störungen.

Falls die Bedingung in obiger Gleichung nicht erfüllt ist, sind die Partikel in der Phase suspendiert, für welche die aufzuwendende Oberflächenenergie geringer ist. Gemäß Beobachtungen von Ufer et al. verhalten sich Aktivkohlepartikel von $< 50 \mu\text{m}$ in einer Wasser/Toluol-Pfropfenströmung beispielsweise grenzflächenaktiv, während Aluminiumoxidpartikel (Al_2O_3 , $< 100 \mu\text{m}$) in der dispersen wässrigen Phase suspendiert sind. In ähnlicher Weise werden Polysyrol-, Glas-, Zeolith Y760-Partikel bevorzugt in der wässrigen Phase suspendiert^{9, 30}. Das Mikropartikel-Phasenverhalten in der Fl./fl.-Pfropfenströmung kann trotzdem ein mikrofluidischer Freiheitsgrad sein:

a) Steuerung des Phasenverhaltens durch das Wandmaterial

Durch die Wahl des Wandmaterials wird festgelegt, ob die partikeltragende Phase dispers (Abbildung 2.6 a)) oder kontinuierlich (Abbildung 2.6 b)) ist (vgl. Kap. 2.2.1). Bei der Suspendierung in der kontinuierlichen Phase ist bislang jedoch unklar, ob eine Partikelablagerung im Wandfilm möglich ist. Bei G./fl.-Pfropfenströmungen scheint dies zwar nicht der Fall zu sein^{29, 102}. In der dispersen Phase ist der direkte Wandkontakt aber in jedem Fall ausgeschlossen. Diese Konfiguration wird deshalb bevorzugt angewendet.

b) Steuerung des Phasenverhaltens durch Oberflächenmodifikation

Mit zahlreichen Techniken zur Oberflächenmodifikation und Beschichtung¹¹⁸ lässt sich das Phasenverhalten der Partikel gezielt ändern. Häufig werden hydrophile, saure Katalysatorpartikel durch Silanisierung für Reaktionen in organischen Medien hydrophobisiert.

Zapata et al.¹¹⁹ silanisieren beispielsweise HY-Zeolithen mit Octadecyltrichlorsilan (Abk.: OTS) und erzielen bei der Alkylierung von *m*-Cresol mit 2-Propanol in einer Wasser/Decalin-Emulsion höhere Reaktionsgeschwindigkeiten als mit hydrophilen Zeolithen. Nur et al.^{3, 120} hydrophobisieren Ti-imprägnierte NaY-Zeolithe mit OTS und erzielen für die Epoxidierung wasserunlöslicher Alkene (1-Penten) mit wasserlöslichem H₂O₂ ebenfalls höhere Reaktionsgeschwindigkeiten, wenn der Katalysator in der Alken-, statt wasserstoffperoxidreichen Phase suspendiert wird.

Außerdem zeigen ihre nachfolgenden Arbeiten, dass die gezielte Herstellung von grenzflächenaktiven Partikeln eine weitere Optimierung bietet, da so die geringe Löslichkeit von Alkenen in der wässrigen oder H₂O₂ in der organischen Phase umgangen wird. Die reaktionstechnische Optimierung des Katalysatorphasenverhaltens im SP-MR wird am Beispiel der zweiphasigen Esterhydrolyse untersucht, wie Ogawa et al.¹²¹ sie mit OTS-funktionalisierten H-ZSM-5-Zeolithen untersucht haben.

Für die Prozessgestaltung ist aber nicht nur das Phasenverhalten entscheidend. Mit Rücksicht auf die Verstopfungsneigung in Zu- und Ableitungen sowie der Partikeldynamik sind die zulässigen Katalysator-Größen x_P , -dichten ρ_P , -beladungen w_{Kat} , und Kapillardurchmesser d_{Kap} weitere essentielle Prozessgrößen. Hierfür sind in der Literatur noch keine Grenzen definiert worden. Die Übersicht in vorangegangenen Studien von Ufer et al., Kurup und Basu sowie Olivon und Sarrazin^{2, 9, 30} zeigt lediglich, dass Katalysatorbeladungen von $w_{Kat} = 0,07 - 1$ Gew.-%, disperser, grenzflächenaktiver Partikel mit Partikeldurchmessern von $x_P = 1 - 100 \mu\text{m}$, -dichten von $\rho_P = 1,03 - 3,91 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ bei Kapillardurchmesser von $d_{Kap} = 0,5 - 2.2 \text{ mm}$ zugänglich sind. Allerdings bleiben dabei folgende Aspekte offen:

- Dosierung von Suspensionen mit starker Sedimentationsneigung
- Verstopfungssicheres Design der pfropfenströmungsfreien Zuleitungen
- Grenzen des Verhältnisses d_{Kap}/x_P ,
- Maximale Katalysatorbeladung w_{Kat}
- Einfluss der Partikel auf den maximalen Reaktordurchsatz

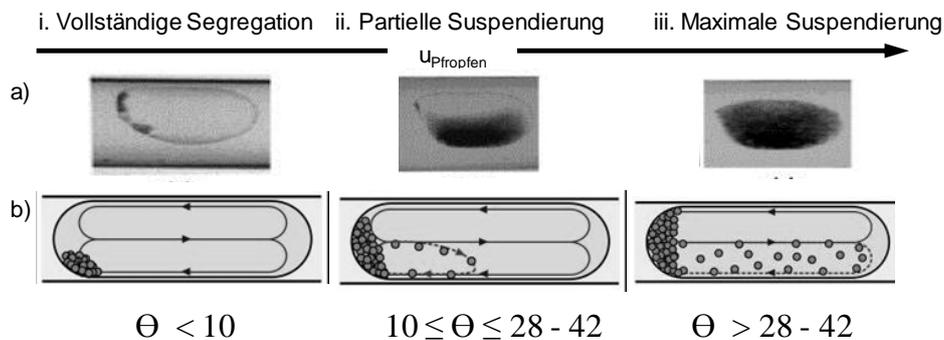
2.3.2. Partikelbewegung in der Flüssig/flüssig-Pfropfenströmung

Die Partikelbewegung in dispersen Pfropfen ist eine entscheidende Einflussgröße für den Flüssig/fest-Stofftransport des Mikroreaktors. Sie steht in engen Zusammenhang mit dem komplexen Wirbelmuster (Ein-Weg-Kopplung *Fluid* → *Partikel*). Zusätzlich ist die Rückkopplung der Partikel- auf die Fluidodynamik (Zwei-Wege-Kopplung *Fluid* ↔ *Partikel*) und eine Partikel-Partikel-Wechselwirkung (Vier-Wege-Kopplung) möglich. Diese treten ab Partikelkonzentrationen von $> 0,001 \text{ vol.-%}$ und $> 0,1 \text{ vol.-%}$ auf¹²², können also bei den üblichen Beladungen für die Suspensionskatalyse nicht vernachlässigt werden.

Ufer et al.² liefern 2010 eine erste phänomenologische Beschreibung zum Verhalten von wässrigen Al₂O₃-Partikelsuspensionen ($< 100 \mu\text{m}$) in einer Wasser/Toluol-Pfropfenströmung in Abhängigkeit der Partikelbeladung $w_{Kat} = 0,05 - 1$ Gew.-%. Bei geringer Beladung sind die Partikel inhomogen verteilt und ausschließlich im Hauptwirbel der unteren Pfropfenhälfte suspendiert. Bei höheren Beladungen dehnt sich der partikelbeladene Bereich auf den oberen und unteren Heckwirbel aus. Diese Ausdehnung deutet auf eine Partikel-Partikel-

Abstoßung, die Konzentration in der unteren Pfropfenhälfte zudem auf einen Schwerkrafteinfluss hin. Weitere Untersuchungen zur lokalen Partikelverteilung wurden 2012 von Kurup und Basu³⁰ (Glaspartikeln, 38 µm in disperser Phase, $w_{\text{Kat}} = 0,07 - 0,7$ Gew.-%, $d_{\text{Kap}} = 0,5$ mm) sowie 2013 von Olivon und Sarrazin⁹ (Zeolith Y760, 10 µm oder Aktivkohle, 9 µm in disperser Phase, $w_{\text{Kat}} = 0,3 - 0,5$ Gew.-%, $d_{\text{Kap}} = 2,2$ mm) durchgeführt. Demnach stellt sich die lokale Partikelverteilung innerhalb weniger Zentimeter ein. Sie beobachten eine vollständige Partikelakkumulation im Pfropfenheckwirbel bei geringer Strömungsgeschwindigkeit und graduell zunehmende Suspendierung im Hauptwirbel bei erhöhter Strömungsgeschwindigkeit. Hierfür machen sie die gegenüber Schwerkraft unzureichende Reibungskraft auf die Partikel verantwortlich, die zum Anheben der Partikel an der hinteren Umlenkung des Hauptwirbels erforderlich ist. Anhand qualitativer, optischer Auswertung unterscheiden sie in Abhängigkeit der Pfropfengeschwindigkeit u_{Pfropfen} drei Partikelverteilungsregime, die mit dem dimensionslosen Verhältnis von Reibung zu Schwerkraft in Form des Shields-Parameters θ korreliert werden können (Abbildung 2.7)^{30, 123, 124}.

$$\theta = \frac{9\mu u_{\text{Pfropfen}}}{(x_P/2)^2(\rho_P - \rho_F)g} \quad (2.5.)$$



Ergebnisse von Olivon & Sarrazin, b) Schematische Darstellung von Kurup & Basu, Grafik modifiziert aus^{9, 30}

Abbildung 2.7: Einfluss der Strömungsgeschwindigkeit auf die lokale Mikropartikelverteilung im dispersen Pfropfen

Demzufolge erscheinen homogene Suspensionen allein durch eine ausreichend große Strömungsgeschwindigkeit zugänglich. Die Resultate von Olivon und Sarrazin für 10 µm große Partikel belegen dies zunächst. Kurup und Basu beobachten aber weiterhin eine lokale Anhäufung der 38 µm großen Partikeln im Pfropfenheck. Die physikalische Ursache hierfür ist noch unbekannt. Das Partikelverhalten in der Pfropfenströmung ist also komplexer und die Reduzierung auf Reibungs- und Schwerkraft greift zu kurz. Neben den nachfolgend erarbeiteten experimentellen Erkenntnissen zeigen Dittmar und Ehrhard¹⁰⁵ mit numerischen CFD-Simulationen der Partikelbewegung (3 µm, Ni-Partikel in einer Ethylacetat/Wasser-Pfropfenströmung im 100 µm Mikrokanal), dass das Partikelverhalten zukünftig auch auf diesem Weg dargestellt werden kann. Mit Hilfe eines Langrange-Ansatzes wird die Mikropartikelbewegung unter angenommener Einweg-Kopplung erfolgreich wiedergegeben. Unter Schwerkrafteinfluss bewegen sich Einzelpartikel vom Innern des Hauptwirbels auf äußere Wirbelradien und können von dort schließlich in den angrenzenden Heckwirbel übergehen. Weitere systematische Studien unter breiterer Variation von u_{Pfropfen} , x_P , ρ_P sind für ein vertieftes Verständnis der Partikelbewegung in der Pfropfenströmung dennoch erforderlich. Auch die relevanten Kräfte und Wechselwirkungen sind experimentell aufzuklären, um eine numerische Simulation mit geeigneten Vereinfachungen zu ermöglichen.

2.4. Stofftransport & Kinetik katalytischer Zweiphasenreaktionen

Ob die Suspensionskatalyse mit der Fl.-/fl.-Pfropfenströmung in Mikrokanälen reaktionstechnisch leistungsstark ist, hängt maßgeblich von der Stofftransportleistung ab. Reaktionstechnisch besonders komplex sind dabei heterogen katalysierte Zweiphasenreaktionen, bei denen sich zwei Ausgangsstoffe A und B nicht in einer einzigen flüssigen Phase ausreichend lösen lassen, sondern in zwei verschiedenen Phasen vorgelegt werden. Der Reaktionsablauf entspricht einer Reihenschaltung aus Flüssig/flüssig-, konvektivem Vermischungs-, Flüssig/fest- und partikelinternem, diffusiven Transport (Abbildung 2.8). Treibende Kraft dieser Transportvorgänge sind Gradienten des chemischen Potentials (den konvektiven Transport ausgenommen), die sich vereinfacht durch Konzentrationsdifferenzen wiedergeben lassen. Multipliziert mit den Flüssig/flüssig- bzw. Flüssig/fest-Stofftransportkoeffizienten (k_L bzw. $k_{L,S}$) oder dem Diffusionskoeffizienten D_i sowie der spezifischen Flüssig/flüssig- bzw. Flüssig/fest-Grenzfläche (a bzw. s) lassen sich zeitliche Konzentrationsänderungen innerhalb eines Bilanzvolumens ermitteln. Nur der partikelinterne Transport wird häufig über das 2. Fick'sche Gesetz zum diffusiven Stofftransport abgebildet. Wie in Abbildung 2.8 verdeutlicht, kann diese Transportkette analog zu elektrischen Widerständen als Reihenschaltung von Stofftransportwiderständen (dem Kehrwert der Transportparameter) aufgefasst werden. Analog zu dem einfachen Zusammenhang aus der Elektrotechnik wird der Gesamtstofftransport durch alle Beiträge, besonders aber durch den größten Widerstand, gebremst.

$$I = \frac{U}{\sum R_i} \Leftrightarrow \dot{n} = \frac{(c_{A,1,B} - \bar{c}_A)}{\frac{1}{k_L a} + \frac{1}{k_{mix}} + \frac{1}{k_{L,S} s} + \frac{1}{k_{s,S}}} \quad (2.6.)$$

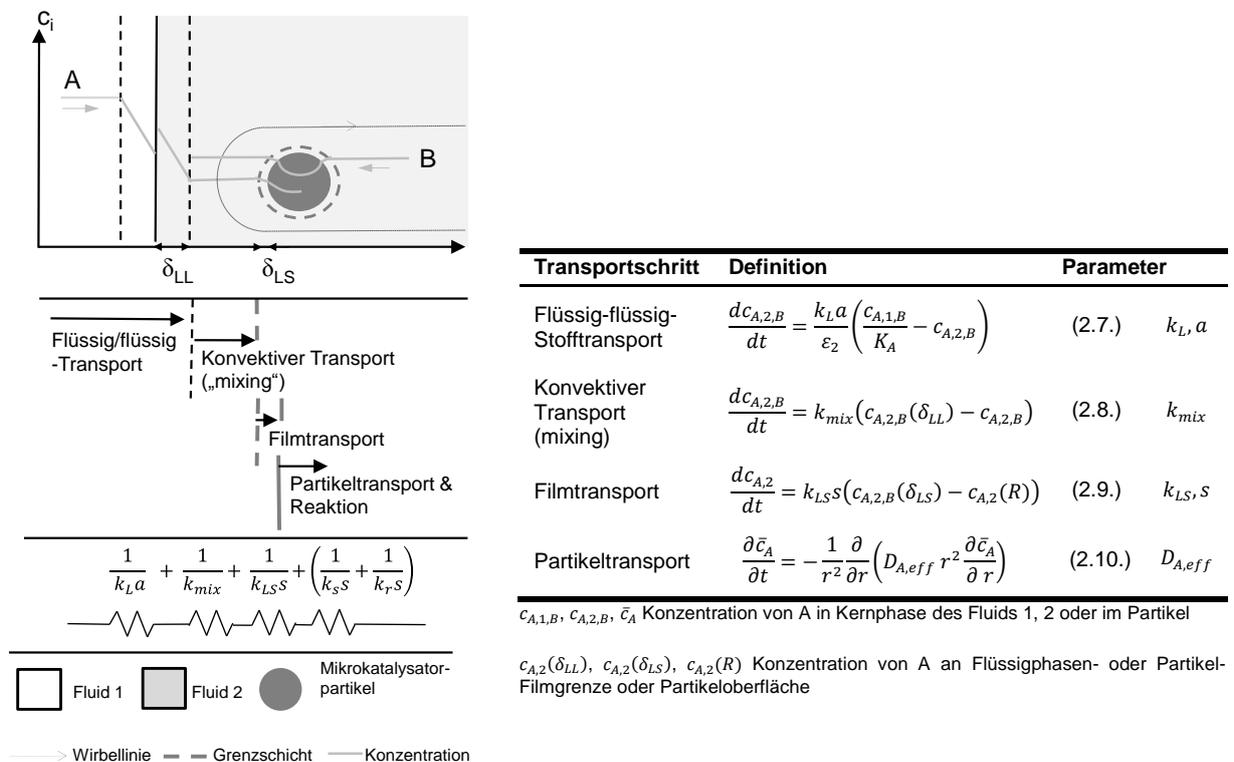


Abbildung 2.8: Graphische Darstellung, Analogie zur Reihenschaltung elektrischer Widerstände und mathematische Behandlung der Stofftransportschritte bei zweiphasiger, heterogener katalysierter Reaktion

2.4.1. Flüssig/fest-Stofftransport an Mikropartikel

Ausgehend vom Katalysatorpartikel sind die partikelinterne Diffusion und der Filmtransport die beiden ersten ST-Schritte. Für die reaktionstechnische Optimierung müssen beide Vorgänge individuell betrachtet werden. In aktuellen numerischen Arbeiten werden beispielsweise reaktive Ionenaustauschprozesse über den Filmtransport mit obigen *linear driving force*-Ansatz und empirischen k_{LS} -Korrelationen beschrieben, während der partikelinterne Transport als Diffusion beschrieben und lokal aufgelöst wird¹²⁵⁻¹²⁷. Beim partikelinternen Transport kann sogar der Transport in den Porenräumen und der festen Matrix separat abgebildet werden^{128, 129}. Der partikelinterne Transport wird lediglich durch die Diffusionseigenschaften des jeweiligen Reaktionssystems und die Partikelstruktur (Durchmesser, Porengröße, Tortuosität) gesteuert (2.10.), jedoch nicht durch die Fluidodynamik und das Reaktordesign. Deswegen ist die Partikeldiffusion für die Reaktoroptimierung mit kommerziell verfügbaren Katalysatoren kein Stellhebel. Lediglich die Relevanz für ST- und Reaktionsleistung ist zu bewerten.

Technische Optimierungen konzentrieren sich vielmehr auf den Filmtransport. Üblicherweise wird der Filmtransport als molekulare Diffusion durch eine stagnierenden Flüssigkeitsgrenzschicht der Dicke δ_{LS} um das Partikel interpretiert, und es gilt¹³⁰:

$$k_{LS} = \frac{D_{i,j}}{\delta_{LS}} \quad (2.11.)$$

Die Flüssig/fest-Stofftransportgeschwindigkeit hängt also von der Diffusivität, besonders aber von der Filmdicke δ_{LS} ab, die durch die Fluidodynamik und Partikelgröße kontrolliert wird. Dimensionslose Korrelationen, die den Einfluss der Fluidynamik stoffsystemunabhängig in Form der Sherwood-Zahl Sh wiedergeben, haben häufig folgende Form, wobei A , x und y empirische Koeffizienten sind¹³¹:

$$Sh = \frac{k_{LS} x_P}{D_{i,j}} = 2 + A Re^x Sc^y \quad (2.12.)$$

In einer ruhenden Flüssigkeit ergibt sich mit $Re = 0$ demnach der Grenzwert $Sh_0 = 2$ ¹³². Läuft der Filmtransport allein durch molekulare Diffusion ab, gilt also $k_{LS} = \frac{2D_i}{x_P}$. Anschaulich bedeutet dies, dass der Stofftransport durch molekulare Diffusion in einer Grenzschicht abläuft, die dem Partikelradius ($0,5 \cdot x_P$) entspricht. In bewegten Flüssigkeiten ($Re > 0$) wird die Filmdicke jedoch durch Scherung reduziert, was durch den zweiten Term in die Sh -Korrelationen eingeht. Für den konvektiven Anteil bzw. den Einfluss von Strömungsbedingungen, Apparatedimensionen und Stoffeigenschaften existieren unterschiedliche Theorien. In der Literatur sind vor allem die Dimensionsanalyse, die *slip velocity*-Theorie, die Impuls-Stofftransport-Analogie und Kolmogoroff's Theorie der isotropen Turbulenz verbreitet¹³¹. Beispielsweise ist bei der *slip velocity*-Theorie die Relativgeschwindigkeit zwischen Fluid und Partikel für den konvektiven Stofftransport maßgeblich¹³¹. Je größer die Relativgeschwindigkeit ist, desto geringer ist die Filmdicke δ_{LS} .

In der Pfropfenströmung liegen laminare Strömungsverhältnisse mit geringen Reynolds-Zahlen vor (vgl. Kap. 2.2.1). Hierfür ist der Flüssig/fest-Stofftransport an Mikropartikel nur mäßig untersucht. Doch die Untersuchungen an frei fallenden Mikropartikeln bieten einen Vergleichsmaßstab. Laut Harriot¹³³ eignet sich in diesem Fall die *slip velocity*-Theorie mit

Friedlanders Berechnung auf Basis der Grenzschichttheorie¹³⁴ zur Beschreibung des Stofftransportes.

Bei frei fallenden, laminar umströmten Mikropartikeln ist der Stofftransportkoeffizient k_{LS} für $x_p = 10 - 100 \mu\text{m}$ proportional zur Partikelgröße und entspricht dem Grenzfall $Sh = 2$. Im Bereich von $x_p = 100 - 10.000 \mu\text{m}$ ist er jedoch nahezu konstant¹³³ und $Sh > 2$. Ein ähnliches Verhalten berichtet Harriot für den Stofftransport im Suspensions-Rührkesselreaktor. Diese Daten dienen als Benchmark für die Flüssig/fest-Stofftransportleistung in der Suspensionspfropfenströmung:

Tabelle 2.4: Benchmarkwerte des Flüssig/fest-Stofftransportkoeffizienten¹³³

	x_p [μm]	10	100
Frei fallende Mikropartikel (rein diffusiver Transport, $Sh = 2$)	k_{LS} [$\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$]	$20\cdot 10^{-5}$	$2\cdot 10^{-5}$
Rührkessel-Benchmark	k_{LS} [$\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$]	$80\cdot 10^{-5}$	$20\cdot 10^{-5}$

Die Stofftransportgeschwindigkeit korreliert aber nicht nur mit k_{LS} , sondern auch mit der spezifischen Partikeloberfläche s , wobei ε_{Kat} der Volumenanteil des fluiden Suspensionsmittels ist¹³⁵:

$$s = \frac{6 (1 - \varepsilon_{Kat})}{x_p \varepsilon_{Kat}} \quad (2.13.)$$

Da sowohl k_{LS} als auch s mit abnehmender Partikelgröße x_p ansteigen (Tabelle 2.4 und Gleichung 2.13.), lässt sich der Flüssig/fest-Stofftransport allein durch die Wahl mikroskaliger Partikel intensivieren.

Der Vergleich unterschiedlicher k_{LS} -Werte ist wegen des Einflusses der Diffusivität nur für identische Stoffsysteme bzw. Messmethoden möglich. Zu den etablierten Messmethoden in Rührkesselreaktoren mit suspendierten Partikeln zählen die Auflösung von Benzoesäure-, Natriumchlorid- oder anderen Partikeln, Ionenaustausch oder Adsorption, beispielsweise von Benzol an Aktivkohlepartikeln¹³¹. Für den SP-MR ist jedoch noch keine Messmethode entwickelt. Um die obigen Methoden zu übertragen, sind neue Sensorkonzepte zu implementieren. Dies ist eine große methodische Herausforderung bei der Charakterisierung des Mikroreaktors.

2.4.2. Konvektives Mischen in der Pfpfenströmung

Um den Katalysator unabhängig von seiner lokalen Verteilung im Pfpfen effizient auszunutzen, müssen die Reaktanden nach dem Flüssig/flüssig-Stofftransport über die Grenzschicht schnell und homogen durch die interne Zirkulation im Pfpfen vermischt werden.

Bereits 2003 liefern Song et al.¹⁰⁰ einen Übersichtsbeitrag, der sehr kurze Mischzeiten auf ms-Skala durch mäanderförmige Kanalstrukturen experimentell belegt. Denn obwohl die axiale Vermischung im Pfpfen schnell ist, findet bei geraden Kanälen nur ein langsamer Austausch quer zu den Stromlinien in radialer Richtung statt, der durch die mäanderförmigen

Kanäle intensiviert wird. 2006 zeigen Tanthapanichakoon et al.⁴⁸ mit CFD-Simulationen und experimentellen Arbeiten, dass die Zeitskala des Vermischens bei Strömungsgeschwindigkeiten von 1 - 500 mm·s⁻¹ in 50 - 250 µm Kanälen über von Millisekunden bis Minuten sehr stark variieren kann. Sarrazin et al.¹³⁶ bestätigen den positiven Einfluss mäanderförmiger Kanäle und die unterschiedlichen Zeitskalen für das axiale und radiale Vermischen in 60 µm breiten Mikrokanälen mit der Neutralisation von Natriumhydroxid (pH = 8) durch Salzsäure (zu pH = 7), visualisiert durch Bromthymolblau. Sie quantifizieren die Mischkinetik mit der relativen Standardabweichung Ψ der Farbintensität im Pfropfen:

$$\Psi(t) = \frac{\bar{\sigma}_t - \bar{\sigma}_{ref}}{\bar{\sigma}_0 - \bar{\sigma}_{ref}} \quad (2.14.)$$

($\bar{\sigma}_t$ ist die mittlere Standardabweichung der Farbintensität im Pfropfen, $\bar{\sigma}_{ref}$ die eines Referenzpfropfens (vollständig eingefärbt) und $\bar{\sigma}_0$ die zum Zeitpunkt t=0 s)

Und ebenso bestätigen neuere CFD-Simulationen mit detaillierterer Berücksichtigung des Zirkulationsmusters diese Erkenntnisse⁴⁶. Weitere experimentelle Methoden zur Aufklärung der Vermischung werden in einem Übersichtsbeitrag zusammengestellt⁴⁷, beispielsweise die Einfärbung mit einem Fe(SCN)_x^{(3-x)+}-Komplex (rot), einem Xylo-Cyanol-Farbstoff oder Fluorescein. Wie sich durch Fl./fl.-Stofftransport eingebrachte Komponenten vermischen, ist von Ghaini et al.⁵⁶ durch Fluoreszenzquenchen visualisiert worden. In einer 1,0 mm ID PTFE-Kapillare wird Essigsäure aus der kontinuierlichen Ethylacetat-Phase in die wässrige, fluoresceinhaltige Phase extrahiert und die pH-abhängige Fluoreszenzintensität konzentrationsabhängig reduziert. So stellen sie den Pfad des Extraktes im Pfropfen bildgebend dar. Demnach läuft auch hier die radiale Vermischung ins Wirbelinnere langsam ab. Außerdem sind die Kappenwirbel kaum an Stofftransport und Vermischung beteiligt.

Die Mischzeit in größeren Kapillaren oder bei Stoffsystemen mit geringer Zirkulationsintensität bleibt beim aktuellen Stand der Forschung jedoch unklar. Diese Lücke soll in dieser Arbeit geschlossen werden (Kapitel 5.4.1).

2.4.3. Flüssig/flüssig-Stofftransport in der Pfropfenströmung

Der exzellente Flüssig/flüssig-Stofftransport ist eine herausragende Eigenschaft der Pfropfenströmung. Das belegen zahlreiche Untersuchungen zu Fl./fl.-Extraktionsanwendungen, für die der große Stoffdurchgangskoeffizient $k_L a$ die entscheidende Prozessgröße ist^{137, 138}.

Die Fl./fl.-Pfropfenströmung ist außerdem hervorragend geeignet, Extraktionskinetiken und fluiddynamische Effekte frei von stochastischen Unschärfen aufzuklären. Für den volumetrischen (Gesamt-) Stoffdurchgangskoeffizienten $k_L a$ (im Folgenden kurz Stoffdurchgangskoeffizient), kann die spezifische Fl./fl.-Grenzfläche pro Gesamtvolumen unter der Annahme kugelförmiger Kappen exakt angegeben werden⁷⁷:

$$a = \frac{\pi d_{Kap}^2 + \pi d_{Kap} l_{Pfropfen}}{\frac{\pi}{4} d_{Kap}^2 (l_{Pfropfen} + l_{konti})} [m^{-1}] \quad (2.15.)$$

Damit ist der Parameter k_L im Gegensatz zu konventionellen Apparaten mit Tropfengrößenverteilungen direkt experimentell zugänglich. Mit ihm lassen sich fluiddynamische Stofftransportvorgänge und stoffsystemspezifische Eigenschaften

tiefgehend beschreiben als mit dem Produkt $k_L a$. Außerdem wird die experimentelle Bestimmung der Stofftransportleistung durch die Pfropfenströmungs-Verweilzeitcharakteristik (*plug flow*) vereinfacht. Gemäß Kashid et al.¹³⁸ gilt bei der *plug flow*-Strömung für die Konzentrationsänderung eines Extraktes A in den Phasen 1 und 2 mit dem Volumenanteil ε_i (bzgl. des Gesamtvolumens) folgende mathematische Beschreibung:

$$\frac{dc_{A,1,B}}{dt} = -\frac{k_L a}{\varepsilon_1} \left(\frac{c_{A,1,B}}{K_A} - c_{A,2,B} \right) \quad \& \quad \frac{dc_{A,2,B}}{dt} = \frac{k_L a}{\varepsilon_2} \left(\frac{c_{A,1,B}}{K_A} - c_{A,2,B} \right) \quad (2.16.)$$

Hierbei ist K_A der Fl./fl.-Verteilungskoeffizient des Stoffes A zwischen den Phasen 1 und 2, der das Verhältnis der Fl./fl.-Gleichgewichtskonzentration wiedergibt und im Allgemeinen konzentrations- und temperaturabhängig ist:

$$K_A = \frac{c_{A,1}^*}{c_{A,2}^*} \quad (2.17.)$$

Unter Annahme konstanter Phasenverhältnisse ε_i berechnet sich der volumetrische (Gesamt-) Stoffdurchgangskoeffizient in der Pfropfenströmung dann auf einfache Weise gemäß¹³⁸:

$$k_L a = \frac{1}{\tau \left[\frac{1}{K_A \varepsilon_1} + \frac{1}{1 - \varepsilon_1} \right]} \ln \left(\frac{c_2^* - c_2^{ein}}{c_2^* - c_2^{aus}} \right) \quad (2.18.)$$

c_2^* ist die Konzentration in Phase 2 nach Erreichen des Fl./fl.-Gleichgewichtes und c_2^{ein} , c_2^{aus} die vorgegebenen Zulauf- bzw. experimentell ermittelte Ablaufkonzentration in der Extraktphase nach einer Verweilzeit τ .

Das Produkt $k_L a$ spiegelt die zwei Stellhebel zur Intensivierung des Stofftransportes wider. Zum einen lässt sich die spezifische Grenzfläche a , zum anderen k_L steigern. Wie k_L in der Pfropfenströmung mit fluiddynamischen Mitteln intensiviert werden kann, lässt sich an verschiedenen Modellvorstellungen zum Fl./fl.-Stofftransport diskutieren:

Eine ist das Zweifilmmodell von Whitman¹³⁹ mit $k_L a = \frac{D_{eff}}{\delta_{LL}}$, das von zwei stagnierenden Grenzfilmen der Dicke δ_{LL} beiderseits der Grenzfläche und molekularem, diffusiven Transport durch diese bei gleichzeitig homogen durchmischten Kernphasen durch diese ausgeht. Erweiterte Modellvorstellungen sind die Penetrations- oder Oberflächenerneuerungstheorie. Sie bilden die physikalischen Effekte besser ab (beispielsweise den Einfluss der Diffusionskoeffizienten auf k_L)¹³⁸, sind jedoch für die qualitative Diskussion zum Fl./fl.-Stofftransport in der Pfropfenströmung nicht erforderlich. Im Sinne des Zweifilmmodells reduziert die intensive Zirkulation die Grenzfilmdicke δ_{LL} bzw. den diffusiven Stofftransportanteil. So steigert das Zusammenspiel von Grenzflächendiffusion und Konvektion den Parameter k_L . Die Intensivierung der Zirkulation ist somit neben a der zweite Stellhebel zur Beschleunigung der Fl./fl.-Stofftransportes.¹³⁷

Aufgrund der beiden Stellhebel k_L und a ist die Pfropfenströmung ausgezeichnet für Extraktionsanwendungen geeignet. Gegenüber nicht-turbulenten Schichten- oder Ringströmungen sind sie wegen der internen Zirkulation leistungsstärker. Der ST wird hier

nicht durch die Konvektion unterstützt, wie der geschwindigkeitsunabhängige $k_L a$ -Wert, gemessen von Dessimoz et al.⁶² verdeutlicht. Und im Vergleich zu Emulsionsströmungen wird die einfache Phasentrennung bei Pfropfenströmungen höher bewertet als der geringere $k_L a$ -Wert¹³⁷. Wie sich k_L und a in der Pfropfenströmung steigern lassen, ist mit unterschiedlichen physikalischen Extraktionen und chemischen Methoden eingehend untersucht. 2007 zeigen Kashid et al.⁴⁵ wichtige Prinzipien zur ST-Intensivierung anhand der Extraktion von Essigsäure (CH_3COOH) aus einer Toluol-Feed- in Wasser-Extraktphase. Der ST kann zum einen durch die Wahl kleinerer Kapillaren (0,50; 0,75 und 1,00 mm ID PTFE-Kapillaren) intensiviert werden. Kleinere Kapillardurchmesser vergrößern die volumenspezifische Grenzfläche a . Zum anderen steigt $k_L a$ von $0,35 \text{ s}^{-1}$ bei $u_{\text{Pfropfen}} = 0,02 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ mit der Strömungsgeschwindigkeit auf $0,95 \text{ s}^{-1}$ bei ($u_{\text{Pfropfen}} = 0,07 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, $d_{\text{Kap}} = 1,00 \text{ mm}$).

Erhöhte Strömungsgeschwindigkeiten steigern sowohl k_L durch intensivere Zirkulation (vgl. Kap. 2.2.1) und als auch die spezifische Grenzfläche durch kürzere Pfropfen. Diese wichtigen Prinzipien werden nachfolgend von zahlreichen Autoren bestätigt, beispielsweise von 2008 von Dessimoz et al.⁶² in rechteckigen Glas-Mikrorreaktoren mit 269 und 400 μm Querschnitten bei der extraktiven Neutralisation von Trichloressigsäure (CCl_3COOH) aus Hexan in eine wässrige Natriumhydroxidlösung und Farbindikation mit Bromthymolblau. Einblicke in den Einfluss der Kanalgeometrie liefern Kashid et al.⁵⁴ mit der Extraktion von Aceton aus einer 3,5 Gew.-% wässrigen Lösung in Toluol. Xu et al.¹⁴⁰ zeigen 2013 am Beispiel der extraktiven alkalischen Hydrolyse von *n*-Butylacetat mit Natriumhydroxid und titrimetrischer Bestimmung der Extraktionsleistung⁴³, dass die spezifische Grenzfläche in 1,0 mm ID PTFE-Kapillaren bis zu $a = 2250 \text{ m}^{-1}$ und $k_L a$ je nach Strömungsgeschwindigkeit $0,01 - 0,07 \text{ s}^{-1}$ ($u_{\text{Pfropfen}} = 0,01 - 0,05 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$) betragen kann. Auch mit Hilfe von CFD-Simulation kann das Fl./fl.-Stofftransportverhalten in der Pfropfenströmung wiedergegeben werden. Di Micelli et al.⁷⁷ entwickeln eine 2D-Simulation des Zirkulationsmusters und des simultanen Stofftransportes und decken mit 50 - 960 μm Kanälen und Strömungsgeschwindigkeiten von $0,0015 - 0,25 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ weite Parameterbereiche ab. Über die experimentellen Erkenntnisse hinausgehend, wird festgestellt dass k_L beim Auftreten von Subwirbeln verringert wird. Außerdem ist in der Simulation die (Ab-) Sättigung des Wandfilms berücksichtigt. Welchen Anteil Wandfilm oder Kappenbereiche am Stofftransport haben, ist jedoch noch nicht beantwortet. Ghaini et al.⁴³ vergleichen dazu die physikalische Extraktion von *n*-Butylformiat und die chemische Methode, die Xu et al. anschließend adaptiert haben. Sie weisen die Beteiligung des Wandfilms nach. Genauer charakterisieren lässt sich die (Ab-) Sättigung jedoch nicht.

Kashid et al.¹³⁸ stellen die aktuellen Erkenntnisse zur Rolle des Wandfilms zusammen und skizzieren den zukünftigen Forschungsbedarf durch den Vergleich zur deutlich intensiver untersuchten G./fl.-Pfropfenströmung. In der Literatur werden weitere Maßnahmen genannt, mit denen die Fl./fl.-Stofftransportleistung in der Pfropfenströmung gesteigert werden kann. Nach Aoki et al.¹⁴¹ eignen sich sprunghafte Querschnittserweiterungen von 1,0 auf 1,6 mm ID, während umgekehrte Querschnittsreduzierungen den Stofftransport hemmen. Sie untersuchen dazu die Extraktion von Phenol in der Wasser-Dodecan-Pfropfenströmung mittels UV-Absorptionsmessungen. Außerdem liefern sie einen Richtwert für relativ große 1,6 mm ID PTFE-Kapillaren, in den $k_L a = 0,23 - 0,96 \text{ s}^{-1}$ bei $l_{\text{Pfropfen}} = 4 - 12 \text{ mm}$ beträgt. Weitere Steigerungen beruhen auf der intensivierten Zirkulation, beispielsweise durch Zusatz

einer Gasphase¹⁴², durch pulsierende Strömung¹⁴³ oder mäanderförmige Anordnung (vgl. Kap. 2.2.2).

Zur Einordnung der genannten Stofftransportleistung ist auch hier ein Vergleich zum Rührkessel zweckmäßig. Sowohl Kashid et al.¹³⁸ als auch Xu et al.¹⁴⁴ ziehen dazu den Wert von Fernandes und Sharma¹⁴⁵ heran, wonach im Rührkessel Werte von $a = 32 - 110 \text{ m}^{-1}$ und $k_L a = 0,048 - 0,083 \text{ s}^{-1}$ bei typischen Energieeinträgen von $150 - 250 \text{ kJ}\cdot\text{m}^{-3}$ zu erwarten sind. Die Pfropfenströmung in Mikrokanälen ermöglicht demnach hohe Stofftransportraten bei geringem Energieeintrag von $0,2 - 20 \text{ kJ}\cdot\text{m}^{-3}$ ⁴⁵.

2.4.4. Heterogen katalysierte Zweiphasenreaktion in der Pfropfenströmung

Bei heterogen katalysierten Zweiphasen-Reaktionen setzt sich die effektive Kinetik, die „Makrokinetik“, aus der Kinetik der chemischen Reaktion am heterogenen Katalysator, der „Mikrokinetik“, und dem Stofftransport zusammen.

Das Verhältnis von Reaktionskinetik zur ST-Geschwindigkeit bestimmt, wie sehr die Makrokinetik hinter der Mikrokinetik zurückbleibt, d.h. wie stark die Reaktorleistung durch Stofftransportwiderstände verringert wird. Gerade bei schnellen Reaktionen lässt sich die Reaktorleistung durch intensiveren Stofftransport erhöhen. Deshalb eignen sich Pfropfenströmungs-Mikroreaktoren besonders für schnelle, stofftransportlimitierte Reaktionen. Läuft die Reaktion nicht auf Zeitskalen $< 10 \text{ s}$ ab (wo spezielle Mikromischer erforderlich sind), werden Stofftransportwiderstände durch die geringen Mischzeiten (Milli- bis wenige Sekunden) und den schnelle Fl./fl.-Stofftransport ($1 - 10 \text{ s}$) ausgeschaltet. Ist die Reaktion jedoch deutlich langsamer ($\geq 100 \text{ s}$), ist auch bei konventionellen Reaktionsapparaten wie dem Rührkesselreaktor keine Stofftransportlimitierung zu erwarten. Also lässt sich das Einsatzspektrum bei homogen katalysierten Fl./fl.-Reaktionen auf Reaktionen, die auf der $10 - 100 \text{ s}$ -Skala ablaufen, einschränken. Prinzipiell ist er auch für langsamere Reaktionen einsetzbar. Allerdings ist dann keine Steigerung der Reaktorleistung gegenüber gewöhnlichen Reaktoren mehr zu erwarten. Vielmehr müssen andere Kriterien, beispielsweise die Vorteile für die *Flow chemistry* im Vordergrund stehen.

Bei heterogen katalysierten Reaktionen kommt noch der Fl./fe.-Stofftransport hinzu, für den bislang keine Zeitskala bekannt ist. Erst mit dieser kann beurteilt werden, ob der SP-MR eine Leistungssteigerung ermöglicht. Ist der Fl./fe.- beispielsweise deutlich schneller als der Fl./fl.-Stofftransport, wird letzterer auch bei heterogen katalysierten Reaktionen limitierend sein, und das Einsatzspektrum deckt sich mit dem homogen katalysierter Zweiphasenreaktionen. Ist er jedoch der langsamste Transportschritt und nicht schneller als bei gewöhnlichen Apparaten, bietet er keine Leistungssteigerung, sondern nur die Vorzüge beim Einsatz als Labor-Screening-Werkzeug.

Mit den bisherigen Studien ist diese Frage nicht zu beantworten. Olivon und Sarrazin haben eine zweite, inerte Phase lediglich zur Segmentierung eingebracht und bei Ufer et al. wurde die katalytische Transferhydrierung mit grenzflächenaktiven Pd/C-Katalysatoren untersucht. In beiden Reaktionssystemen fehlt also der Fl./fl.-Stofftransport. Außerdem sind die Reaktionszeiten so lang, dass ST-Limitierungen auszuschließen sind ($> 10 \text{ min.}$, Kap. 2.1.2). Deshalb sind Untersuchungen an einer schnellen Reaktion mit suspendierten Katalysatorpartikeln nötig, um Zweiphasenreaktionen zu erschließen (Kap. 2.1.2). Nur so

kann beurteilt werden, ob der Einsatzbereich für homogen- oder unkatalysierte Reaktionen mit Reaktionszeiten von 10 - 100 s durch den Fl./fe.-Stofftransport zusätzlich eingeschränkt wird.

Bei heterogen katalysierten Zweiphasenreaktionen mit disperser, kontinuierlicher Suspension oder grenzflächenaktiven Partikeln (Abbildung 2.6) treten zudem weitere reaktionstechnische Stellhebel zur Optimierung auf - das Katalysator-Phasenverhalten, das Phasenverhältnis und die Reaktorstromführung.

In einigen Untersuchungen zu solchen Zweiphasenreaktionen sind saure Zeolithkatalysatoren durch Oberflächensilanisierung gezielt in der organischen oder wässrigen Phase bzw. an die Grenzfläche platziert worden (^{3, 119-121}, Kap. 2.3.1). Diese Studien beschreiben die gezielte Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit und/oder des Gleichgewichtsumsatzes.

Das zugrundeliegende Prinzip zeigt sich bei verschiedenen Hydrolysen aliphatischer Ester in einem Wasser/Toluol-Zweiphasen-Rührkessel, die mit hydrophilen oder grenzflächenaktiven H-ZSM-5-Katalysatorpartikeln unter Rückfluss durchgeführt wird (Ogawa et al. ¹²¹). Beispielsweise wird die Reaktion von Wasser und Octylacetat (OctAc) zu Octanol (OctOH) und Essigsäure (HAc) durch die geringe gegenseitige Löslichkeit von Wasser in Toluol und Octylacetat in der wässrigen Phase sowie die *in-situ*-Produkttrennung beeinflusst. Bei der Produkttrennung liegt Octanol überwiegend in der organischen und Essigsäure in der wässrigen Phase vor. Die Reaktion ist nicht homogen katalysiert und eine Reaktion pseudoerster Ordnung bzgl. der Esterkonzentration. Die größere Esterkonzentration in der organischen Phase erklärt somit scheinbar die höhere Reaktionsgeschwindigkeit. Die Verteilungskoeffizienten K_i unterschiedlicher Ester korrelieren mit der Steigerung der Startreaktionsgeschwindigkeit gegenüber hydrophilen Zeolithkatalysatoren. Je größer der Wasser/Toluol-Verteilungskoeffizient bzw. geringer die Löslichkeit in Wasser ist, desto stärker wird die Reaktionsrate durch grenzflächenaktive gegenüber hydrophilen Katalysatoren gesteigert.

Sie beobachteten außerdem einen Vollumsatz bei der Grenzflächenkatalyse nach 48 Stunden, den sie auf die Gleichgewichtsverschiebung durch die *in-situ*-Abtrennung zurückführen. Allerdings wird diese Vermutung nicht durch Gleichgewichtsmessungen in wässriger Phase bestätigt. Somit zeigt diese Studie zwar ein großes Potenzial für die Katalysatormodifikation, ist aber wegen einiger experimenteller Schwachstellen, z.B. des Einflusses des Flüssig/flüssig/dampf-Gleichgewichtes bei Reaktionsführung unter Rückfluss, nur beschränkt zu verallgemeinern. Außerdem ist eine mögliche Intensivierung des Stofftransportes durch die Ausschaltung des Fl./fl.-Stofftransportes bei grenzflächenaktiven Partikeln ein weiterer potenzieller Vorteil, der bei Reaktionszeiten von 48 Stunden jedoch keine Rolle spielt.

Aber auch Nur^{3, 120, 146, 147} beschreibt in zahlreichen Publikationen das Potenzial der Katalysatormodifikation und der „Phase boundary catalysis“. Gerade bei Reaktionssystemen mit geringer Querlöslichkeit zwischen zwei Phasen scheint sie geeignet, die große treibende Kraft in beiden Phasen zunutze zu machen. In der aktuellsten Arbeit von 2012¹⁴⁷ werden die Epoxidierung von 1-Okten (organische Phase) mit einer 30 %-igen H₂O₂ (wässrige Lösung) zu 1,2-Epoxyoctan, die Hydroxylierung von Cyclohexen oder die Hydratisierung von 1,2-Epoxyoctan mit unmodifizierten (hydrophilen) sowie OTS/ODS-modifizierten hydrophoben

oder grenzflächenaktiven TS-1- oder H-ZSM-5-Zeolithen untersucht. Die Reaktionen sind bei Raumtemperatur sehr langsam. Stofftransporteffekte spielen also bei Reaktionszeiten von 20 Std. keine Rolle. Die Versuche werden in stagnierendem und gerührtem Zustand durchgeführt und die Ausbeute nach 20 Std. Reaktionszeit gaschromatografisch ermittelt. Beim Vergleich der Ergebnisse mit / ohne Rühren liefert speziell der hydrophile Katalysator geringere Ausbeuten unter statischen Bedingungen. Das scheint jedoch kein Phänomen der *Phase boundary catalysis*, sondern der Sedimentation auf den Gefäßboden oder an die Fl./fl.-Grenzschicht zu sein. Unter gerührten Bedingungen ergibt sich beim Vergleich der verschiedenen Reaktionen kein klarer Zusammenhang zwischen Ausbeute und Löslichkeit, wie Ogawa et al. ihn formuliert haben. Vielmehr scheinen Transport- und Adsorptionseffekte durch die un-/ modifizierten Katalysatoroberflächen Einfluss auf den Reaktionsablauf zu nehmen¹⁴⁷. Ähnliches beschreiben Zapata et al.¹¹⁹ anhand der Alkylierung von *m*-Cresol mit 2-Propanol in einer Wasser/Decalin-Emulsion. Hier scheinen lösungsmittelabhängige Katalysatoraktivitäten und Desaktivierungsvorgänge eine Rolle zu spielen. Insgesamt bleibt bei diesen Studien also der Einfluss der Katalysatorplatzierung auf Reaktionskinetik und -gleichgewicht uneindeutig.

Weitere reaktionstechnische Optimierungsansätze sind zum einen das Phasenverhältnis Λ_{disp} . Das Zusammenspiel von Λ_{disp} mit den Verteilungskoeffizienten K_i kann Konzentrationsverhältnisse beeinflussen und Gleichgewichtsumsätze maximieren oder Nebenreaktionen unterdrücken. Ein weiterer Freiheitsgrad ist die Reaktorschaltung. Gerade bei der Suspensionskatalyse, wo die zweite Phase der vereinfachten Katalysatorrückgewinnung dient, muss die Katalysatorträgerphase zurückgeführt werden. Je nach Reaktionssystem und Löslichkeitsverhalten kann außerdem eine mehrstufige, Kreuz- oder Gegenstromschaltung sinnvoll sein. Diese Verschaltungen sind nicht zwingend im Pfropfenströmungsmikroreaktor zu implementieren. Er kann jedoch ein wichtiges Werkzeug zur Auslegung solcher Konzepte sein, wenn sich auf Basis weniger Versuche im Pfropfenströmungsreaktor ein dynamisches Reaktormodell entwerfen lässt.

Zusammenfassend zeigen der Überblick über den „Stand der Technik“ (Kap. 2) und die heterogen katalysierten Zweiphasenreaktionen im Besonderen folgenden Forschungsbedarf zum SP-MR:

- Überprüfung der apparativen Eignung für *Flow chemistry*-Anwendungen und als Reaktorkonzept mit intensivierter und exakt kontrollierter Reaktionsführung (Kap. 3):
 - Entwicklung eines Suspensionsdosierorgans
 - Experimentelle und numerische Untersuchung von Partikelablagerung und Einfluss der Pfropfenerzeugung auf die Partikelbewegung
 - Experimentelle und numerische Untersuchung der Phasentrennung in partikelbeladenen Strömungen
 - Betriebsgrenzen des SP-MRs und der Qualität, mit der die Prozessbedingungen kontrolliert werden können
- Einfluss des Flüssig/fest-Stofftransportes auf den Anwendungsbereich des SP-MRs durch Untersuchung zum Partikelverhalten und Fl./fe.-Stofftransport (Kap. 4 und 5):
 - Entwicklung von Messmethoden zur Aufklärung von Einzelpartikelbewegung, lokaler Partikelverteilung und Fl./fe.-Stofftransport

-
- Systematische experimentelle Analyse von Wirbelmuster und lokaler Partikelverteilung
 - Theoretische und experimentelle Identifikation der maßgeblichen physikalischen Effekte bei der Partikelbewegung in der SPS
 - Experimentelle Differenzierung der Stofftransportvorgänge und modellgestützte Bestimmung der Stofftransportparameter
 - Entwicklung und Untersuchung von Stofftransport-Intensivierungsmaßnahmen
 - Bewertung des SP-MRs gegenüber konventionellen Reaktorkonzepten
- Experimentelle Charakterisierung einer schnellen, heterogen katalysierten Fl./fl.-Reaktion und Modellbildung zur Eignung als Auslegungstool (Kap. 6)
 - Messtechnische Ermittlung der Phasen- und Reaktionsgleichgewichte
 - Implementierung eines numerischen Modells
 - Experimentelle und modellgestützte Bewertung von Makrokinetik und Stofftransportlimitierungen
- Experimentelle Studie zur Leistungssteigerung durch Katalysatormodifikation bei schnellen Reaktionen (Kap. 6)
 - Synthese oberflächenmodifizierter Katalysatorpartikel
 - Experimentelle Analyse weiterer Esterhydrolysen mit modifizierten Katalysatoren und bei erhöhter Temperatur
 - Experimentelle und modellgestützte Bewertung der reaktionstechnischen Optimierung durch gezielte Katalysator-Phasenplatzierung
 - Beispiel zur schnellen Prozessentwicklung durch SP-MR-Screenings am Beispiel der industriell relevanten Ameisensäure-Synthese

3. Apparative Entwicklung & Prozessgestaltung

Mit dem Zusammenspiel von Apparateentwicklung, experimentellen sowie numerischen Untersuchungen ist es gelungen, die verbreiteten Vorbehalte gegen die Handhabung von Katalysatorpartikeln von 1 – 100 µm in Mikrokanälen auszuräumen und einen Versuchsstand aufzubauen, der die Anforderungen der *Flow chemistry* erfüllt.

3.1. Suspensionsdosierung

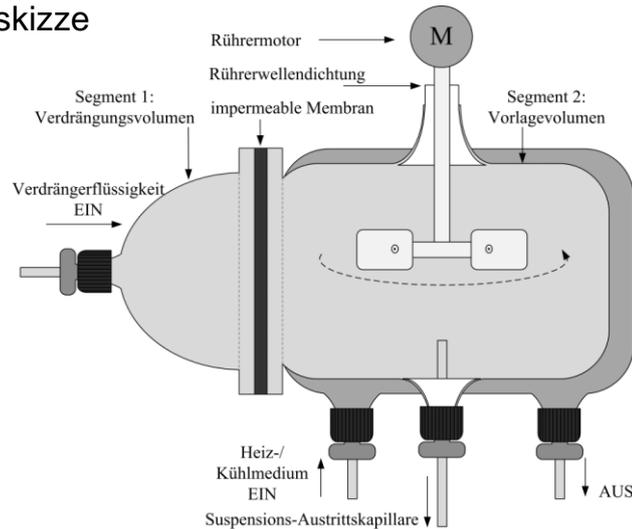
Die erste verfahrenstechnische Herausforderung bei der Suspensionskatalyse in Mikrokanälen ist die Dosierung der Mikropartikel. Zunächst wurde die Eignung konventioneller Dosierkonzepte auf Basis der in Kap. 2.3.1 „Partikel in Mikrokanälen“ abgeleiteten Charakteristika von Katalysatorpartikeln, die mit einer Größe von 1 - 100 µm für die Suspensionskatalyse geeignet sind, abgeleitet. .

Sie erfordern entweder die direkte Dosierung von Pulver in die Pfropfenströmung oder den Eintrag von Rührenergie bei der Bereitstellung der Suspension. Die direkte Pulverdosierung mikroskaliger Feststoffströme (typischerweise < 50 g·h⁻¹) ist mit kommerziellen Apparaten nicht möglich¹⁴⁸ und Konzepte zur Mikrodosierung mit Hilfe von Ultraschall und Piezo-aktuatoren sind noch nicht ausgereift^{149, 150}.

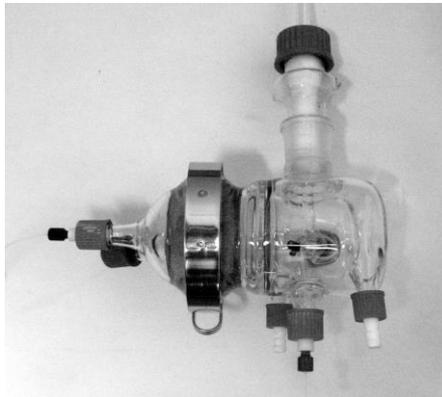
Deswegen bleibt nur der Weg, Partikel und Suspensionsmedium gemeinsam vorzulegen und als Suspension zu fördern. Dafür muss auf das Verdrängungsprinzip zurückgegriffen werden, da abrasionsbeständige Mikropumpen in dem gesuchten Förderstrombereich bislang nicht entwickelt sind³². Diesem Prinzip lassen sich die apparativen Lösungen von Olivon und Sarrazin⁹ sowie Ufer et al.² zuordnen. Erstere haben Suspensionen (Zeolith Y760, 10 µm & Aktivkohle, 9 µm, $w_{\text{Kat}} = 0,3 - 0,5$ Gew.-%) aus einer magnetisch gerührten 25 mL-Plastikspritze vertikal in eine 0,5 mm ID Kapillare gefördert. Die kontinuierliche Betriebszeit ist bei dem geringen Suspensionsvolumen allerdings kurz. Für den quasi-kontinuierlichen Betrieb sind größere Chargen zweckmäßiger. Dazu muss eine Verbindung zwischen makroskaliger Vorlage und mikroskaligem Kanal hergestellt werden. Ufer et al.² haben eine Apparatur zur Verdrängung über ein Gasdruckpolster entwickelt. Das vorgestellte Konzept hat sich wegen der Rückkopplung von Förderström und Gegendruck, der langen regelungstechnischen Antwortzeit auf Volumenstromänderungen ($t_{90\%} \geq 20$ s) aufgrund des kompressiblen Gaspolsters sowie des Absinkens von Partikeln im aufwärtsgerichteten Austrag der Suspension als unzureichend herausgestellt.

Deshalb war eine Weiterentwicklung der Suspensionsdosierung auf Basis des Verdrängungsprinzips notwendig. Zunächst wurde das kommerzielle Rührflaschenkonzept „*neMIX stirring bottle*“ (cetoni®) experimentell untersucht. In Kooperation mit dem Hersteller sind Versuche zum Fördern von Suspensionen der Katalysatorträgerpartikel durchgeführt worden. Allerdings ist der Rührenergieeintrag für Katalysatorpartikel nicht ausreichend, und das dosierbare Volumen (1,5 mL) gering³². Deswegen ist eine neue apparative Lösung entwickelt worden (parallel zu den Arbeiten in diesem Projekt ist eine ähnliche apparative Lösung bei der Untersuchung der Gas-flüssig-Pfropfenströmung an der Universität Lyon²⁹ entwickelt worden).

a) Prinzipskizze



b) Fotografie



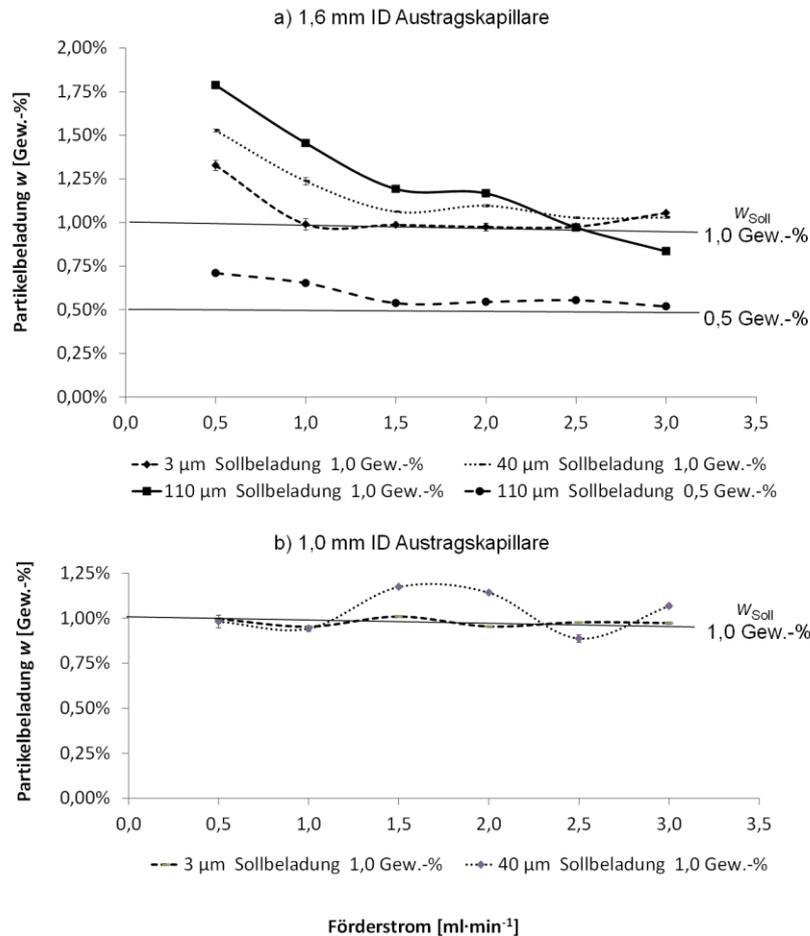
- Seitenansicht (geschlossen) -



- 90° gedreht (offen) -

Abbildung 3.1: Darstellung der Membranverdrängungs-Suspensionsvorlage (Grafik modifiziert aus ¹⁵¹)

Bei der entwickelten Membranverdrängungs-Suspensionsvorlage (Abbildung 3.1) sichert ein mechanischer Rührer die homogene Suspendierung im Vorlagevolumen selbst bei Partikeln hoher Dichte und hohen Feststoffgehalten (Al_2O_3 -Suspension mit $\rho_P = 3920 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$, Feststoffbeladung $w_{\text{kat}} = 5 \text{ Gew.}\%$). Die Verdrängung einer Nitril-Membran mit konventionellen Spritzenpumpen fördert die Suspension pulsationsfrei, schnell ansprechend und ohne Abrasion in die vertikal abwärts gerichtete Austrittskapillare von 1,0 - 1,6 mm ID. Das verdrängbare Suspensionsvolumen ist mit 0,1 L ausreichend und kann bei typischen Volumenströmen von $1 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ Betriebszeiten von 100 min gewährleisten. Der entworfene Apparat ist experimentell charakterisiert worden, um die Partikelkonzentration für *Flow chemistry*-Anwendungen exakt einzustellen (Abbildung 3.2). Die Wahl des Kapillardurchmessers und die Orientierung der Austrittskapillare ändern die Partikelkonzentration im Mikrokanal signifikant. Gerade bei größerer Mikro-Kapillare und kleinem Förderstrom wird eine höhere Feststoffkonzentration in die Mikrokapillare eingetragen. Der mutmaßlich schwerkraftbedingte Effekt wird aber bei Förderströmen über $1,5 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ oder die Wahl eines kleineren Kapillarquerschnitts von 1,0 mm überwunden.



Förderung in a) 1.6 mm, b) 1,0 mm Austrittskapillare (wässrige Al₂O₃-Suspensionen, gravimetrische Messung des Feststoffgehaltes mit Pyknometermethode in Anlehnung an DIN EN 725-7)

Abbildung 3.2: Einfluss von Förderstrom, Partikelgröße und Kapillardurchmesser auf die effektive Suspensionskonzentration bei der Membranverdrängungs-Suspensionsvorlage

Zusätzlich wurde die Feststoffbeladung in wässrigen Pfropfen von Wasser/Toluol oder Wasser/*n*-Hexanol-Strömungen mit Partikeln, die in wässriger Lösung kaum zu Sedimentation neigen ($\rho_p = 1139,3 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$, DOWEX 50W X8, stark saurer Ionenaustauscher), bei unterschiedlichen Partikeldurchmessern und höheren Beladungen von bis zu 2,5 Gew.-% untersucht:

Tabelle 3.1: Effektive Pfropfenbeladung

x_p [μm]	w_{Soll} [Gew.-%]	$w_{\text{Exp.}}$ [Gew.-%]
63 - 80	0,50	0,71
80 - 90	0,50	0,44
90 - 125	0,50	0,43
90 - 125	1,00	0,91
90 - 125	2,50	2,14

Austrag in eine 1,00 mm ID PTFE-Kapillare, Förderstrom $0,55 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$, Konduktometrische Bestimmung des Feststoffgehaltes durch Titration einer Suspensionsprobe mit $0,01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaOH-Lösung

Die Resultate zeigen letztlich, dass die Suspensionsbeladung w_{Kat} mit der entworfenen Dosiereinrichtung bei richtiger Anpassung von Partikelgröße, -dichte, Förderstrom und Kapillardurchmesser auf 0,1 Gew.-% exakt eingestellt werden kann.

3.2. Partikelablagerungs- & zusetzungsfreie Mikrokanalgeometrie

Eine zweite verfahrenstechnische Herausforderung ist die Verstopfung des Mikrokapillarreaktors beim Größenausschluss von Partikel, die größer als der Kapillarquerschnitt sind, sowie durch die Bildung von Feststoffbrücken über den Kanalquerschnitt und die Querschnittsreduzierung durch Partikelablagerung^{152, 153}. Während der erste Mechanismus durch die Wahl der Mikrokanalabmessungen eliminiert werden kann und das Durchmesser Verhältnis Kanal zu Partikel $d_{Kap}/x_P \geq 9$ betragen muss, um die Bildung von Feststoffbrücken auszuschließen, führt die Partikelablagerung praktisch zwangsläufig zum Verstopfen¹⁰⁴. Die hierzu erforderliche Zeit ist gemäß (3.1) umgekehrt proportional zur Anzahl der durchgeleiteten Partikel und proportional zur 4. Potenz von d_{Kap}/x_P ¹⁵³:

$$t_{Verstopfung} \sim \frac{1}{\dot{V}(1-\varepsilon_{Kat})/\varepsilon_{Kat}} \cdot \left(\frac{d_{Kap}}{x_P}\right)^4 \quad (3.1)$$

Bei der Wahl geeigneter Kanalquerschnitte muss aber auch in Betracht gezogen werden, dass die Koagulation und Clusterbildung obige Richtwerte zum Durchmesser Verhältnis verschiebt¹⁵⁴. Folglich sollte eher ein Verhältnis $d_{cap}/x_P > 100$ und Materialien so gewählt werden, dass Fouling durch adhäsive Kräfte verhindert wird¹⁵⁵. Aus der verfügbaren Literatur ist hier ein breites Spektrum an präventiven und aktiven Maßnahmen zur verstopfungsfreien Partikelströmung in Mikrokanälen zusammengestellt worden:

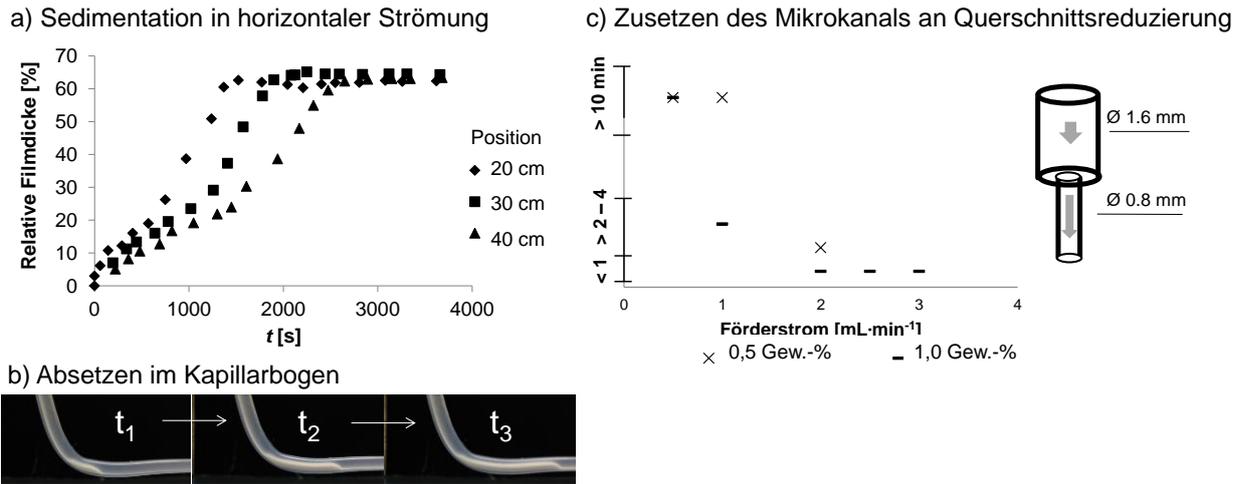
Tabelle 3.2: Maßnahmen zur partikelablagerungsfreien Strömung in Mikrokanälen

Maßnahme	Praktischer Ansatz
Vermeidung von Koagulation und Clusterbildung	- Entfernung des Grobkornanteils ¹⁵⁴ - Sterische oder elektrostatische Stabilisierung von Suspensionen - Clusteraufbruch durch große Scherspannung ^{104, 156}
Mikrokanalgeometrie	- Gekrümmte Kanalführung vermeiden ^{104, 157} - $d_{Kap}/x_P > 100$ ¹⁵⁴ - Wandmaterial ohne elektrostatische Anziehung wählen ^{104, 157}
Prozessgestaltung	- Spülen und Foulingbeläge auflösen ^{104, 157} - Strömungsformen wählen, die Partikel-Wandkontakt ausschließen
Aktive Suspensierung	- Suspensierung durch externe Maßnahmen, z.B. Ultraschall ^{104, 157}

Die Suspensionspfropfenströmung ist eine wirkungsvolle, inhärent zuverlässige Art das Zusetzen zu verhindern (Kap. 2.3.1). Wie dabei aber die Suspensionszuleitung bzw. der Bereich nach der Phasentrennung allein mit dem Design des Mikrokanals zu gestalten sind, ist noch nicht hinreichend beantwortet. Außerdem ist unklar, ob die Verstopfungsgefahr auch bei Partikeln in der kontinuierlichen Phase durch die Pfpfenströmung eliminiert wird.

Die Frage konnte für den SP-MR aber mit zwei sehr einfachen Maßnahmen beantwortet und experimentell abgesichert werden: erstens mit der vertikalen Ausrichtung des Mikrokanals und zweitens mit dem Verzicht auf Querschnittsreduzierungen zwischen Suspensionsvorlage und Pfpfenerzeugung sowie nach der Phasentrennung.

Mit Hilfe der in Abbildung 3.3 dargestellten experimentellen Resultate sind die zur hinreichenden Sicherheit erforderlichen Ergänzungen abgeleitet worden. Zum einen führt die horizontale Förderung der Suspension vor der Pfpfenerzeugung zur Ausbildung eines Wandfilms, dessen Dicke relativ zum Kapillardurchmesser abhängig vom Volumenstrom ist und bei $0,5 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ beispielsweise bis zu 65% der Kanalhöhe betragen kann.



System: SiO₂ x_p ≤ 44 μm w_{Kat} = 5 Gew.-% ḡ = 0,5 mL·min⁻¹

Abbildung 3.3: a) Sedimentation in horizontaler, laminarer Suspensionsströmung als Funktion der axialen Position und Zeit sowie Abscheidung in Kapillarbogen (1,6 mm ID), b) Fotografische Darstellung der vorwärtsschreitenden Ablagerungsfront, c) Zeit bis zur Verstopfung bei Reduktion von 1,6 auf 0,8 mm Kapillaren als Funktion des Suspensions-Förderstroms und der Partikelbeladung (Al₂O₃ Suspension, 40 μm, 0,5 und 1,0 Gew.-%)

Auf eine horizontale Zuleitung der Suspension sollte wegen der starken Sedimentationsneigung der Mikropartikel verzichtet werden. Zum anderen folgt die experimentell beobachtete Zeit zur Partikelablagerung und vollständigen Verstopfung an einer Querschnittsreduzierung der Korrelation, die Wyss sowie Stoeber und Liepmann für Systeme ohne Querschnittsänderung aber Ablagerungsanfälligkeit festgestellt haben^{153, 158} (3.1).

Wenn auf Querschnittsreduzierungen in der vertikalen Zuführung verzichtet wird, können sogar Armaturen in diese Leitung eingebaut werden. Im Rahmen dieser Arbeit war dies ein Mikro-Durchflussensor (SLI-1000, Sensirion), der sich mit 1,0 mm ID und geradem Glas-Mikrokanal hervorragend in die Zuleitung integrieren lässt.

Auf Basis dieser Erkenntnisse wurden die Reaktorabschnitte, die der Pfropfenströmung vor- und nachgeschaltet sind, verstopfungssicher gestaltet, indem diese entsprechenden Kapillaren vertikal ausgerichtet werden und auf Querschnittsänderungen verzichtet wird. Diese beiden Maßnahmen sind auch dazu geeignet Fouling auszuschließen. Weder bei wässrigen Suspensionen hydrophiler SiO₂-, Al₂O₃-, DOWEX 50W X8 Ionenaustauscher- oder ZSM-5-Zeolith-Mikropartikeln, noch bei Suspensionen von grenzflächenaktiven Aktivkohle- oder oberflächenmodifizierten H-ZSM-5-Mikropartikeln in Toluol, wurde eine attraktive Wechselwirkung mit der PTFE-Zuleitungskapillare beobachtet. Diese beiden Maßnahmen scheinen erfolgreich daher auf viele Anwendungsfälle übertragbar.

Die zweite Frage zur Ablagerung von Partikel in der kontinuierlichen Phase im Wandfilm wurde chemisch-reaktiv aufgeklärt. In einem dynamischen Versuchslauf wurde zunächst eine auf 80 °C temperierte Wasser/Toluol-Pfropfenströmung erzeugt, bei der die Toluol-Phase 0,5 mol·L⁻¹ Methylformiat (MF) enthält. Zunächst wurde eine katalysatorpartikelfreie Strömung aufgeprägt (Phase I), die Strömung kurz gestoppt, mit einer oberflächenmodifizierten OTS-H-ZSM-5_(org.)-haltigen (x_p = 0,5- 20 μm, w_{Kat} = 6,8 Gew.-%) Toluol-Phase erneut gestartet und der Reaktionsfortschritt nach einer Verweilzeit von 16 s online verfolgt

(Phase II), bevor anschließend wieder auf eine katalysatorfreie, aber MF-haltige Phase zurückgewechselt wurde (Phase III).

Bei der Anwesenheit von OTS-H-ZSM-5_(org.)-Katalysatoren (Phase II) läuft die heterogen katalysierte, zweiphasige Methylformiathydrolyse ab, die sich online über den Anstieg der Leitfähigkeit bzw. Ausgangsspannung des Mess-Sensors verfolgen lässt (vgl. Kap. 6.1.3). Somit würde die Ablagerung des Katalysators im Wandfilm durch einen Umsatz von Methylformiat während Phase III angezeigt. Beim Zurückwechseln auf den partikelfreien Zulauf (Phase III) sinkt die Spannung aber innerhalb einer Verweilzeit von $U_{\text{Phase II}} = 2,094 \text{ V}$ auf $U_{\text{Phase III}} = 0,684 \text{ V}$, was innerhalb des Signifikanzbereiches von $U_{\text{Phase I}} = 0,668 \text{ V}$ liegt. Das deutet darauf hin, dass keine Ablagerung im Wandfilm stattfindet, obwohl der mittlere Partikeldurchmesser mit $x_p = 1,68 \text{ }\mu\text{m}$ geringer als die Wandfilmdicke $h_{\text{Film}} = 8,0 - 11,6 \text{ }\mu\text{m}$ (Kap. 2.2.1) ist. Scheinbar werden nicht-sedimentierende Partikel fluiddynamisch vom Wandfilmbereich fern gehalten (zu den physikalischen Ursachen vgl. Kap. 4.3).

Die beschriebene geometrische Gestaltung ermöglicht also einen flexiblen, sicheren Betrieb des Suspensions-Pfropfenströmungsreaktors und räumt damit etwaige Vorbehalte gegenüber diesem Reaktorkonzept aus.

3.3. Numerische Abbildung der Mikrokanal-Geometrie

Ein detaillierter Einblick in die fluiddynamisch optimale Mikrokanal-Geometrie ist nach früheren CFD-Simulationen der Pfropfenströmung numerisch zugänglich^{56, 75, 159}.

Perspektivisch bietet dieses Werkzeug auch eine Verkürzung von Prozessentwicklungszeiten. Die Möglichkeit zur CFD-Simulation der Suspensionskatalyse in Mikrokanälen würde diesem Konzept also zusätzlichen Auftrieb geben. Zu den bislang offenen Aspekten, die hier mit partikelfreien Fl./fl.-CFD-Simulationen beantwortet werden sollen, gehören:

- Ist die pfropfeninterne Zirkulation in Mikrokanälen mit rundem oder rechteckigem Querschnitt intensiver?
- Pfropfenerzeugung am T-Mischer:
Kann der Pfropfenabriss die Partikelverteilung beeinflussen? Gibt es eine periodische Stagnation in der Suspensionszuführung, die zur Verstopfung führen kann?
- Lässt sich der maximale Durchsatz (Kap. 2.2.1) mit CFD-Simulationen wiedergeben?

CFD-Simulationen zur Pfropfenerzeugung sind in der Literatur zwar bereits beschrieben. Allerdings ist die komplexe Geometrie am T-Mischer in runden Kapillaren nach Wissen des Autors bislang noch nicht abgebildet worden. Außerdem ist die Definition der Wandbenetzung eine wichtige Randbedingung bei der Pfropfenströmungssimulation. Kashid et al.¹⁵⁹ sowie Ghaini et al.⁵⁶ bilden beispielsweise die Pfropfenerzeugung am 2D-Y-Mischer bzw. 2D-T-Mischer (jeweils 1,0 mm ID) mit der Vorgabe des Kontaktwinkels ab. Der Pfropfenabriss und die Pfropfenform werden damit jedoch nicht zufriedenstellend wiedergegeben. Raj et al.⁷⁵ zeigen, dass jedoch die 3D-Modellierung von Rechteckkanälen (50 - 100 µm ID) unter Berücksichtigung einer Wandadhäsionskraft die Pfropfenerzeugung und -strömungsstabilität gut wiedergibt.

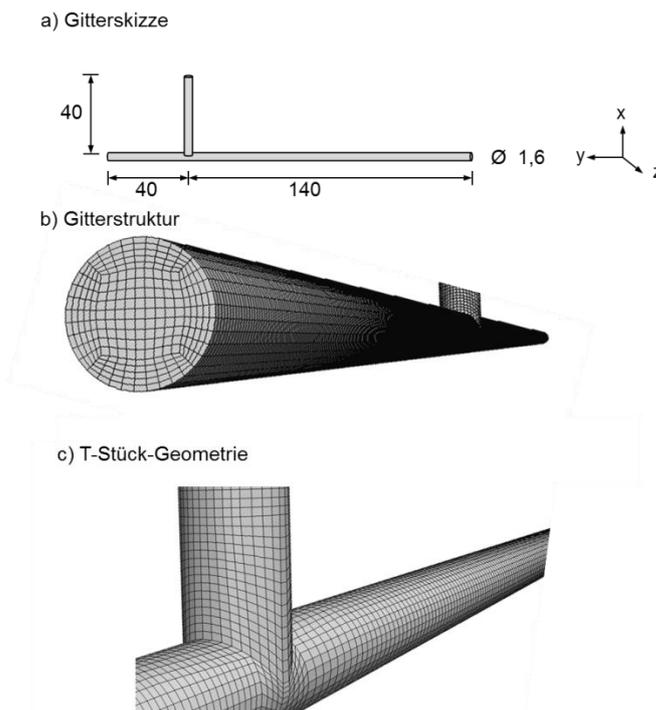
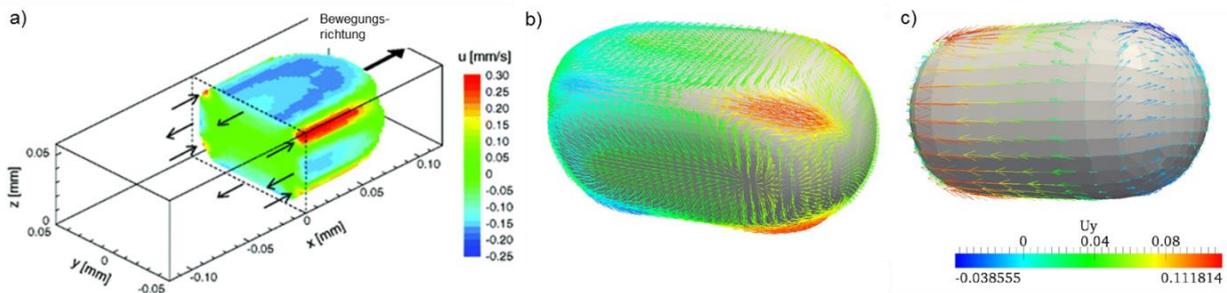


Abbildung 3.4: 3D-Geometrie zur Pfropfenerzeugung am T-Mischer in runden Kapillaren (Angaben in [mm])



a) Experimentelle Studie in Rechteckkanälen, (Grafik modifiziert aus ⁷²), b, c) *OpenFoam*-Simulationen der Wasser/Toluol-Pfropfenströmung in rechteckigen (b) und runden (c) 1,6 mm ID Kanälen (Grafik modifiziert aus ¹⁵¹)

Abbildung 3.5: Pfpfenoberflächengeschwindigkeiten in rechteckigen und runden Mikrokanälen

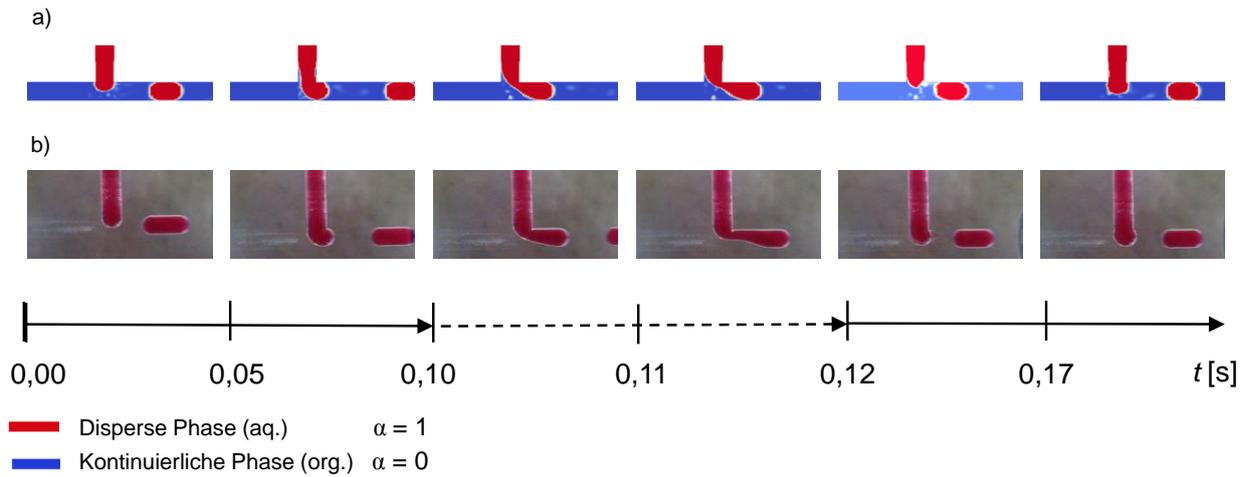
Die Lücke von CFD-Simulationen am T-Mischer in runden Kanälen ist mit der Erstellung eines entsprechenden Gitters in *ANSYS® ICEM CFD* von Thygs¹⁵¹ und der Pfpfenströmungssimulation mittels *OpenFOAM 1.7.1* geschlossen worden (Abbildung 3.4, numerische Details sind in Anhang A beschrieben).

Hier ist ein neuer Weg zur Vorgabe der Wandbenetzung erarbeitet worden. Statt eines Kontaktwinkels dient die Definition der Fluidphase in der Wandgitterzelle als Randbedingung. Hierbei dient α als Markerfunktion mit $\alpha = 0$ [-] für eine toluol-gefüllte Zelle und $\alpha = 1$ [-] für eine wassergefüllte Zelle. Entsprechend der Benetzung von FEP- und PTFE-Kapillaren ist die Wandgitterphase mit der organischen Phase gefüllt, d.h. $\alpha_{\text{Wand}} = 0$ [-] (lediglich für den vertikalen Zulauf der wässrigen Phase wird $\alpha_{\text{Wand}} = 1$ [-] gewählt). Die Validierung der Simulation in Anhang A bestätigt, dass gerade die Pfpfenerzeugung und das Verhalten am T-Mischer gut wiedergegeben werden und die formulierten Fragen beantwortet werden können.

Experimentelle Untersuchungen von Kinoshita et al.⁷² und die numerischen Simulationen (Abbildung 3.5) legen nahe, dass die umfänglich wirkende Wandscherung in runden Kapillaren zu höheren Grenzflächengeschwindigkeiten und einer intensiveren internen Zirkulation führt als in rechteckigen Kapillaren. Demnach bieten Mikrokanäle mit runden Querschnitten einen prinzipiellen Vorteil gegenüber rechteckigen oder quadratischen Mikrokanälen.

Um den Einfluss der Pfpfenerzeugung am T-Mischer auf das Partikelverhalten zu bewerten, sind experimentelle Aufnahmen durchgeführt und *OpenFOAM*-Simulationen (*OpenFOAM 1.7.1*) einer Wasser/Toluol-Pfropfenströmung erzeugt worden (Abbildung 3.6). Diese belegen die gute Wiedergabe der Vorgänge am T-Mischer durch die Strömungssimulation. In der CFD-Simulation werden lediglich beim schnellen Abrissvorgang wässrige Satellitentropfen dargestellt, die experimentell nicht beobachtet werden konnten. Ein Grund hierfür kann das grobe Rechengitter sein. Weiter weicht die stationäre Pfpfengeschwindigkeit in der CFD-Simulation aus den in Anhang A beschriebenen numerischen Gründen von den experimentellen Werten ab.

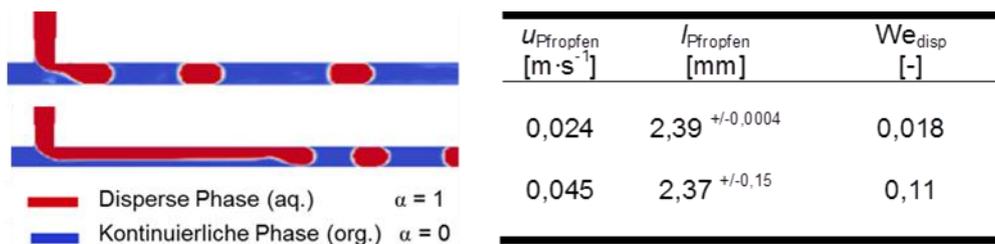
Auf die prinzipiellen Vorgänge bei der Pfpfenerzeugung haben diese numerischen Effekte aber keine Auswirkung. Bei geringer Strömungsgeschwindigkeit läuft die wässrige Phase von der oberen Zuleitung in den Kanal und schnürt ohne Ausbildung eines laminaren Fortsatzes ab.



a) CFD-Simulation, b) Experimentelle Validierung (PMMA-T-Mischer, klare Phase: Toluol, rote Phase: Wasser, eingefärbt mit Säurefuchsin, Aufnahme mit CCD-Kamera Canon PowerShot A640)

Abbildung 3.6: Wasser/Toluol-Pfropfenströmungserzeugung am T-Mischer in runder 1,6 mm Kapillare $u_{\text{Einlass 1}} = 0,005 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, $u_{\text{Einlass 2}} = 0,005 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$

In Abbildung 3.6 ist der Pfropfenbewegung sehr schnelle Abschnürvorgang mit hoher zeitlicher Auflösung dargestellt worden. Beim Abreißen wird der Pfropfen nicht ruckartig beschleunigt. Der Abriss sollte demnach keine trägheitsbedingte Auswirkung auf die lokale Partikelverteilung haben. Außerdem kommt es nach dem Pfropfenabriss nicht zu einer Stagnation in der vertikalen Zuleitung. Verstopfungsproblematiken sind dort also nicht zu erwarten. Dieses Verhalten ändert sich jedoch bei erhöhter Strömungsgeschwindigkeit. In Abbildung 3.7 sind die Pfropfenerzeugung, die Pfropfenlänge l_{Pfropfen} und die dimensionslose Weber-Zahl bezogen auf die disperse Phase We_{disp} einer Wasser/*n*-Hexanol-Pfropfenströmung bei zwei Strömungsgeschwindigkeiten gegenübergestellt. Bei erhöhter Strömungsgeschwindigkeit bildet sich ein laminarer Fortsatz vor dem Pfropfenabriss, in dem sich Partikel potenziell ablagern können. Die Folge wären ungleichmäßig feststoffbeladene Pfropfen. Außerdem wird eine deutliche Fluktuation der Pfropfenlänge von $\pm 0,15 \text{ mm}$ beobachtet. Diese entspricht nicht mehr den Anforderungen exakt kontrollierter Strömungsbedingungen, wie sie für die *Flow chemistry* gefordert werden. Die Strömungsgeschwindigkeit von $0,045 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ bzw. $We_{\text{disp}} = 0,1324$ markiert zudem den maximalen Durchsatz einer Wasser/*n*-Hexanol-Pfropfenströmung in 1,6 mm-Kapillaren. Dieser Grenzwert aus Abbildung 3.7 stimmt gut mit experimentellen Ergebnissen überein (Kap. 3.5). Die Simulation ist hier also zur Vorhersage der Strömungsstabilität geeignet.



(H₂O/*n*-Hexanol-Pfropfenströmung in 1,6 mm Kapillare runden Querschnitts bei $u_{\text{Pfropfen}} = 0,024 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, $\Lambda = 0,37$ [-] sowie $u_{\text{Pfropfen}} = 0,045 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, $\Lambda = 0,5$ [-])

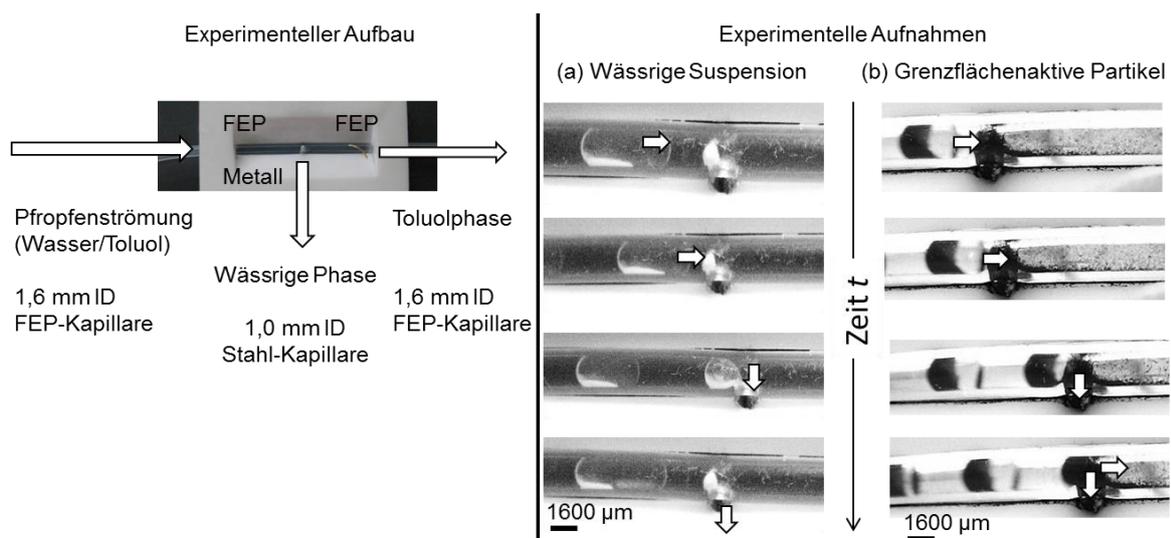
Abbildung 3.7: Übergang zu unregelmäßiger Pfropfenströmung bei CFD-Simulation

3.4. Experimentelle & numerische Untersuchung der Phasentrennung

Die Phasentrennung ist ein wichtiger Baustein für die Suspensionskatalyse in Mikrokanälen. Bisherige Untersuchungen lassen vermuten, dass die Abtrennung und Rückführung der Katalysatorphase mit dem Fl./fl.-Trennprinzip auf Basis von Kapillardruck- und Benetzungseffekten möglich ist (Kap. 2.2.3). Speziell die von Scheiff et al.⁹⁵ und Ufer¹⁶⁰ beschriebene Phasentrennung ohne Mikroporen, sondern mit Auslässen im mm-Maßstab sind mit Blick auf die Verstopfungsproblematik vielversprechend. In beiden Studien werden jedoch selbst bei optimaler Einstellung der Trennung Verunreinigungen von bis zu 10 Vol.-% beobachtet. Außerdem werden die grenzflächenaktiven Partikel nicht mit einer Phase zurückgewonnen, sondern liegen in beiden vor.

Nach Wissen des Autors wird hier deshalb erstmalig das Zusammenspiel von CFD-Simulation und experimenteller Validierung genutzt, um das dynamische Verhalten bei der Fl./fl.-Phasentrennung zu untersuchen. Damit können weitergehende Hinweise zur optimalen Katalysatorrückgewinnung abgeleitet werden.

Die experimentellen Resultate in Abbildung 3.8 belegen frühere Beobachtungen. Die disperse Al_2O_3 -Suspension kann vollständig abgetrennt werden. Grenzflächenaktive Partikel liegen jedoch selbst bei vollständiger Trennung der fluiden Phasen in beiden vor. Mutmaßlich lösen sich die Partikel unter dem Einfluss dynamischer Effekte von der Grenzfläche. Die experimentelle Untersuchung zeigt aber auch, dass die Trennung mit einem sehr einfachen Aufbau verstopfungssicher gestaltet werden kann. Dazu wird eine 1,0 mm ID Stahlkapillare in eine horizontale FEP-Kapillare eingeführt und mit einem Teflonbauteil stabilisiert. Entsprechend Kapitel 3.2 wird mit 1,0 mm ein großer Auslassdurchmesser gewählt und dieser vertikal ausgerichtet. Damit wurde selbst bei höheren Beladungen von 5 Gew.-% kein Verstopfen beobachtet, allerdings nur bei geringen Durchsätzen.



(a) Al_2O_3 , 40 µm, 5 Gew.-% in H_2O (dispers)/Toluol (konti) Pfcropfenströmung; vollständige Trennung bei Beladungen von 0 - 5 Gew.-%, $u_{\text{Pfcropfen}} = 0,8 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$, (b) Grenzflächenaktive Aktivkohle, 0,4 - 12 µm, 1 Gew.-% Beladung in H_2O (dispers)/Toluol (konti) Pfcropfenströmung; 70 Gew.-% Aktivkohle in Toluol-Phasenauslass, $u_{\text{Pfcropfen}} = 0,8 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$

Abbildung 3.8: Experimenteller Aufbau und CCD-Kameraaufnahmen (Canon PowerShot A640) der Phasentrennung bei partikelbeladener Fl./fl.-Pfcropfenströmung (Grafik modifiziert aus ³²)

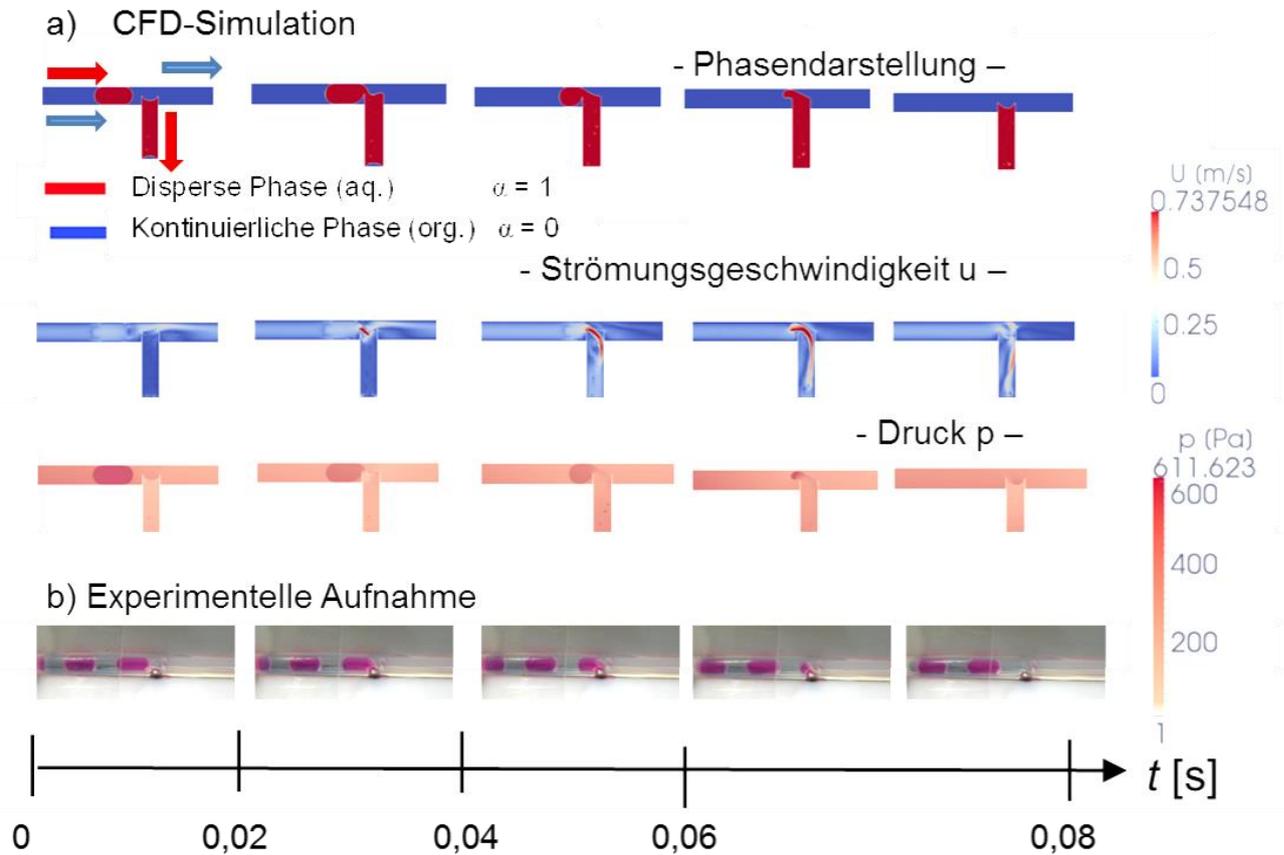
Mit dem bisherigen Verständnis zur Fl./fl.-Phasentrennung⁹⁵ lassen sich die Spurenverunreinigung bei optimal eingestellter Trennung und die dynamischen Effekte nicht erklären. Bislang wird die Trennwirkung damit erklärt, dass zum Eintritt der organischen Phase in den hydrophilen Stahl-Auslass der Kapillardruck (auch Laplacedruck) zur Erzeugung disperser Pfropfen der organischen Phase $\Delta p_{L,org}$ überwunden werden muss. Außerdem stellt sich die Strömung so ein, dass die Austrittsdruckverluste $\Delta p_{H,i}$ (Index H: vereinfacht durch das Hagen-Poiseuille'sche Gesetz beschrieben) identisch sind. Deshalb sollte die Trennung vollständig sein, solange der entsprechende Druckverlust im Auslass der organischen Phase um $\Delta p_{L,org}$ größer als im Auslass der wässrigen Phase ist. Experimentell wird jedoch eine größere Druckbarriere beobachtet. Außerdem schließt diese Erklärung nicht die pulsweise Strömung und die pulsierenden Druckverluste in beiden Auslässen ein, wenn ein disperser Pfropfen oder ein kontinuierliches Segment die Trennstelle passiert.

Hier sind erstmalig CFD-Simulationen der Phasentrennung gelungen, die die offenen Fragen klären. Dazu wurde der experimentelle Aufbau mit der Stahlkapillare, die mittig in den horizontalen Kanal hineinragt mit einem entsprechenden Gitter detailliert in *OpenFOAM* 1.7.1 abgebildet¹⁵¹ (Details zur erfolgreichen Implementierung sind in Anhang A beschrieben, die sinnvolle Wiedergabe experimenteller Ergebnisse ist in Abbildung 3.9 ersichtlich).

Das Druckprofil in der Trennzone liefert eine Erklärung, warum der Abfluss eines organischen Segmentes im horizontalen Auslass mit einem Reibungsdruckverlust $\Delta p_{H,org}$ bei gleichzeitiger Stagnation im vertikalen Auslass ($\Delta p_{H,aq} = 0$ Pa) nicht zu inkonsistenten Druckverhältnissen an der Stahlnadel führt. Abbildung 3.9 zeigt, dass die Grenzfläche in der Stahlkapillare durch die Krümmung bzw. den Kapillardruck stabilisiert wird. Experimentell werden zudem noch Tropfen an den Auslässen, die an die Atmosphäre grenzen, erzeugt. Diese können weiter stabilisierend wirken. Dieser Einblick erweitert das Verständnis zum Trennprinzip über das Bekannte hinaus.

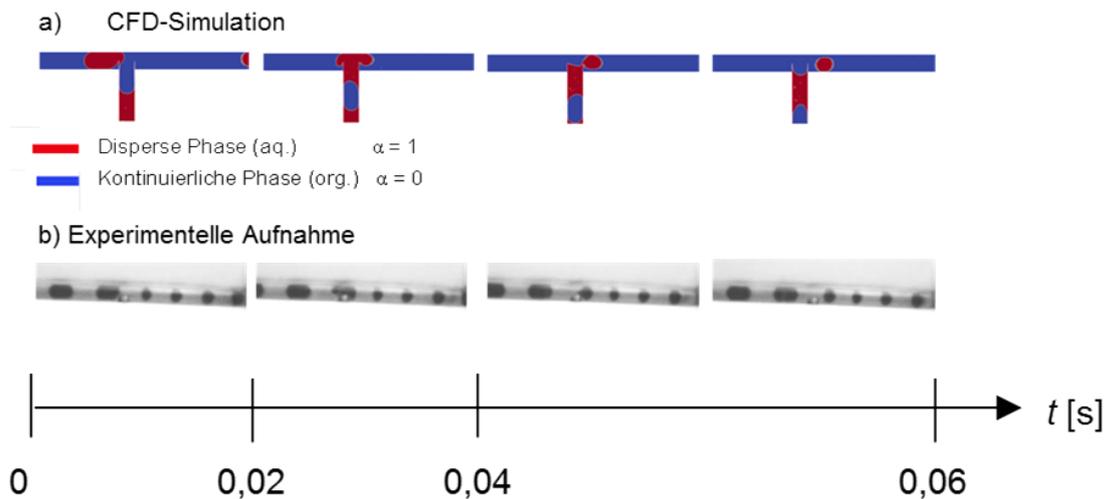
Eine weitere Ergänzung offenbart das Geschwindigkeitsprofil. Für die Absaugung der wässrigen Phase in die hydrophile Stahlkapillare sind nicht allein die Bedingung gleicher Auslassdruckverluste und die Steuerung der organischen Phase in den horizontalen Auslass verantwortlich. Vielmehr koalesziert der wässrige Pfropfen mit der Wassersäule in der Stahlkapillare und der Drucküberschuss durch den Kapillardruck im wässrigen Pfropfen führt zum „Absaugen“ mit hoher Strömungsgeschwindigkeit (Abbildung 3.9).

Das Auftreten der Spurenverunreinigung wird bei systematischer Variation der Auslasslängen und Strömungsgeschwindigkeiten (Anhang A) aufgeklärt. Bei erhöhter Strömungsgeschwindigkeit von $3,98 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$ und längerem horizontalem Auslass stellt sich ein erhöhter Druck am Trennpunkt ein. Dieser führt zu einer stärkeren Krümmung der Phasengrenzfläche in den vertikalen Auslass (Abbildung 3.10). Unter diesen Bedingungen kann der Einschluss der organischen Phase in der Nadel zur Verunreinigung der wässrigen Phase führen. Für die Kontamination des horizontalen Auslasses mit Spuren der wässrigen Phase scheint die zu langsame Absaugung des wässrigen Pfropfens verantwortlich. Dadurch bilden sich Satellitentropfen. Ähnliche dynamische Effekte sind für die unzureichende Rückgewinnung grenzflächenaktiver Partikel zu erwarten.



Wasser/Toluol-Pfropfenströmung (eingefärbt mit Säurefuchsin) in 1,6 mm ID, $u_{\text{Pfropfen}} = 8,3 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$, $\Lambda = 0,5$ [-],
 CFD-Simulation mit mittlerer Auslassstrecke

Abbildung 3.9: CFD-Simulation und experimentelle CCD-Aufnahme des FI/fl.-Phasentrennvorgangs



Wasser/Toluol-Pfropfenströmung (eingefärbt mit Säurefuchsin) in 1,6 mm ID mit $u_{\text{Pfropfen}} = 39,8 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$, $\Lambda = 0,5$ [-],
 CFD-Simulation mit langer Auslassstrecke

Abbildung 3.10: CFD-Simulation und experimentelle CCD-Aufnahme der unvollständigen FI/fl.-Phasentrennung

Somit ist das theoretische Verständnis zur Phasentrennung um eine zusätzliche Triebkraft durch das „Absaugen“ wässriger Pfropfen erweitert und die Stabilisierung der Phasengrenzfläche durch den Kapillardruck verifiziert worden¹³⁷.

Von praktischer Relevanz sind diese Untersuchungen, weil sie Hinweise zur optimierten Trennung liefern. Bessere Trennleistungen sollten sich mit möglichst geringen Austrittsdruckverlusten, d.h. kurzen Auslässen, und ggf. zusätzlicher Stabilisierung durch die Tropfenbildung am Auslass erzielen lassen. Insgesamt zeigen die Untersuchungen aber vor allem die Machbarkeit der Katalysatorrückgewinnung im Falle nicht-grenzflächenaktiver Partikel.

3.5. Betriebsgrenzen und Eignung für kinetische Studien

Die apparative Entwicklung des SP-MRs ist letztlich ausschlaggebend für seine Eignung in *Flow chemistry*-Anwendungen oder zur Intensivierung chemischer Reaktionen. Parallel zu den experimentellen Untersuchungen in Kap. 4 - 6 wurde deshalb auch immer das Betriebsverhalten bewertet. Für die *Flow chemistry* und Mikroreaktionstechnik sind drei Kriterien entscheidend:

- *Flexibilität und breitgefächertes Einsatzspektrum (i.)*
- *Präzise Prozesskontrolle und Sensorik (ii.)*
- *Reaktionstechnische Intensivierung (iii.)*

i. Flexibilität und breitgefächertes Einsatzspektrum

Gerade für den Einsatz als Laborwerkzeug der *Flow chemistry* muss die SPS auf eine breite Palette an Reaktionsmedien, Katalysatoren und Reaktionszeiten anwendbar sein. Im Rahmen der experimentellen Arbeiten in Kap. 3 - 6 sind deshalb weite Parameterbereiche erfolgreich ausgelotet worden (Tabelle 3.3). Der Pfropfenströmungsmikroreaktor ist demnach für die gängigsten Reaktionsmedien, Katalysatoren und Reaktionszeiten geeignet.

Tabelle 3.3: Betriebsspektrum des Suspensionspfropfenströmungs-Mikroreaktors

Betriebsparameter		Spektrum	Randbedingung	
Fluide	Stoffklasse	-	org./aq, org./IL ⁶⁶	stabile Pfropfenströmung
Katalysatorpartikel	Durchmesser	x_p [μm]	0,5 – (160)	$d_{\text{Kap}}/x_p \geq 100$
	Dichte	ρ_p [$\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$]	1139,2 – (3920)	Rührenergieeintrag in Suspensionsdosierung
	Phasenverhalten	-	suspendiert in disperser / kontinuierlicher Phase	Grenzflächenaktive Partikel eingeschränkt
Kapillaren	Beladung	w_{Kat} [Gew.-%]	0,5 - 36	Rührenergieeintrag in Suspensionsdosierung
Kapillaren	Durchmesser	d_{Kap} [mm]	0,75 – 3,175	$d_{\text{Kap}}/x_p \geq 100$
	Material	-	FEP, PMMA, PTFE, Stahl, Glas	Wahl disperser, kontinuierlicher Phase
Zeitskalen	Betriebszeit	t_{Betrieb} [s]	z.B. 100 min ($\dot{V}_{\text{Susp}} = 1 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$)	\dot{V}_{Susp} , Vorlagevolumen
	Verweilzeit	τ [s]	0,8 - 500 s (2100 s)	max. Druckverlust (Pumpen)

Werte in Klammern: Grenzen experimentell validierten Betriebsbereiches, größere Werte möglich

Die Einsetzbarkeit unterschiedlicher Fluide wird durch die Stabilität der Pfropfenströmung bestimmt. Neben organisch/wässrigen Systemen sind auch Pfropfenströmungen organischer Phase und ionischer Flüssigkeiten möglich⁶⁶.

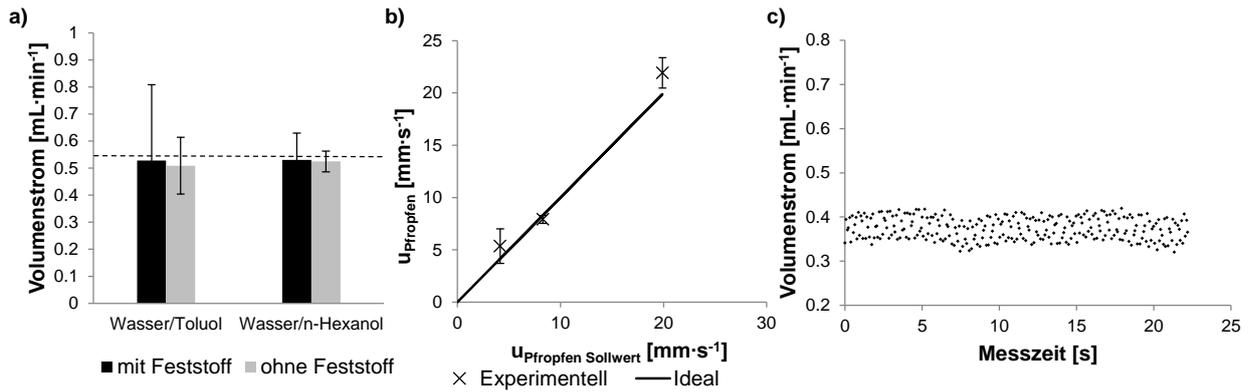
Unterschiedliche Partikelklassen können speziell beim Katalysatorscreening zum Einsatz kommen. Hierbei erscheint lediglich die maximale Partikelgröße x_p durch das Kriterium $d_{Kap}/x_p \geq 100$ eingeschränkt und die zulässige Partikeldichte ρ_p und -beladung w_{Kat} erst bei sehr hohen Werten durch die Leistung der Dosiereinrichtung limitiert. Gegenüber früheren Apparaten zur Suspensionsdosierung von Ufer¹⁶⁰ sind höhere Beladungen möglich und zudem weitestgehend vom Förderstrom entkoppelt. Beispielsweise sind für Al_2O_3 Mikropartikel (40 μm) jetzt Beladungen von $w_{Kat} = 5$ Gew.-% einsetzbar, während sie früher auf ≤ 2 Gew.-% bei $12 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ beschränkt waren. Im Vergleich zum Stand der Technik (Kap. 2.3.1) wird das Spektrum einsetzbarer Partikelgrößen, -dichten und -beladungen also deutlich vergrößert. Lediglich die exakte Dosierung grenzflächenaktiver Partikel stellt eine ungelöste Herausforderung dar. Die Betriebszeit bis zum Nachfüllen der vorgelegten Suspension und die realisierbare Verweilzeit sind für Laborstudien ausreichend. Für Anwendungen zur Feinchemikalienproduktion ist das eingangs abgesteckte Zeitfenster von 10 - 100 s (Kap. 2.4.4) sicher abgedeckt.

ii. Präzise Prozesskontrolle und Sensorik

Die präzise Kontrolle der Prozessbedingungen ist besonders bei kinetischen Studien oder selektivitätskritischen Reaktionen erforderlich. Prozessparameter, die den Reaktionsablauf beeinflussen und exakt kontrolliert werden müssen, sind die Pfropfengeschwindigkeit $u_{P\text{ropfen}}$ bzw. Verweilzeit τ , die Pfropfenlänge $l_{P\text{ropfen}}$, die Katalysatorbeladung w_{Kat} sowie die Temperatur T .

Die exakte Einstellung von Pfropfengeschwindigkeit und Verweilzeit wird durch spritzenpumpenspezifische Fluktuationen erschwert, hervorgerufen durch die Schrittmotoren¹⁶¹ sowie Druckschwankungen während der Pfropfenerzeugung⁷⁴.

Zusätzlich kann die Dosierung aus der Suspensionsvorlage durch kleine kompressible Gaspolster in der Suspensionskammer beeinträchtigt werden. Sie lassen sich beim Befüllen nicht vollständig vermeiden. Zur Kontrolle des Suspensionsvolumenstroms wird deshalb ein thermischer Durchflusssensor in die Zuleitung der Suspension zum T-Mischer eingebaut (SLI-1000, Sensirion). Der Durchflusssensor (Messbereich von $40 - 1000 \mu\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$ bei $\pm 5 \mu\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$ und einer Messfrequenz von 12,5 Hz) erfüllt mit einer geraden Messkapillare von 1,0 mm ID die Anforderungen zum verstopfungsfreien Design der Suspensionszuleitung. Das Messsignal in Abbildung 3.11 a) zeigt, dass der Sollvolumenstrom im Rahmen der Genauigkeit erreicht wird. Die Anwesenheit von Feststoff stört das thermische Messprinzip jedoch in der Art, dass das Signalrauschen stärker wird. Zusätzlich wird je nach Aufbau eine Schwebung des Suspensionsvolumenstroms, beispielsweise mit einer Frequenz von ca. 0,14 Hz beobachtet (Einhüllende in Abbildung 3.11 c)). Hierfür können Wechselwirkungen zwischen den gegendruckabhängigen Pumpenleistungen verantwortlich sein.



a) Suspensionsdosierung und Vergleich mit Sollwert $0,55 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ (aus Vorlage mit $1,0 \text{ mm}$ FEP-Auslass-Kapillare und angeschlossenem 3-Wege-T-Mischer und 40 cm FEP-Kapillare ($1,6 \text{ mm}$ ID), $u_{\text{Pfröpfen,Soll}} = 2,5 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$, $\Lambda = 0,37$ [-] in Wasser/Toluol-Pfröpfenströmung mit DOWEX 50W X8 $80\text{-}90 \mu\text{m}$ Partikelsuspension, $w_{\text{E}} = 0,5 \text{ Gew.}\%$ oder Wasser/n-Hexanol-Pfröpfenströmung mit DOWEX 50W X8 $90\text{-}125 \mu\text{m}$ Partikelsuspension, $w_{\text{E}} = 0,5 \text{ Gew.}\%$)

b) Abweichung experimentell ermittelter Pfröpfengeschwindigkeit $u_{\text{Pfröpfen}}$ von Sollwert in partikelfreier Wasser/Toluol-Pfröpfenströmung $\Lambda = 0,50$ [-], ermittelt durch Auswertung von CCD-Kameraaufnahmen

c) SLI-1000-Durchflusssensorsignal (aus Vorlage mit $1,0 \text{ mm}$ FEP-Auslass-Kapillare und angeschlossenem 3-Wege-T-Mischer und 40 cm FEP-Kapillare ($1,6 \text{ mm}$ ID), $u_{\text{Pfröpfen,Soll}} = 0,8 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$, $\Lambda = 0,5$ [-] in Wasser/Toluol-Pfröpfenströmung

Abbildung 3.11: Präzision von Suspensionsvolumenstrom und Pfröpfengeschwindigkeit

Durchschnittlich ist der relative Fehler des Volumenstroms jedoch mit ca. 5% (basierend auf den Messungen in Abbildung 3.11 b)) gering. Entsprechend ist dann auch die hydrodynamische Verweilzeit auf $\pm 5\%$ genau einstellbar. Die Hypothese sehr gut definierter Verweilzeiten der dispersen Pfröpfen wird also bestätigt. Und für die Schwankung der Pfröpfenlänge $l_{\text{Pfröpfen}}$ wird bei der Messung in Abbildung 3.11 a) ein Fehler von 3 – 5% ermittelt (durch Auswertung optischer Aufnahmen der Pfröpfenströmung). In Summe sind Volumenstrom, Strömungsgeschwindigkeit, Verweilzeit und Pfröpfenlänge mit relativen Fehlern von $\pm 5\%$ also hinreichend präzise einstellbar.

Für reaktionskinetische Studien muss speziell der Katalysatorgehalt w_{Kat} in jedem einzelnen Pfröpfen gut einstellbar sein. Nach den Ausführungen in Kap. 3.1 übertrifft die Genauigkeit von 0,1 Gew.-% auch hier das bislang Bekannte und erscheint ausreichend, wie in Kapitel 6 demonstriert wird.

Letztlich wird die Reaktionsgeschwindigkeit noch durch die Temperatur gesteuert. Der exzellente Wärmetransport für Mikroreaktoren macht nahezu isotherme Untersuchungen möglich (Kap. 2.1.1) und eine einfache, flexible Lösung zur Temperierung der Pfröpfenströmungsstrecke ist mit einem gegenstromgeführten Heizwasser-Doppelmantel (Abbildung 3.12 b)) realisiert worden. Temperaturen von 20 - 80 °C sind damit auf 0,1 °C exakt einstellbar.

Neben den gut kontrollierten Reaktionsbedingungen sind gerade für kinetische Studien schneller Reaktionen auf 10 - 100 s-Skala exakt definierte Start- und Endpunkte sowie nichtinvasive Online-Sensoren erforderlich. Auch dieser Forderung wird die Pfröpfenströmung gerecht. Der Start der Kontaktierung bei der Pfröpfenerzeugung und das Ende bei der Phasentrennung sind zeitlich und räumlich exakt definiert.

Für rein pfropfeninterne Vorgänge ist der in Abbildung 3.12 a) dargestellte 3-Wege-T-Mischer konstruiert worden. Mit ihm ist auch der Start von pfropfeninternen Reaktionen durch das Zusammenführen zweier Zuläufe am Punkt der Pfropfenerzeugung exakt definiert. Die Dauer der Pfropfenerzeugung und Phasentrennung selbst ist mit ca. 0,1 s vernachlässigbar (vgl. Abbildung 3.6 und Abbildung 3.9).

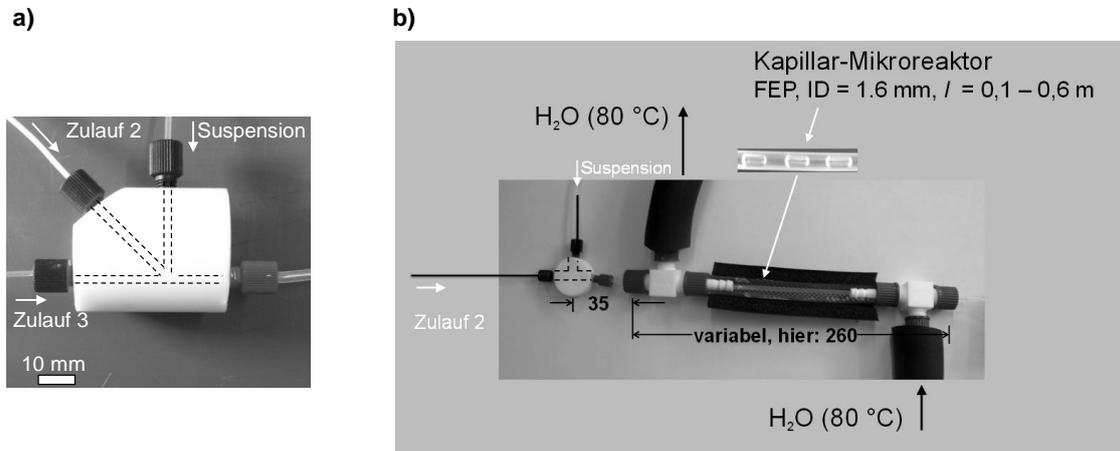


Abbildung 3.12: a) 3-Wege-T-Mischer (1,6 mm ID), b) Realisierung flexibler Doppelmantel-Temperaturerzeugung

Ein weiterer Vorteil ist das mittlerweile breite Spektrum an nichtinvasiven Sensoren zur Onlineanalytik (Übersichtsartikel ¹⁶²). Ein Beispiel ist die sogenannte $C^{4}D$ -Leitfähigkeitsmessung (nichtinvasive, kapazitiv-gekoppelt) an 1/16" AD FEP- oder PTFE-Kapillaren. Diese wird in Kapitel 5 näher beschrieben. Wie in Kap. 2.2.1 angedeutet, lassen sich einzelne Pfropfen damit tatsächlich als individuelle Reaktoren analysieren. Beispielsweise können bereits $66 \text{ Pfropfen} \cdot \text{min}^{-1}$ bei den moderaten Strömungsgeschwindigkeiten aus Abbildung 3.11 a) mit dem $C^{4}D$ -Sensor erfasst werden. Diese hohen Wiederholungsraten sind gerade für die *Flow chemistry* interessant.

iii. Reaktionstechnische Intensivierung

Hohe katalytische Aktivitäten im Reaktionsraum, d.h. hohe Katalysatorbeladungen, und hohe Durchsätze sind die wichtigsten Stellhebel zur Steigerung der Reaktorleistung.

Die maximale Katalysatorbeladung hängt wesentlich von der Suspensionsdosiereinrichtung ab (vgl. Seite 45). Für den Apparat aus Kap. 3.1 wird die Grenzbeladung w_{max} mit gut handhabbaren wässrigen Suspensionen von H-ZSM-5-Katalysatoren in einer Wasser/Toluol-Pfropfenströmung ($x_{\text{P}} = 0,5 - 20 \mu\text{m}$, $\rho_{\text{P}} = 2091,3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$, Suspensionszuleitung 1,0 mm FEP, 1,0 mm ID T-Mischer, 1,0 mm ID FEP-Kapillare) ermittelt. Dabei wurden der Feststoffgehalt in der Pfropfenströmung gemäß Anhang B durch Wägung ermittelt. Selbst bei sehr hoher Beladung von bis zu 74,7 Gew.-% (35,7 Vol.-%) wurde jedoch keine strömungsbedingte Grenze für w_{max} oder ein Zusetzen der Kanäle beobachtet.

Vielmehr wurde ab Einwaagen von ca. 20 Gew.-% eine zunehmende Diskrepanz zwischen dem effektiven Feststoffgehalt in den Pfropfen und der Einwaage gemessen. Ab Einwaagen von 50 Gew.-% stagnierte die effektive Beladung sogar bei ca. 36,2 Gew.-%. Durch Bestimmung der suspendierten Katalysatormenge in der Suspensionsvorlage von 44,6 statt 74,7 Gew.-% ließ sich dies auf eine ungenügende Suspendierung und einen Einlasseffekt an der Mikrokapillare zurückführen. Folglich scheint $w_{\text{max}} = 36,2 \text{ Gew.-%}$ ein sinnvoller Anhaltswert für die günstigstenfalls erreichbare Katalysatorbeladung zu sein. Der Pfropfenströmungsreaktor übertrifft also die üblichen Katalysatorbeladungen bei der

Suspensionskatalyse problemlos, bleibt aber hinter den bis zu 60 Vol.-% in Mikrofestbettreaktoren (Kap. 2.1.2) zurück.

Der zweite Stellhebel zur reaktionstechnischen Intensivierung, der maximale Durchsatz, hängt von der maximalen Pfropfengeschwindigkeit u_{Pfropfen} und dem Kapillardurchmesser d_{Kap} ab.

Tabelle 3.4: Stabilität der Wasser/*n*-Hexanol-Pfropfenströmung & Segregation von DOWEX 50W X8-Partikeln ($x_P = 90 - 125 \mu\text{m}$) bei Variation von u_{Pfropfen} in 1,6 mm FEP- & 3,175 mm PVC-Kapillare, $\Lambda = 0,5 [-]$

u_{Pfropfen} m·s ⁻¹	0,005	0,010	0,015	0,020	0,025	0,030	0,035	0,040	0,045	
d_{Kap} mm										
1,6	Stabilität	[Stabilität]							[Zirkulation]	
	Zirkulation	[Keine sichtbare Zirkulation]		[Schwache Zirkulation]			[Intensive Zirkulation]			
	Segregation									
3,175	Stabilität	[Stabilität]			[Zirkulation]					
	Zirkulation	[Keine sichtbare Zirkulation]		[Schwache Zirkulation]			[Intensive Zirkulation]			
	Segregation									
Legende	Stabilität		Zirkulation							
	Tropfen / Ringförmig / Parallel		Keine sichtbare Zirkulation							
	Unregelmäßig		Schwache Zirkulation							
	Regelmäßig		Intensive Zirkulation							

Wie in Kap. 2.2.1 beschrieben, existiert noch kein übergreifendes Kriterium für die Grenzen der Pfropfenströmungsstabilität. Die Literaturstudien belegen jedoch, dass die maximale Pfropfengeschwindigkeit mit dem zunehmendem Kapillardurchmesser sinkt. Für die Maximierung von Durchsatz (große Kapillaren) und Stofftransport (dünne Kapillaren mit großer Grenzfläche a und hoher Strömungsgeschwindigkeit) sollte es demnach einen optimalen Kapillardurchmesser geben. Für die Suspensionskatalyse muss die Strömungsgeschwindigkeit zudem noch ausreichend hoch sein, um eine gute Suspendierung der Partikel für einen intensiven Fl./fe.-Stofftransport zu gewährleisten.

Für die Suspensionskatalyse in der Pfropfenströmung sind also insbesondere zwei Kriterien relevant, die Strömungsstabilität mit regelmäßiger Pfropfenstruktur sowie die Partikelsuspendierung. Mit CCD-Kameraaufnahmen einer Wasser/*n*-Hexanol-Pfropfenströmung sind diese Parameter unter Variation der Pfropfengeschwindigkeit u_{Pfropfen} experimentell untersucht worden. Neben 1,6 mm ID FEP-Kapillaren wurden auch 3,175 mm PVC-Kapillaren eingesetzt. Nach Wissen des Autors ist dies der größte bislang experimentell belegte Kapillardurchmesser, in dem die Fl./fl.-Pfropfenströmung stabil ist. Allerdings ist der Geschwindigkeitsbereich mit $u_{\text{Pfropfen,max}} = 2 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$ gering. Sogar der Schwerkrafteinfluss ist an der durchhängenden Pfropfenkontur zu erkennen. Obwohl der Durchsatz gegenüber der FEP-Kapillare von 1,6 mm ID mit $u_{\text{Pfropfen,max}} = 4 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$ zwar ca. doppelt so groß ist, gibt es

ein anderes Kriterium zum Ausschluss der 3,175 mm Kapillare. Wie in Tabelle 3.4 dargestellt, gibt es keinen Bereich, in dem die interne Zirkulation bei der schwächeren Wandscherung ausreichend ist, um die Segregation der Mikropartikel zu verhindern, und die Pfropfenströmung gleichzeitig regelmäßig ist. In der 1,6 mm FEP-Kapillare existiert aber ein anwendbarer Geschwindigkeitsbereich von 2,5 und 4,0 cm·s⁻¹. Danach wird die Strömung unregelmäßig (dies ist auch die Grenze, die zuvor durch die *OpenFOAM*-Strömungssimulation vorhergesagt wurde, Kap. 3.3). Ein Einfluss der Partikel auf die Strömungsstabilität (Zwei-Wege-Kopplung) wurde jedoch selbst bei Suspensionen von ca. 10 Gew.-% nicht beobachtet.

Das Fenster der geeigneten Strömungsbedingungen ist in diesem Fall sehr klein. Deswegen wird das Wechselspiel von Fluidodynamik und Partikelverhalten im nächsten Kapitel tiefergehend aufgeklärt. Nur so können optimale Betriebszustände für beliebige Fluide, Katalysatoren und Reaktionen identifiziert werden.

Aus den Ergebnissen der apparativen Entwicklung und Prozessgestaltung ist festzuhalten, dass

- Katalysatorpartikel durch Vorlage einer Suspension dosiert werden müssen und dafür eine tragfähige apparative Lösung zur Verfügung steht (Kap. 3.1),
- die Vorbehalte gegenüber Partikeln in Mikrokanälen und die Verstopfungsproblematik mit Heuristiken zur Mikrokanalgeometrie überwindbar sind (Kap. 3.2),
- die Pfropfenerzeugung und –stabilität mit CFD-Simulationen abgebildet werden kann (Kap. 3.3),
- die Kapillardruck- und Benetzungs-Phasentrennung auch auf Suspension übertragbar ist und mit Hilfe von CFD-Simulationen weiter optimiert werden kann (Kap. 3.4),
- sich die Suspensionspfropfenströmung sehr vielseitig für präzise kinetische Studien und intensiverte Reaktionsführung einsetzen lässt (Kap. 3.5).

4. Charakterisierung der Fluid- & Partikeldynamik

Die SPS wird aus fluiddynamischer Sicht durch das Zusammenspiel von Fluid- und Partikelbewegung bestimmt. Beide Phänomene werden zunächst messbar gemacht und schließlich durch theoretische und experimentelle Bewertung der fluiddynamischen Kräfte zusammengeführt, um mit dem tieferen Verständnis zum Partikelverhalten letztlich eine fluiddynamische Stofftransportoptimierung zu ermöglichen.

4.1. Aufklärung der internen Wirbelmuster

Ohne Kenntnis der Zirkulationsströmungsmuster im kontinuierlichen oder dispersen Segment lässt sich das Partikelverhalten nicht erklären. Nach Wissen des Autors sind bislang keine Untersuchungen in Kapillaren $\geq 1,0$ mm durchgeführt worden. Im Folgenden wird somit ein neuer Parameterbereich erschlossen und der Einfluss von Pfropfengeschwindigkeit u_{Pfropfen} , Fluideigenschaften (Paraffinöl, Toluol, *n*-Hexanol, Ethylacetat) und Kapillardurchmesser d_{Kap} (1,0 und 1,6 mm ID) untersucht.

4.1.1. Experimenteller Aufbau zur Fluoreszenzmikroskopie

Die Untersuchungen von Fluid- und Partikeldynamik erfolgten mit Hilfe fluoreszenzmikroskopischer Partikelverfolgung. Dazu wurde der dargestellte Versuchsaufbau wie folgt zusammengestellt:

Zur Dosierung der Fluide 1 und 2 wurde ein Spritzenpumpenpaar (*neMESYS Starter*TM, *neMESYS Double*TM, *cetoni*) mit 1,0 mm ID FEP-Kapillar-Zuleitungen verwendet. Die wässrige oder organische Suspension fluoreszenzmarkierter Mikropartikel mit der Beladung w_{Kat} wurde in einer dritten, vertikal ausgerichteten Spritze magnetisch gerührt (zur vertikalen Ausrichtung der Suspensionszuleitung vgl. Kap. 3.2; Suspensionsmedium identisch zu Fluid 1). Während die Fluide 1 und 2 aus den Spritzenpumpen zur Einstellung stationärer Strömungsbedingungen kontinuierlich gefördert wurden, wurde die Partikelsuspension manuell, puls förmig (Pulszeit 1 s) aufgegeben. So wurde der Verbrauch kommerzieller Mikrofluoreszenzpartikel reduziert. Während des Pulses wurde die vertikal eingespritzte Suspension von der Suspensionspritze dem oberen T-Mischer (1,0 mm ID, Teflon⁴⁵)

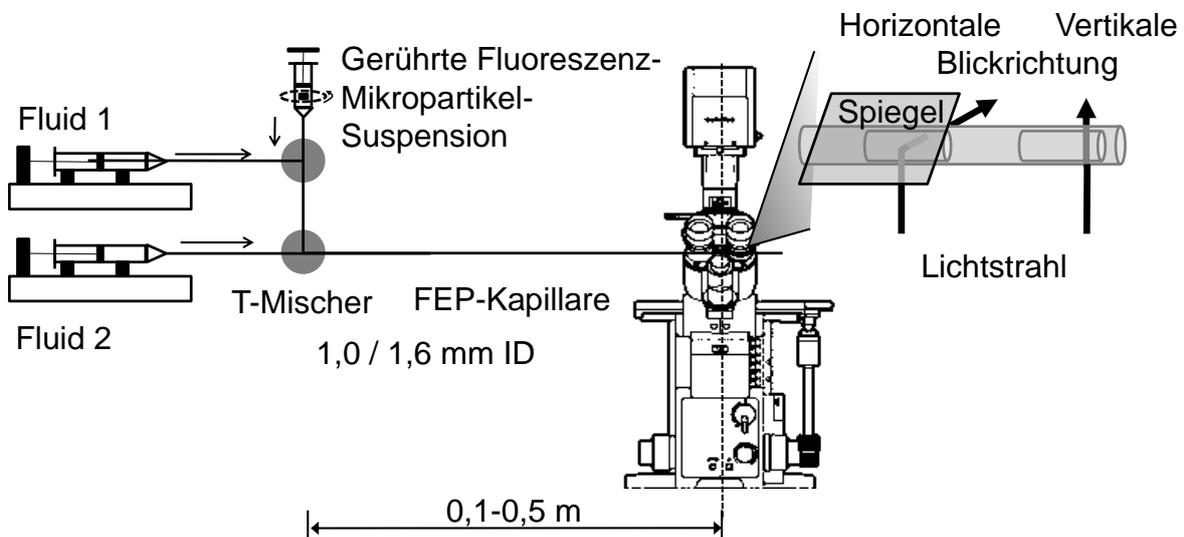


Abbildung 4.1: Experimenteller Aufbau für die fluoreszenzmikroskopische Auflösung interner Wirbelmuster, lokaler Partikelverteilungen und Kräfte auf Einzelpartikel

zugeführt und bis zum 2. T-Mischer (1,0 oder 1,6 mm ID, Teflon) mit der Suspension gefüllt (Länge ca. 10 cm). Durch die anschließend wieder anlaufende Förderung von Fluid 1 wurde die Suspension zur Pfropfenerzeugung geführt. Der Erzeugungsvorgang wurde nicht mehr durch die stoßförmige Strömungsstörung beeinträchtigt. Bei regulärer Pfropfenerzeugung wurden gleiche Durchmesser von 1,0 oder 1,6 mm im T-Mischer und der angeschlossenen optisch klaren horizontalen FEP-Kapillare von 0,1 - 0,5 m Länge verwendet. Nur zur gezielten Erzeugung kurzer Pfropfen wurde ein 1,0 mm T-Mischer und 1,6 mm Kapillare kombiniert, um die Pfropfen beim Übergang zum größeren Strömungsquerschnitt zu stauchen.

Zur optischen Aufnahme der Fluoreszenzmikropartikelbewegung und -verteilung wurde eine CCD-Mikroskopkamera (*Andor TechnologyTM Luca*, 658x496 Pixel, 36 Hz), angeschlossen an ein Epifluoreszenzmikroskop *OLYMPUS[®] IX-71* mit Quecksilberdampfampe *IX2 RFAC*, Fluoreszenzfilter, 4x Vergrößerung, Olympus) verwendet. Da Letzteres eine vertikale Blickachse besitzt, wurde ein Spiegel verwendet, um eine horizontale Blickrichtung auf den Pfropfen einzustellen. Weiterhin wurde der Mikrokanal auf einer beweglichen Schiene montiert, sodass die manuelle Verschiebung gegen die Strömungsrichtung eine Verfolgung eines einzigen Pfropfens über 15 s ermöglichte. So konnten geschlossene Wirbelbahnen verfolgt werden. Allerdings waren das Verschieben der Schiene mit $-u_{\text{Pfropfen}}$ nur bei geringen Strömungsgeschwindigkeit manuell möglich und die Untersuchungen in Kap. 4.1 und 4.3 auf niedrige Strömungsgeschwindigkeiten beschränkt.

Das Messprogramm zur Auflösung der Wirbelstrukturen orientierte sich an den Strömungsbedingungen der nachfolgenden Untersuchungen. Eine Wasser/Paraffinöl-Pfropfenströmung in einer 1,0 mm großen Kapillare ist ein hervorragendes Fallbeispiel, weil in ihr alle beschriebenen Subwirbelformen beobachtet werden können (Kap. 2.2.2). An ihr wird der Einfluss von u_{Pfropfen} und d_{Kap} diskutiert.

Alle Untersuchungen wurden bei konstantem Phasenverhältnis $\Lambda_{\text{disp}} = 0,5 [-]$ und Raumtemperatur durchgeführt. Die Fluidzirkulation wird mit kommerziellen PIV-Mikropartikeln und einer Beladung von $w_{\text{Kat}} = 0,25$ Gew.-% visualisiert (*SiO₂ 10 μm fluorescent red* für die wässrige und *SiO₂ 10 μm fluorescent red TMS-modifiziert* für die organische Phase, Tabelle B.3). Die Stokes-Zahl St (Tabelle 2.3) beträgt unter der Annahme von $u_{F,\text{max}} = u_{\text{Pfropfen}}$ maximal $0,167 \cdot 10^{-3}$. Die Partikelbewegung spiegelt bei derart kleinen St -Zahlen die Fluidbewegung wider.

Die Ergebnisse in Abbildung 4.2 und Abbildung 4.3 geben einen semiquantitativen Einblick in die Zirkulationsströmung. Der Pfeil zeigt die Strömungsgeschwindigkeit auf der Pfropfenmittelachse maßstäblich an und ist ein Maß für die Intensität der Hauptwirbelströmung. Zudem vermittelt die Verschiebung markierter Partikel einen Eindruck von der Strömungsgeschwindigkeit in den Subwirbeln. Die Form der Wirbel ist qualitativ dargestellt.

4.1.2. Resultate zum internen Wirbelmuster

Zusammenfassend werden folgende Charakteristika beobachtet und nachfolgend diskutiert:

- Subwirbel und Hauptwirbelzerfall treten bevorzugt bei geringen Viskositätsverhältnissen λ bzw. hohen Grenzflächenspannungen γ auf.
- Im kontinuierlichen Segment bildet sich ein einziger toroidaler Wirbel aus.
- Die Subwirbel besitzen eine geringere Intensität und werden bei erhöhter Strömungsgeschwindigkeit unterdrückt.
- Stoffsysteme mit geringer Grenzflächenspannung ermöglichen eine intensivere Zirkulation (z.B. Wasser/*n*-Hexanol) als solche mit hoher Grenzflächenspannung (z.B. Wasser/Toluol).

Die Wasser/Paraffinöl-Pfropfenströmung zeigt sehr anschaulich, dass die Vorstellung von einem einzigen toroidalen Wirbel im dispersen (wässrigen) Pfropfen unzureichend ist (Abbildung 4.2). Vielmehr bilden sich in einer 1,0 mm Kapillare bei $u_{\text{Pfropfen}} = 2,8 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ die von Hodges et al.⁶⁷ sowie Dittmar und Ehrhard⁷⁸ beschriebenen Kappenwirbel und der Hauptwirbelzerfall (Katzenaufströmung im Hauptwirbel)⁶⁸ aus. Zudem ist die Wirbelintensität unterschiedlich. Gerade bei Erhöhung der Strömungsgeschwindigkeit ist die Zirkulation im vorderen Hauptwirbelteil schneller.

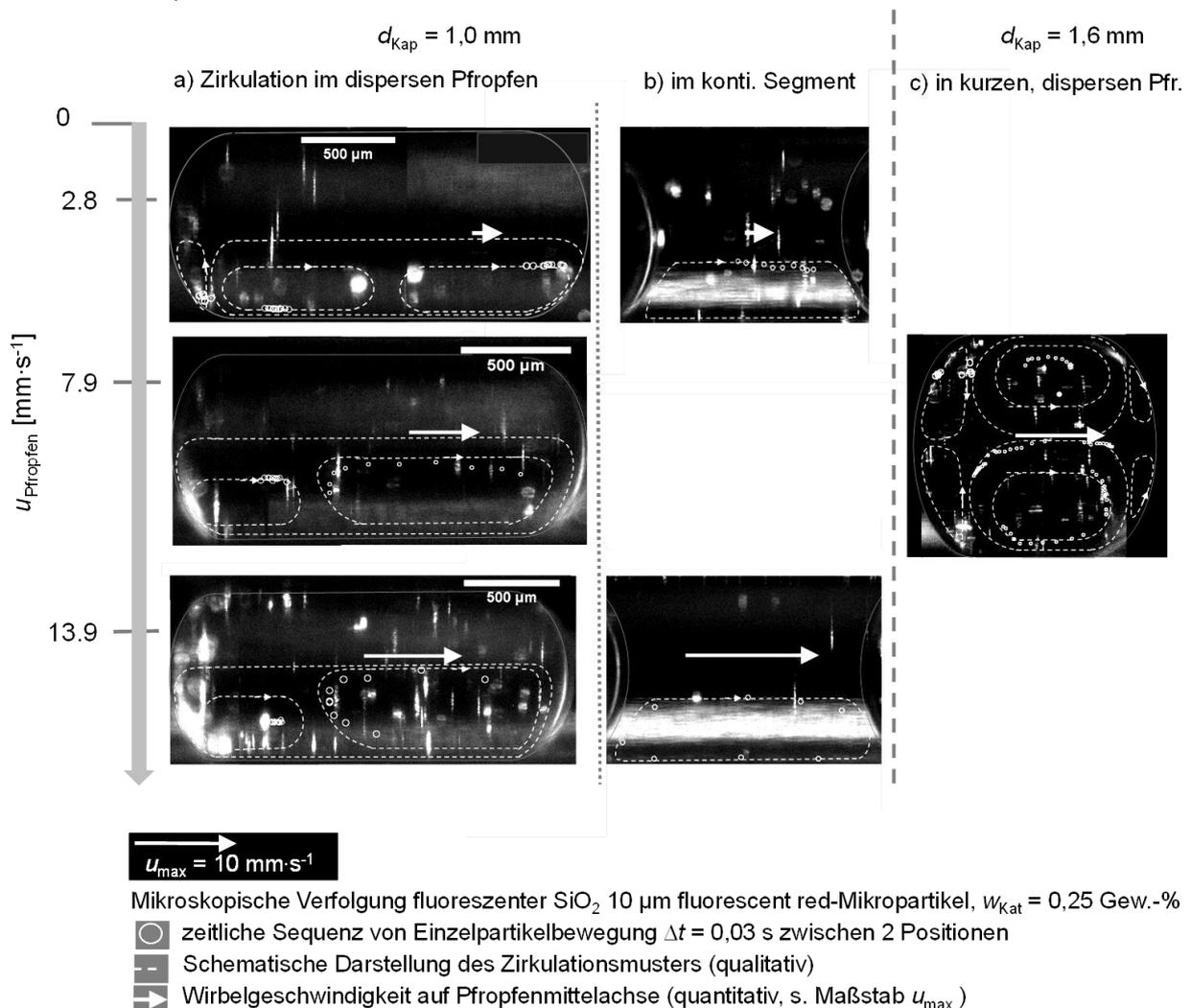


Abbildung 4.2: Semi-quantitative Darstellung der Zirkulationsmuster in einer Wasser/Paraffinöl-Pfropfenströmung in FEP-Kapillaren ($\Lambda = 0,5 [-]$)

Der hintere Hauptwirbel und der Kappenwirbel sind nur schwach ausgeprägt. Sie werden von dem größer und stärker werdenden Hauptwirbel unterdrückt. Die Ausdehnung des Hauptwirbels mit zunehmender Strömungsgeschwindigkeit ist in Übereinstimmung mit früheren Beobachtungen². Und wie in numerischen Arbeiten gezeigt⁷⁸, bildet sich im kontinuierlichen Segment tatsächlich ein einziger toroidaler Wirbel aus. Seine Intensität nimmt ebenfalls mit erhöhter Strömungsgeschwindigkeit zu.

Der Einfluss des Kapillardurchmessers d_{kap} ist hier mit der Vergleichsmessung in 1,6 mm Kapillaren wegen der geringeren Pfropfenlänge nur eingeschränkt zu beurteilen. Denn obwohl eine schwächere Wirbelausprägung durch den geringeren Einfluss der Wandreibung naheliegt, ist sie bei gleicher Strömungsgeschwindigkeit nahezu identisch.

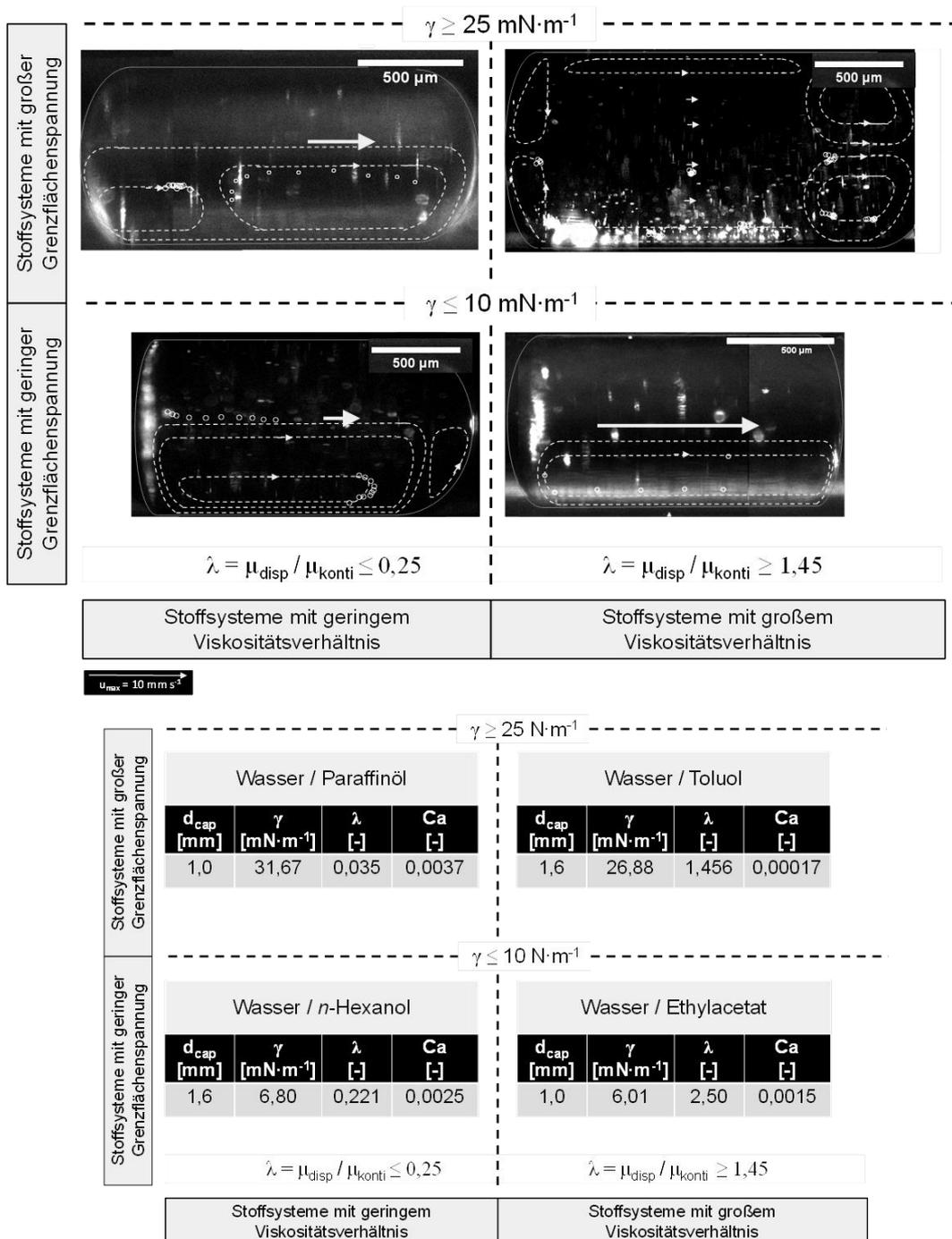


Abbildung 4.3: Einfluss der Fluideigenschaften und des Kapillardurchmessers auf die interne Zirkulation

Es wird vermutet, dass die kürzere Pfropfenlänge den Hauptwirbelzerfall unterdrückt und so eine intensivere Zirkulation induziert (Kap. 2.2.2, Abbildung 4.2). Viel stärker als u_{Pfropfen} und d_{Kap} steuern aber die physikalischen Eigenschaften der Fluide das Strömungsbild. Die Wasser/Paraffinöl-Pfropfenströmung ist durch eine geringe relative Viskosität der dispersen Phase $\lambda = 0,035$ und eine große Grenzflächenspannung γ gekennzeichnet (Abbildung 4.3). Nachdem die Vielzahl von Literaturquellen zur pfropfeninternen Strömung verglichen wurde (Kap. 2.2.2), erschienen diese beiden Kenngrößen für das Zirkulationsmuster maßgeblich. Der experimentelle Nachweis in Abbildung 4.3 demonstriert, dass hohe Grenzflächenspannungen ($\gamma \geq 25 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$) den Hauptwirbelzerfall unterstützen. Dies ist in Einklang mit der Erklärung von Kurup und Basu⁶⁸, die dieses Phänomen auf hohe Kapillardrücke ($\sim \gamma$) zurückführen. Bei geringer Grenzflächenspannung ($\gamma \leq 10 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$) dominiert hingegen ein einziger Hauptwirbel. Die Stoffsysteme Wasser/*n*-Hexanol und Wasser/Ethylacetat kennzeichnen sich gegenüber Wasser/Paraffinöl und Wasser/Toluol durch eine deutlich intensivere Zirkulation. Die zweite Einflussgröße, das Viskositätsverhältnis λ , bestimmt hingegen die Ausbildung der Kappenwirbel. In Übereinstimmung mit den theoretischen Arbeiten von Hodges et al.⁶⁷ sind sie bei geringen Werten ($\lambda \leq 0,25$) stark ausgeprägt und bei hohen Werten unterdrückt ($\lambda \geq 1,45$).

Die Auflistung der Kapillarzahlen Ca (Abbildung 4.3) legt zudem nahe, dass hohe Kapillarzahlen Ca Voraussetzung für eine intensive Wirbelströmung sind. Zusammen mit der vorherigen Untersuchung scheinen also insbesondere geringe Grenzflächenspannungen und hohe Geschwindigkeiten zweckmäßig.

Darauf wird in den nachfolgenden Untersuchungen zurückgegriffen. Wasser/Toluol-Strömungen werden als System mit verschwindend geringer Zirkulation und Wasser/*n*-Hexanol als eines mit sehr ausgeprägter Wirbelbewegung verwendet.

4.2. Charakterisierung der lokalen Partikelverteilung

Mit dem Verständnis über das Wirbelmuster lässt sich das Partikelverhalten gegenüber früheren Arbeiten^{2, 9, 30} besser verstehen. Bislang wurde die Partikelverteilung nur qualitativ optisch bewertet, z.B. als „vollständig segregiert“, „partiell suspendiert“ oder „homogen suspendiert“⁹. „Segregiert“ bezeichnet hier die Akkumulation von Partikeln im Pfropfenheck. Hier wurde jedoch die lokale Verteilung in den einzelnen Wirbelzonen untersucht und die Segregation erstmalig quantifiziert. Mit der Variation der Strömungs- und Partikelparameter (Wirbelmuster, u_{Pfropfen} , x_P , ρ_P) sowie der Kapillarstrecke l_{Kap} konnten zudem die Prinzipien des Partikelverhaltens geklärt werden (Kap. 4.2.2).

4.2.1. Experimentelle Durchführung & semiquantitative Beschreibung

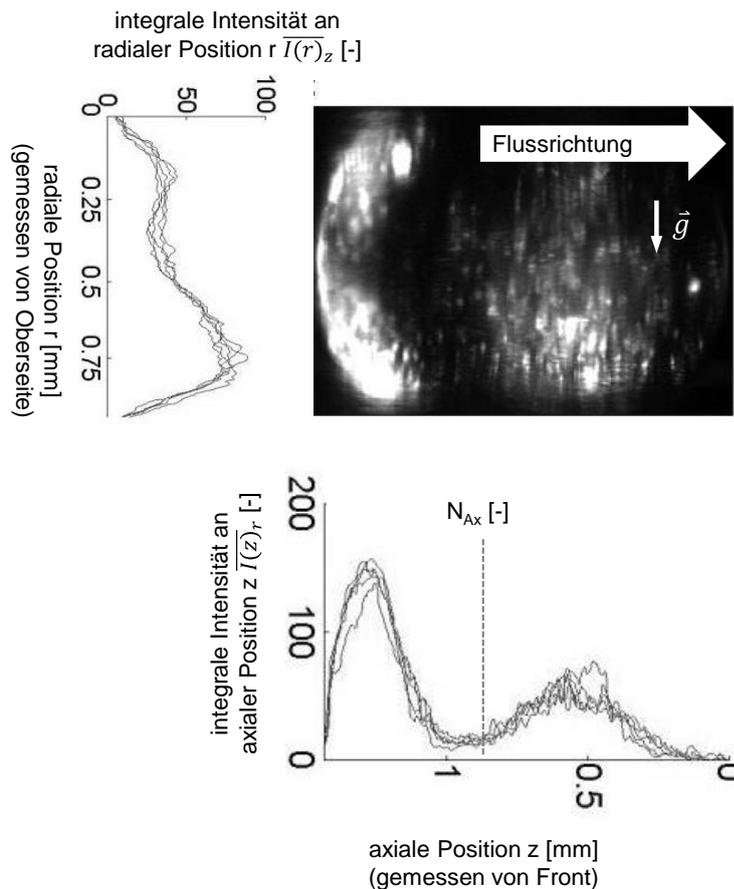
Um die lokale Verteilung von Mikropartikeln im dispersen Pfropfen zu quantifizieren, müssen (erstens) die kleinen Partikel kontrastreich optisch fassbar gemacht werden und (zweitens) numerische Informationen aus dem Bildmaterial extrahiert und in einer anschaulichen Kennzahl wiedergegeben werden.

Zur optischen Erfassung bietet sich die Fluoreszenzmikroskopie an. Dabei werden typische Katalysatorträgermaterialien wie SiO_2 und Al_2O_3 eingesetzt, von denen nur SiO_2 -Mikropartikel kommerziell mit Fluoreszenzmarkierung erhältlich sind (Tabelle B.3). Deshalb

musste eine Prozedur zur Fluoreszenzmarkierung von Al_2O_3 -Mikropartikeln gefunden werden. Die theoretischen und experimentellen Analysen von Fluoreszenzfarbstoff- und Partikeloberflächeneigenschaften (hydrophobes Farbstoff-Zwitterion und positives Partikel-Oberflächenpotenzial, Tabelle B.3) lieferten schließlich eine Route zur Rhodamin B-Oberflächenmarkierung von Al_2O_3 -Mikropartikeln. Diese war für die nachfolgenden Untersuchungen ausreichend homogen und beständig (Details sind in Anhang B beschrieben).

Die Untersuchungen zur lokalen Verteilung der fluoreszierenden Mikropartikel im dispersen Pfropfen wurden mit dem Versuchsstand aus Kap. 4.1.1 durchgeführt.

Dazu wurde die stationäre Pfropfenströmung stoßweise mit einer wässrigen Fluoreszenzpartikelsuspension geimpft und eine Serie von 100 Bildern mit 36 Hz an einem bestimmten Abstand l_{Kap} vom T-Mischer in horizontaler oder vertikaler Blickrichtung aufgenommen. Die Kapillare wurde dabei nicht bewegt. Nach der stoßförmigen Aufgabe sank die integrale Partikelkonzentration zwar exponentiell ab. Zur Auswertung wurden jedoch stets die ersten fünf partikelbeladenen Pfropfen herangezogen. Bei denen zeigt die Überlagerung der Fluoreszenzintensitätsprofile noch keinen Abfall der Partikelkonzentration (Abbildung 4.4).



Lokale Verteilung von SiO_2 fluorescend red im wässrigen Pfropfen (5 individuelle Pfropfen, Wasser/Paraffinöl-Pfropfenströmung 1,0 mm FEP, $u_{\text{Pfropfen}} = 10,6 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$, $\Lambda = 0,5$ [-], $l_{\text{Kap}} = 0,2 \text{ m}$, $w_{\text{Kat}} = 0,5 \text{ Gew.-%}$)

Abbildung 4.4: Semiquantitative Bestimmung lokaler Partikelverteilung

Zur quantitativen Darstellung der Partikelsegregation wurden die Bilder der ersten fünf Pfropfen aus der Bildserie extrahiert (Beispiel in Abbildung 4.4, Fluoreszenzmikropartikel erscheinen hell) und mit Hilfe eines numerischen Bildauswertungscode, der im Rahmen einer betreuten Bachelorarbeit¹⁶³ in *MATLAB*[®] *R2006a* implementiert wurde, analysiert: Die Fluoreszenzintensität jedes Pixels wurde als Graustufenwert ausgelesen, die Hintergrundintensität (Basislinie) subtrahiert und die Werte zeilen- bzw. spaltenweise integriert. Die resultierenden axialen und radialen Intensitätsprofile aufeinanderfolgender Pfropfen ließen sich außerordentlich gut überlagern (Abbildung 4.4, fünf Intensitätsprofile aufeinanderfolgender Pfropfen). Die radiale Verteilung verifiziert den Einfluss von Schwerkraft. Die axiale Verteilung offenbart zwei markante Partikelzonen, den Heck- und den Hauptwirbel.

Zur quantitativen Beschreibung der Partikelsegregation wurde die axiale Verteilung bzw. Intensitätsschwerpunktskoordinate N_{Ax} definiert, die den Abstand des Schwerpunkts von der Pfropfenfront relativ zu seiner Länge l_{Pfropfen} angibt (angelehnt an¹⁶⁴):

$$N_{Ax} = \frac{\int_0^{l_{\text{Pfropfen}}} \overline{I(z)}_r z dz}{\int_0^{l_{\text{Pfropfen}}} \overline{I(z)}_r dz} \quad (4.1)$$

Bei $N_{Ax} = 0,5$ [-] sind die Partikel demnach symmetrisch, homogen suspendiert, und der Schwerpunkt liegt in der Mitte des Pfropfens. Bei $N_{Ax} > 0,5$ [-] ist der Schwerpunkt in die hintere Pfropfenhälfte verschoben. Somit kann die Partikelsegregation mit Blick auf die axiale Verteilung erstmals quantifiziert werden. Die dimensionslose Kennzahl N_{Ax} ist jedoch kein streng quantitatives Maß für die Partikelkonzentration, da die Fluoreszenzintensität bzw. der Graustufenwert zusätzlich durch die Fluoreszenzmarkierung (rel. Standardabweichung 6,19%) und der Partikellage relativ zur Fokusebene beeinflusst wird.

Im Rahmen des Versuchsprogramms wird zunächst die zeitliche bzw. örtliche Ausbildung der lokalen SiO_2 (10 μm) oder Al_2O_3 (15, 40 μm)-Partikelverteilung mit $l_{\text{Kap}} = 0,05 - 0,5$ m bei Variation der Strömungsgeschwindigkeit $u_{\text{Pfropfen}} = 21,2 - 63,7$ $\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$ und horizontaler Blickrichtung verfolgt. Bei der Wasser/Paraffinöl-Pfropfenströmung in 1,0 mm FEP-Kapillaren beträgt $w_{\text{Kat}} = 1$ Gew.-% und $\Lambda = 0,5$ [-]. Zum Vergleich unterschiedlicher Wirbelmuster wurde die Messung mit SiO_2 10 μm , $u_{\text{Pfropfen}} = 42,4$ $\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$ auch in einer Wasser/*n*-Hexanol-Strömung (vertikale Blickrichtung) durchgeführt. Eine zweite Versuchsreihe diente insbesondere der methodischen Validierung und zur Aufklärung der Partikel-Partikel-Wechselwirkung. Hierbei wurden Al_2O_3 (15 μm)-Suspensionen ($w_{\text{Kat}} = 0,5$ oder 2,5 Gew.-%) bei fixer Position $l_{\text{Kap}} = 0,2$ m, aber variiertes $u_{\text{Pfropfen}} = 4,2 - 63,8$ $\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$ in horizontaler und vertikaler Blickrichtung untersucht.

Über die fluoreszenzmikroskopischen Versuche hinaus wurde die lokale Verteilung von Partikeln geringer Dichte (DOWEX 50W X8, $\rho_p = 1139,3$ $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$) in Wasser/Toluol- oder Wasser/*n*-Hexanol-Pfropfenströmungen während der Fl./fe.-Stofftransportmessungen durch konventionelle fotografische CCD-Kamera-Aufnahmen (Canon PowerShot A640, Canon) analysiert (exp. Details in Kap. 5.1.3).

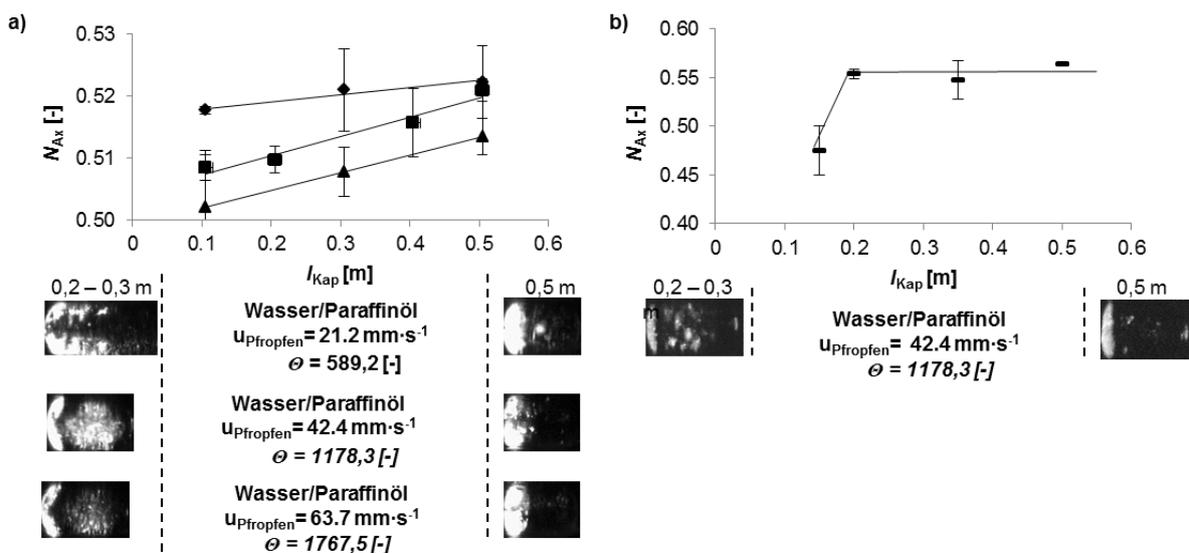
4.2.2. Resultate & Diskussion der pfpfeninternen Partikelverteilung

Die bisher von Kurup und Basu³⁰ sowie Olivon und Sarrazin⁹ beschriebenen Erklärungsansätze zur Partikelsegregation beschränken sich auf Schwerkräfteeffekte. Ist das Verhältnis von Reibung zu Schwerkraft an der hinteren Umlenkung des Hauptwirbels zu gering, werden die Partikel nicht mehr angehoben, um ihm in den vorderen Pfpfenbereich zurück zu folgen. Ausgedrückt mit dem Shields-Parameter θ ergeben sich für dieses Verhältnis Grenzwerte von $\theta < 10$ [-] für vollständige Segregation und $\theta > 28 - 42$ [-] für homogene Suspendierung (Kap. 2.3.2).

Offen bleibt in diesen Untersuchungen aber die beobachtete Segregation bei vernachlässigbarer Schwerkraft (Abbildung 2.7), Partikel-Partikel-Wechselwirkungen und der Einlaufvorgang. Bislang scheinen eine homogene Partikelsuspension und ein intensiver Fl./fe.-Stofftransport einfach durch ausreichend hohe Flussraten einstellbar. Die Überprüfung dieser Folgerung lässt jedoch einen anderen Schluss zu:

SiO₂-Mikropartikel von 10 µm Durchmesser und einer Dichte von $\rho_P = 2320 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ können als kleine leichte Partikel aufgefasst werden. Bei $u_{\text{Pfpfen}} = 21,2 - 63,7 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ ist wegen $\theta = 598 - 1767$ [-] kein Schwerkräfteeinfluss zu erwarten. Dennoch segregieren die Partikel auf einer Strecke von $l_{\text{Kap}} = 0,5 \text{ m}$ vollständig (Abbildung 4.5). Auf den ersten Blick ergeben sich zwei Folgerungen: Erstens stellt sich die Partikelverteilung bei hohen Geschwindigkeiten nicht sofort ein und zweitens zeigen die Partikel trotz Stokes-Zahlen $St < 1\cdot 10^{-3}$ kein ideales Folgeverhalten.

Bei genauerem Blick auf N_{Ax} (Abbildung 4.5 a)) liegt die anfänglich bereits starke Segregation bei der geringsten Strömungsgeschwindigkeit am Hauptwirbelzerfall. Die Partikel werden in dem langsamen Subwirbel eingefangen. Bei hohen Geschwindigkeiten sind Schwerkräfts- und Subwirbeleffekte hingegen nicht vorhanden und die Segregation ist zunächst gering. Sie steigt aber innerhalb eines Strömungsweges von ca. 0,5 m schnell an. Die Partikel liegen nach 0,5 m vollständig im Pfpfenheck vor.



a) Segregation bei drei unterschiedlichen u_{Pfpfen} in Wasser/Paraffinölströmung ($\Lambda = 0,5$ [-], $w_{\text{Kat}} = 1$ Gew.-%); b) Segregation in Wasser/n-Hexanolströmung ($\Lambda = 0,5$ [-], $w_{\text{Kat}} = 1$ Gew.-%) experimentelle Durchführung im Rahmen betreuter studentischer Arbeit von J. Nietfeld¹⁶⁵

Abbildung 4.5: Axiale Segregation N_{Ax} von SiO₂ (10 µm) als Funktion von Kapillarlänge l_{Kap}

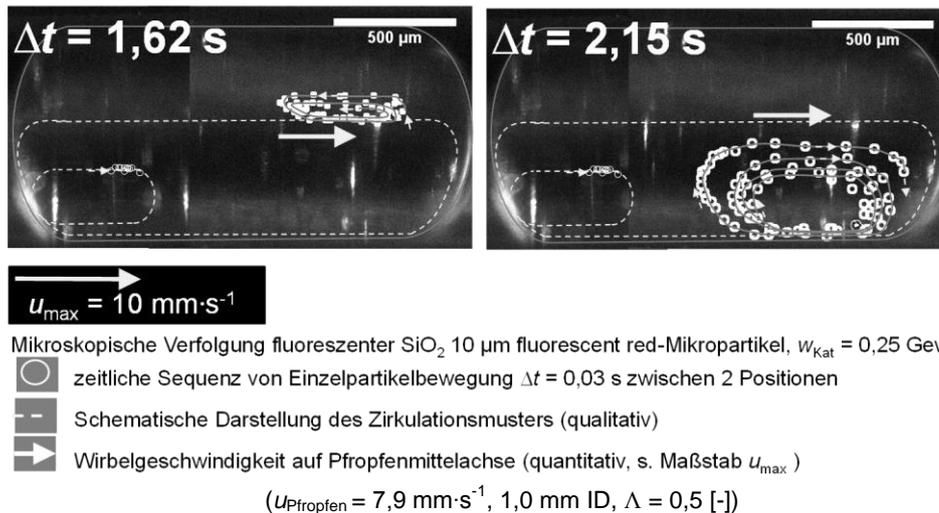


Abbildung 4.6 Transiente Partikelbewegung in einer Wasser/Paraffinöl-Strömung

Für dieses Phänomen muss ein bislang unbekannter, zweiter Segregationseffekt verantwortlich sein, der erst bei hoher Strömungsgeschwindigkeit bzw. intensiver Zirkulation auftritt. Letzteres zeigt die schnellere Segregation in der Wasser/*n*-Hexanol-Pfcropfenströmung (Abbildung 4.5 b)). Das bedeutet jedoch, dass eine homogene Partikelsuspension nicht allein durch eine intensive Zirkulation möglich ist.

Dies wirft die Frage nach der physikalischen Ursache auf. Vor der kräftemäßigen Bewertung in Kap. 4.3 lässt sich bereits vermuten, dass Trägheits- oder Saffman-Kraft-Effekte eine Rolle spielen, da sie bereits an anderer Stelle für unerwartetes nichtideales Folgeverhalten verantwortlich sind¹⁶⁶. Anschaulich erklärt, könnten die Partikel bei hohen Geschwindigkeiten spiralförmig aus dem schnellen Hauptwirbel heraus in den Heckwirbel transportiert werden. Von diesem langsamen Wirbel bewegen sie sich aber nicht zurück. Im Rahmen des Versuchsprogramms in Kap. 4.1 wurden diese transienten Trajektorien wie in Abbildung 4.6 beobachtet. Ein Einzelpartikel kann beispielsweise in die untere Pfcropfenhälfte transportiert werden, wenn die Reibungskraft nicht senkrecht zum Schwerfeld wirkt. Sie können aber auch aus dem unteren Hauptwirbel auf äußere Wirbelbahnen gedrängt und schließlich herausgeschleudert werden. Mit dieser Beobachtung ist auch verständlich, warum die Partikel nicht instantan, sondern erst auf Strömungswegen l_{Kap} von bis zu 0,5 m segregieren und sie die Wirbelmuster auf kurzen Strecken trotzdem richtig wiedergeben (die Ergebnisse aus Kap. 4.1 sind also weiterhin gültig).

Um die Wechselwirkung beider Segregationseffekte gezielt zu optimieren, wurden Schwer- und Zentrifugal-/Saffman-Kraft-Effekte und das Wechselspiel mit Partikelgröße und -dichte näher betrachtet. Die Segregation von Al_2O_3 Rhodamin B-markierten Partikeln von 15 oder 40 μm wurde bei $u_{\text{Pfcropfen}} = 42,4$ und $63,7 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ als Funktion von l_{Kap} und unter breiter Variation der Geschwindigkeit für die 15 μm -Partikel bei fester Position $l_{\text{Kap}} = 0,2$ m untersucht (Abbildung 4.7). Die Partikel können im Vergleich zu den SiO_2 -Mikropartikeln als relativ „groß und schwer“ aufgefasst werden.

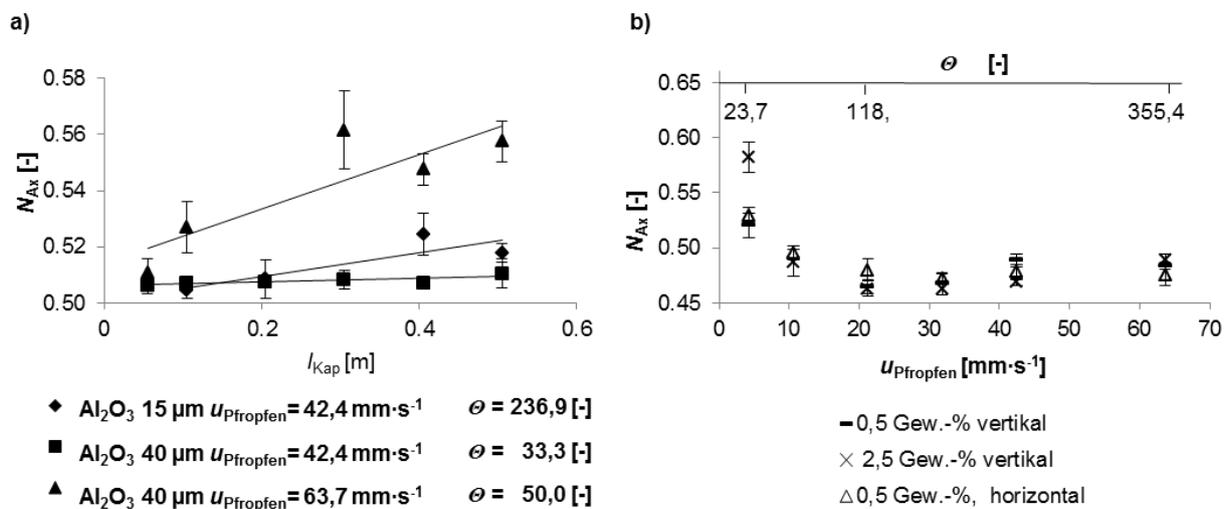
Bei den Geschwindigkeiten in Abbildung 4.7 a) bildet sich ein dominanter Hauptwirbel aus, in dem die Partikel zunächst mit geringer Segregation gut suspendiert sind. Bei $\theta > 33$ [-] sollte die Schwerkraft auch keine Segregation verursachen. Trotzdem wird dies bei $u_{\text{Pfcropfen}} = 42,4 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ für die 15 μm großen Partikel bzw. $u_{\text{Pfcropfen}} = 63,7 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ (40 μm) wie

zuvor beobachtet. Allerdings stellt sich die Segregation bei 15 μm -Partikeln und dieser Geschwindigkeit langsam ein. Bei den 40 μm großen Partikeln und $u_{\text{Pfröpfen}} = 42,4 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ sind die Partikel sogar stabil suspendiert. Der neue Segregationseffekt scheint also durch zunehmende Partikelmasse abgeschwächt zu werden. In Kap. 4.3 wird gezeigt, dass die zunehmende Relativgeschwindigkeit und die geringere Partikel-Umfangsgeschwindigkeit $u_{\text{P},\varphi}$ für eine schwächere Ablenkung aus dem Wirbel verantwortlich sind. Zunehmende Partikelmasse führt gleichermaßen zur Verschiebung der Grenzwerte für die Überwindung von Schwerkraftsegregation und dem Einsetzen des neuen Effektes.

Ob sich auch für die 15 μm großen Partikel ein stabiler Zwischenbereich finden lässt, zeigt die Untersuchung über einen weiten Geschwindigkeitsbereich (Abbildung 4.7 b)). Tatsächlich scheint der Schwerkrafteffekt bei $\theta < 25$ [-] aktiv. Bei höherer Geschwindigkeit sinkt N_{Ax} und steigt erst bei $\theta > 200$ [-] wieder an. Ob hier der zweite Effekt einsetzt oder der Anstieg durch die Ausdehnung des Hauptwirbels verursacht wird, lässt sich jedoch nicht klar auflösen.

Die Messwerte liefern aber auch eine zusätzliche Erkenntnis. Die axiale Segregation N_{Ax} ist bei 0,5 - 2,5 Gew.-% unabhängig von der Partikelbeladung. Die zunehmende Partikel-Fluid oder Partikel-Partikel-Wechselwirkung (Vier-Wege-Kopplung) beeinflusst die lokale Verteilung also nicht. Methodisch interessant, belegt die gute Übereinstimmung von horizontaler und vertikaler Aufnahme zudem die Eignung der fluoreszenzoptischen Segregationsbeschreibung.

Danach bleibt die Frage, ob sich die massebehafteten Segregationseffekte bei Partikeln mit wasserähnlicher Dichte ($x_{\text{P}} = 80\text{-}90, 90\text{-}125 \mu\text{m}$, $\rho_{\text{DOWEX } 50 \text{ W X8}} = 1139,3 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$) ausschalten lassen. Außerdem wird der Einfluss des Wirbelmusters bewertet, indem die Stofftransportuntersuchungen mit DOWEX 50W X8-Mikropartikeln in Wasser/Toluol oder Wasser/*n*-Hexanol-Strömungen zur Aufnahme der lokalen Partikelverteilung genutzt werden. Bei den Ergebnissen in Abbildung 4.8 sind die Partikel mit $w_{\text{Kat}} = 0,5 \text{ Gew.}\%$ entweder bei träger Zirkulation instantan segregiert oder dauerhaft stabil suspendiert, wie für ähnliche Dichteverhältnisse bereits von Olivon und Sarrazin beobachtet⁹. Die massebehafteten Effekte können also tatsächlich durch Anpassung von Fluid- und Partikeldichte ausgeschaltet werden.



a) Segregation von Al_2O_3 40 μm Rhodamin B-markierten Partikeln als Funktion der Kapillarlänge l_{Kap} ,
 b) Segregation von Al_2O_3 15 μm Rhodamin B-markierten Partikeln bei $l_{\text{Kap}} = 0,2 \text{ m}$ als Funktion von $u_{\text{Pfröpfen}}$; experimentelle Durchführung im Rahmen betreuter studentischer Arbeiten von a) J. Nietfeld¹⁶⁵,
 b) D. Stümmler¹⁶³

Abbildung 4.7: Segregation von Al_2O_3 -Partikeln in Abhängigkeit von x_{P} & $u_{\text{Pfröpfen}}$ (1,0 mm ID, $\Lambda = 0,5$ [-])

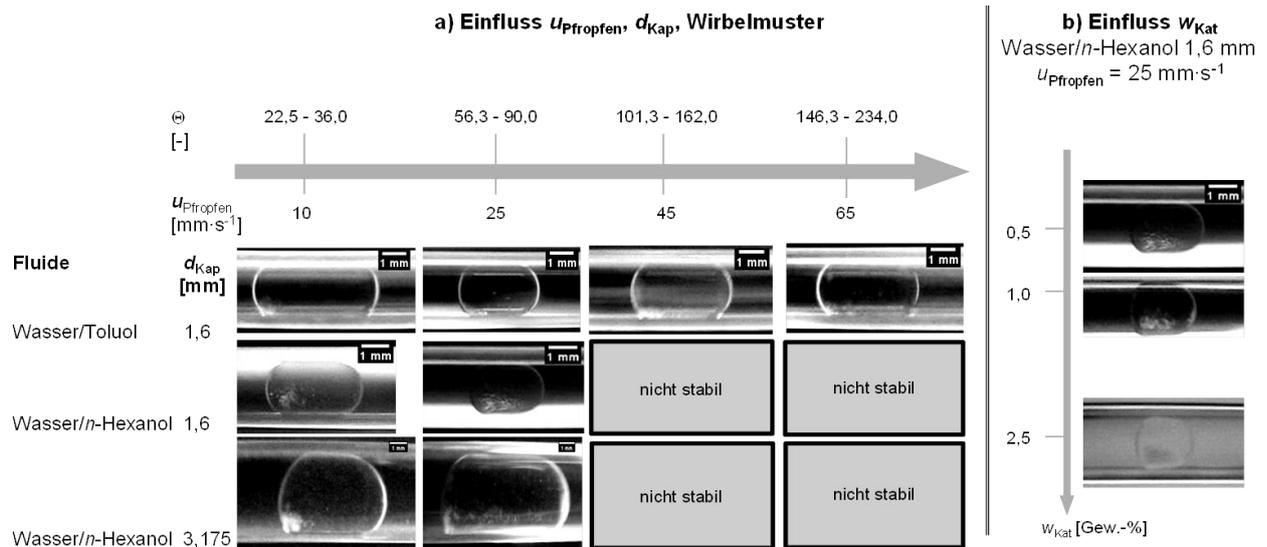


Abbildung 4.8: Lokale DOWEX 50W X8-Partikelverteilung im dispersen, wässrigen Pfpfropfen

Weiter wird deutlich, dass das θ -Kriterium nur für Strömungen mit intensiver Zirkulation gültig ist. Bei $\theta = 56,3 - 90,0$ [-] sind die Partikel in der nahezu stagnierenden Wasser/Toluol-Zirkulation segregiert, in der intensiven Zirkulation bei *n*-Hexanol aber wie erwartet mobil. Dies gilt auch in dem mit 3,175 mm relativ großen Kapillardurchmesser. Abbildung 4.8 b) zeigt weiter, dass auch hier kein Einfluss der Beladung auf die lokale Verteilung zu beobachten ist. Damit bleibt für die parallel durchgeführten Stofftransportuntersuchungen (Kap. 5) festzuhalten, dass

- der direkte Zusammenhang zwischen Partikelverteilung und Stofftransport mit der gleichbleibenden Verteilung in der Wasser/Toluol-Strömung überprüft werden kann (gilt auch für ein ähnliches Verhalten bei Variation von $l_{\text{Pfpfropfen}}$),
- der Einfluss der Segregation mit der Gegenüberstellung von Wasser/Toluol- und Wasser/*n*-Hexanol-Strömung aufgeklärt und
- der Beladungseffekt in der Wasser/*n*-Hexanol-Strömung überprüft werden kann.

Zusammenfassend sind über das Verhalten von Mikropartikeln in der Suspensionspfpfropfenströmung folgende Erkenntnisse gewonnen worden:

- Die quantitative Analyse der lokalen Partikelverteilung ist mit der Fluoreszenzmarkierung und -mikroskopie möglich.
- Die angegebenen Grenzwerte für das θ -Kriterium zur Segregation gelten nur bei ausgebildeter Zirkulation und gemäßigten $u_{\text{Pfpfropfen}}$.
- Eine homogene Suspension ist *nicht* allein durch eine intensive Zirkulation möglich.
- Ein zweiter Segregationsmechanismus ist im Gegensatz zu Schwerkrafteffekten gerade bei intensiver Zirkulation aktiv, wird aber durch zunehmende Partikelmasse geschwächt und führt zur nicht-instantanen Segregation.
- Eine stabile Suspendierung scheint nur möglich, wenn Schwerkraft und der geschwindigkeitsgetriebene Effekt durch richtige Anpassung von Strömungs- und Partikeleigenschaften ausbalanciert werden oder Partikel mit fluidähnlicher Dichte eingesetzt werden.

4.3. Bewertung der fluiddynamischen Kräfte auf Einzelpartikel

Die im vorherigen Kapitel beschriebenen Segregationseffekte müssen mit physikalischen Gesetzmäßigkeiten untermauert werden. Dazu ist zu klären, ob Schwerkraft bzw. Saffman- und Zentrifugalkräfte auf ein Einzelpartikel zur Segregation bei geringer bzw. hoher Geschwindigkeit führen, oder ob weitere Effekte eine Rolle spielen, beispielsweise ein Kontakt mit der Fl./fl.-Grenzfläche.

4.3.1. Theoretische Bewertung der Kräfte auf Einzelpartikel

Dazu werden die Vorgänge am Einzel-Mikropartikel zunächst theoretisch analysiert, exemplarisch im dispersen Pfropfen. Die Bewegung eines Einzelpartikels wird im Lagrange'schen Referenzrahmen des bewegten Pfropfens durch die allgemeine Bewegungsgleichung (4.2) beschrieben¹⁶⁷.

$$\text{Einzelpartikelbewegungsgleichung} \quad \vec{F}_{\text{Trägheit}} = \frac{\pi}{6} x_p^3 \rho_p \frac{d\vec{u}_p}{dt} = \sum \vec{F}_i \quad (4.2)$$

Die vektorielle Summe von fluiddynamischen Kräften, externen Kraftfeldern, Partikel-Partikel-Wechselwirkungen und Partikel-Grenzflächen-Interaktionen entspricht demnach der Trägheitskraft $F_{\text{Trägheit}}$ zur Beschleunigung eines Partikels. Deswegen wurden zunächst alle bekannten Kräfte, die auf ein Einzelpartikel einwirken können, in Betracht gezogen (Tabelle 4.1³²), und die Analyse nachfolgend eingeschränkt.

- **Widerstandskraft F_W :** Bei der Relativgeschwindigkeit $\Delta u_{\text{rel}} = u_F - u_p$ bewirkt die Umströmung des Partikels eine Beschleunigung in die Fluidbewegungsrichtung. F_W ist für das Folgeverhalten maßgeblich. Die angegebene Gleichung gilt bei laminarer Umströmung und ideal kugelförmiger Gestalt des Partikels.
- **Virtuelle Massenkraft F_{VM} :** Die virtuelle Massenkraft bezeichnet die Kraft zur Mit-Beschleunigung des umgebenden Fluids in der Grenzschicht um das Partikel und wirkt als zusätzliche (virtuelle) Massenträgheit bei instationärer Strömung.
- **Basset-Kraft F_{Basset} :** Eine zusätzliche Kraft durch die unterschiedliche Beschleunigung von Partikel und Fluid mit Auswirkung auf die Relativgeschwindigkeit und Partikeloberflächen-Grenzschicht. Sie ist nur bei hoch instationärer Strömung relevant und wird bei eingelaufener Zirkulation vernachlässigt.
- **Saffman-Kraft F_{Saffman} :** In einer Scherströmung mit dem Geschwindigkeitsgradienten $\vec{\nabla} u_F$ erfährt das Partikel einen geringeren Druck auf der schneller umströmten Seite und wird in Rotation versetzt. Daraus resultiert die Saffman-Kraft in Richtung höherer Strömungsgeschwindigkeiten. $F_{\text{Saff},0}$ ist nur für eine schleichende Umströmung abgeleitet. Abhängig vom Faktor ϵ , der angibt, ob Scherströmung oder Relativgeschwindigkeit das Partikelverhalten bestimmen, muss die Abschwächung durch den entgegengesetzten Trägheitslifteffekt¹⁶⁸ berücksichtigt werden.
- **Druckkraft F_P :** Zusätzliche Kraft durch Druckgradienten bei Beschleunigung des Fluids.

Tabelle 4.1: Kräfte auf Einzelpartikel in Pfropfenströmungen

Kraft	Gleichung \vec{F}_i	Randbedingung	Ref.	
Widerstand	$\vec{F}_W = 3\pi\mu x_p(\vec{u}_F - \vec{u}_p) \quad (4.3)$	Sphärische Partikel , $Re_p \ll 1$ & > 200 Atome pro Partikel	169, 170	
Virtuelle Massen-	$\vec{F}_{VM} = \frac{\pi}{6} x_p^3 \frac{\rho_F}{2} (\vec{a}_F - \vec{a}_p) \quad (4.4)$	Sphärische Partikel	167	
Basset-	$\vec{F}_{Basset} = \frac{3}{2} \sqrt{\pi\mu\rho_F} x_p^2 \int_{t_0}^t \frac{\vec{a}_F - \vec{a}_p}{\sqrt{t-t'}} dt' \quad (4.5)$	Stark instationäre Strömung	167	
Partikel-Fluid	$\frac{F_{Saff}}{F_{Saff,0}} = \left\{ \begin{array}{l} -140\epsilon^5 \ln(\epsilon^{-2}) \\ 0.3[1 + \tanh(2.5 \log(\epsilon + 0.191))] [0.667 + \tan(6(\epsilon - 0.32))] \\ 1 - 0.287\epsilon^{-2} \end{array} \right\}$ <p>für $\begin{cases} \epsilon \ll 1 \\ 0.1 \leq \epsilon \leq 20 \\ \epsilon \gg 1 \end{cases}$ mit</p> $\vec{F}_{Saff,0} = 1.615\mu(u_F - u_p) x_p^2 \sqrt{\frac{1}{v} \vec{v}(u_F - u_p)}$	$\epsilon = \frac{\sqrt{Re_{\vec{v}u_F}}}{Re_s} = \frac{\sqrt{2\nu}}{d_{cap} u_{stug}}$	110, 111, 171-175	
	Druck-	$\vec{F}_p = \frac{\pi}{6} x_p^3 \rho_F \frac{d\vec{u}_F}{dt} \quad (4.7)$	Sphärische Partikel, instationäre Strömung	176
	Zentrifugal- = Trägheit - Druck-	$F_{Zentri} = \frac{\pi}{6} x_p^3 (\rho_p u_{\varphi,p}^2 - \rho_F u_{\varphi,F}^2) \frac{1}{r} \quad (4.8)$	Sphärische Partikel, $Re_p \ll 1$	177
	Magnus	$\vec{F}_{Magnus} = \frac{\pi}{8} x_p^3 \rho_F \vec{\omega} \times \Delta \vec{u}_{rel} \quad (4.9)$	Sphärische Partikel, $Re_p \ll 1$	178
	Dean	$F_{Dean} = 5,4 \cdot 10^{-4} \pi \mu D e^{1,63} x_p \quad (4.10)$	Sphärische Partikel, $Re_p \ll 1$ kurvenförmiger Mikrokanal	179
Externe	Schwer- = Gewichts- - Auftriebs-	$\vec{F}_g = \frac{\pi}{6} x_p^3 (\rho_p - \rho_F) \vec{g} \quad (4.11)$	Sphärische Partikel	-
Weitere	Elektrophorese ¹⁸⁰ , Dielektrophorese ¹⁸¹ , Magnetophorese ¹⁸² , Akustische Kräfte ¹⁸³ , Thermophorese, Strahlung, Optophorese ¹⁸⁴ , Brown'sche Molekularbewegung ⁹⁸			
P.-P.	Diffusion ¹⁸⁵ , In-/elastische Stöße ¹⁸⁶ , Van-der-Waals-Kraft ¹⁸⁷ , Elektrostatische/sterische/magnetische Abstoßung, Coulomb-Kraft ¹⁸⁸			
P.-Gr.fl.	In-/elastische Stöße, Elektrostatische Wechselwirkung, Kapillarkräfte, Van-der-Waals-Kraft, Solvatisierung ^{99, 117}			

- **Zentrifugalkraft F_{Zentri} :** Effektive radiale Kraft (nach außen gerichtet) bei Bewegung des Partikels auf Kreisbahn mit Radius r_p , die sich aus Partikelträgheit und Druckkraft durch Fluidbeschleunigung zusammensetzt.
- **Schwerkraft F_g :** Gewichtskraft vermindert um Auftriebskraft; wirkt in Richtung des Schwerefeldes.

- Weitere, vernachlässigbare Kräfte: Die **Magnuskraft** F_{Magnus} beruht auf dem gleichen Prinzip wie die Saffman-Kraft, setzt aber eine erzwungene Rotation voraus und wird deshalb vernachlässigt. Dean-Kräfte F_{Dean} kommen nur in gekrümmten Kanälen vor und spielen bei der Analyse in geraden Kapillaren keine Rolle. Weitere **externe Kraftfelder** liegen nicht vor und **Partikel-Partikel-Wechselwirkungen** spielen bei der Einzelpartikelbetrachtung keine Rolle. Auf den Einfluss der **Grenzfläche** muss jedoch noch eingegangen werden.

Nach dem ersten Schritt der theoretischen Analyse wird folgende Modellvorstellung zur Einzelpartikelbewegung entwickelt (Abbildung 4.9):

Betrachtet werden die Relativbewegung des Pfropfens und die Bewegungsbahn eines Partikels. Bei der vorwärts gerichteten Bewegung auf dem geraden Wirbelabschnitt (1) ergibt sich ein horizontales und vertikales Kräftegleichgewicht. Dabei ist besonders das vertikale Verhältnis von Saffman-Kraft und Schwerkraft entscheidend.

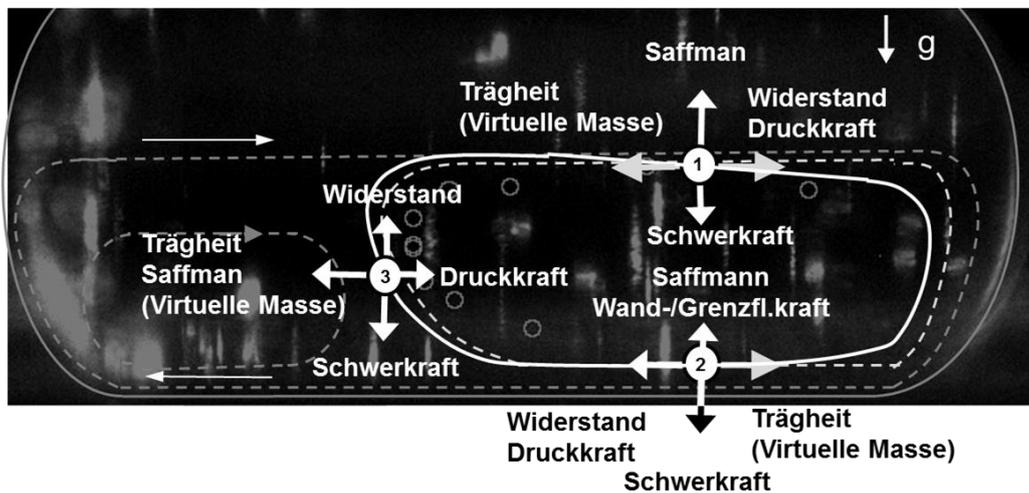


Abbildung 4.9: Prinzipielle Darstellung fluiddynamischer Kräfte auf Einzelpartikel im dispersen Pfropfen

Dieses Verhältnis bestimmt, ob die Partikel gegenüber den Stromlinien ins Wirbelinnere sinken, was gerade in langsamer Strömung auftreten kann. Ein ähnliches Kräfteverhältnis gilt bei der Rückströmung im wandnahen Bereich (2). Hier wirken Wand-/Grenzflächenkräfte und Saffman-Kraft aufwärtsgerichtet (die Orientierung der Saffman-Kraft ergibt sich nicht aus der Relativgeschwindigkeit, die zur Grenzschicht hin ansteigt, sondern aus dem Gradient der absoluten Geschwindigkeit, der aufwärtsgerichtet ist). Diese Kräfte verhindern ein Auftreffen der Partikel auf die Grenzfläche. Es ist aber auch denkbar, dass die Partikel schwerkraftbedingt auf die Grenzfläche absinken. Dann wäre zum Ablösen der Partikel von der Grenzfläche an der hinteren Wirbelumlenkung eine zusätzliche Kraft nötig. Dieser zusätzliche Aufwand ist ein weiterer denkbarer Mechanismus, mit dem die Partikel der Grenzfläche folgend ins Pfropfenheck transportiert werden und dort segregiert werden könnten. Wie nachfolgend gezeigt, wird das aber nie experimentell beobachtet und durch die Wandlift- oder Grenzflächenkraft theoretisch ausgeschlossen. Eine Abweichung der Partikelbewegung von den Stromlinien in den Strömungsbereichen (1) und (2) kann die Segregation also nicht erklären, egal wie stark Sedimentation oder Trägheitseffekte sein mögen. Deswegen kommt dem Punkt (3) eine besondere Bedeutung zu. Die schwerkraftbedingte Segregation tritt hier auf, wenn die Partikel an der Umlenkung nicht

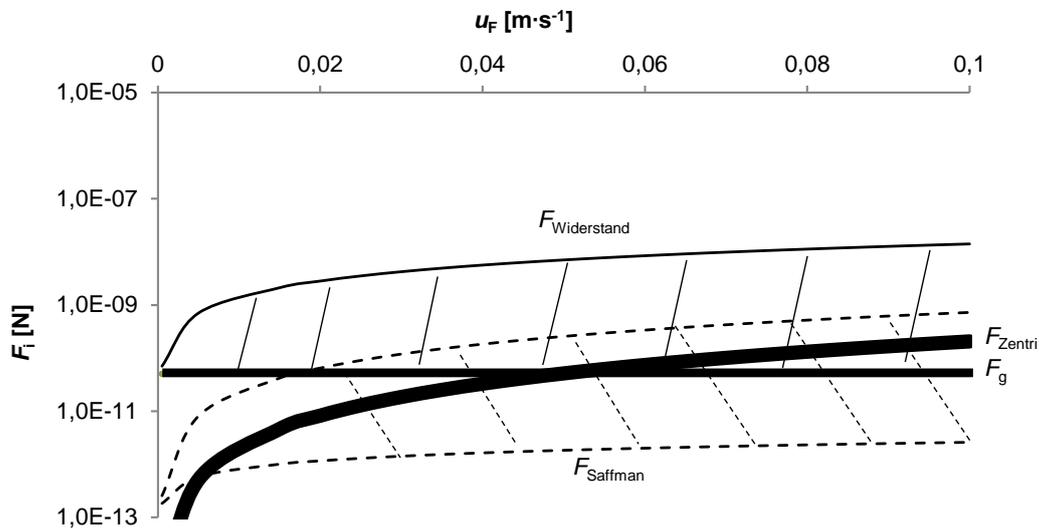
mehr angehoben werden können ($F_W < F_g^{30}$). Und der neue Segregationseffekt bei hoher Geschwindigkeit könnte auftreten, sobald die effektive radiale Kraft (zusammengesetzt aus Zentrifugal, Saffman- und Virtuelle Massen-Kraft) ausreichend groß ist.

Mit dieser Modellvorstellung wären die beobachteten Partikelverteilungseffekte zu erklären. Sie muss aber zunächst theoretisch und in Kap. 4.3.2 experimentell validiert werden. Zur theoretischen Untermauerung werden:

- i. die *Kräftegrößenordnungen* überprüft,
- ii. *Wand-/Grenzflächenkraft* plausibilisiert,
- iii. die experimentellen Resultate zum neuen Segregationseffekt bzw. die stabile Suspendierung mit einer *detaillierten Kräftebilanz in Punkt (3)* bestätigt.

i. Theoretische Kräfteabschätzung

Mit einfachen Annahmen zum Strömungsmuster wurden die Größenordnungen der maßgeblichen Kräfte auf Al_2O_3 -Partikel ($x_p = 15 \mu m$, $\rho_p = 3920 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$) im wässrigen Pfropfen als Funktion von $u_{\text{Pfropfen}} = 0,5 - 100 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ in einer geraden 1,0 mm Kapillare runden Querschnitts abgeschätzt, um sie im ersten Schritt mit der Partikelverteilung zu korrelieren. Zu den Annahmen zählen die Stokes-Sinkgeschwindigkeit als minimale Relativgeschwindigkeit und die maximale Relativgeschwindigkeit bei stillstehendem Partikel. Auf die Abschätzung der Zentrifugalkraft wird noch genauer eingegangen. Die Fluid- und Partikelbeschleunigung ließ sich mit keiner physikalischen Begründung sinnvoll abschätzen. Auf Basis simulierter Geschwindigkeitsprofile erscheint sie aber gering¹⁰⁵. Virtuelle Massen- F_{VM} und Druckkraft F_p werden deshalb erst bei der experimentellen Analyse bewertet.



- | | |
|-------------------|---|
| Allg. Annahmen: | Gültigkeit der Gleichungen in Tabelle 4.1
Partikel auf äußerem Wirbelradius $r_F = d_{\text{Kap}}/4 = 0,5 \text{ mm}$ |
| Strömungsmuster: | $ u_F = u_{\text{Pfropfen}} $ auf äußerem Wirbelradius,
mittlerer Gradient relativer Geschw. $\vec{\nabla} u_F = \frac{2u_{\text{Pfropfen}}}{d_{\text{Kap}}/2}$
$\vec{\nabla} u_F = \vec{\nabla}(u_F - u_p)$
keine Wandeffekte |
| Partikelbewegung: | max. $\Delta u_{\text{rel}} = (u_F - u_p)_{\text{max}} = u_F$
min. $\Delta u_{\text{rel}} = \text{Stokes-Sinkgeschw.} = \frac{x_p^2(\rho_p - \rho_F)g}{18\mu}$ |

Abbildung 4.10: Theoretische Schätzung fluiddynamischer Kräfte auf Al_2O_3 15 μm Einzelpartikel in einer FI/fl.-Pfropfenströmung

Gemäß der theoretischen Abschätzung ist die Schwerkraft nur bei sehr geringen Strömungsgeschwindigkeiten dominant. Bei $u_{P\text{pfropfen}} > 5 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ sollte die schwerkraftbedingte Segregation durch F_W ausgeschaltet sein. Dies deckt sich mit den experimentell beobachteten Abfall von N_{Ax} bei $u_{P\text{pfropfen}} > 5 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ (Abbildung 4.7 b)). Weiter zeigt die Abschätzung, dass die Kräfte in radialer Richtung bei geringen Geschwindigkeiten um den Faktor 10^{-3} kleiner, also vernachlässigbar sind. Sie skalieren aber mit $u_{P\text{pfropfen}}$ und können die Schwerkraft sogar betragsmäßig übersteigen. Das passt gut zur Beobachtung, dass der zweite Segregationseffekt durch hohe Geschwindigkeiten verstärkt wird. Vor allem zeigt die Abschätzung aber, dass die Einschränkung auf Widerstands- und Schwerkraft zu kurz greift, sondern auch Saffman- und Zentrifugalkraft einbezogen werden müssen.

ii. Wandlift- & Grenzflächenkraft

Mit der Größe der Schwerkraft wäre es denkbar, dass Mikropartikel in Punkt (2) (Abbildung 4.9) auf die Fl./fl.-Grenzfläche am Pfropfenboden treffen und mit ihr in die hintere Pfropfenkappe transportiert werden. Es existieren jedoch zwei Kräfte, die die Partikel von der Grenzfläche abstoßen - die Wandlift-Kraft und die Grenzflächenkraft, die der Krümmung der Phasengrenzfläche¹⁸⁹ entgegenwirkt.

Für die Wandliftkraft existieren empirische Korrelationen, die das komplexe Wechselspiel mehrerer Lifteffekte berücksichtigen (Saffman-Kraft, Trägheitsliftkraft, Fluidbeschleunigung zwischen Partikel und Wand, asymmetrische Wirbelbildung^{109, 190, 191}). Durch Prüfung der Oseen- und Saffman-Längenskalen wurde die Gültigkeit folgender Korrelation von Bagchi und Balachandar¹⁹² für einen Wandabstand $L \geq x_p/2$ überprüft:

$$F_{Wandlift} = 3\pi\rho_F x_p^2 \Delta u_{rel}^2 I_L \tag{4.12}$$

$$\text{mit } I_L = \frac{3}{32} \left\{ (1 + 0.1875\vartheta - 0.168\vartheta^2) - \frac{11}{6} \gamma \left(\frac{1}{\vartheta} + \frac{443}{528} + \frac{52}{55} \vartheta \right) + \frac{55}{54} \phi^2 \left(1 + \frac{9}{16} \vartheta \right) \right\}$$

$$\text{mit } \vartheta = \frac{x_p}{2L} \text{ und } \phi = \frac{x_p \vec{v} u_f}{2\Delta u_{rel}}$$

Die maximale Grenzflächenkraft ergibt sich aus dem maximalen Kapillardruck bei Krümmung mit dem Radius $x_p/2$ ¹⁸⁹:

$$F_{Grenzfl} = \gamma\pi x_p \tag{4.13}$$

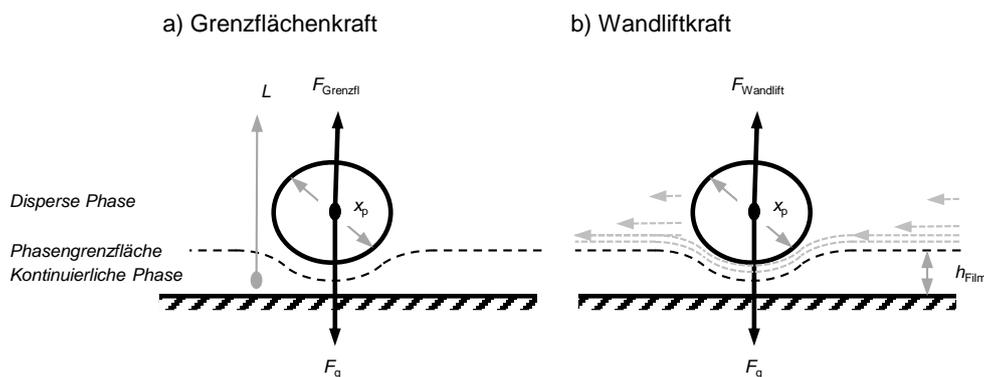


Abbildung 4.11: Schematische Darstellung von Grenzflächen- und Wandliftkraft

Im Beispielfall der Al_2O_3 15 μm -Partikel ergibt sich im dispersen, wässrigen Pfropfen der Wasser/Paraffinöl-Strömung bei $u_{\text{Pfropfen}} = 50 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ beispielsweise:

$$F_{\text{Grenzfl.,max}} = 1,5 \cdot 10^{-6} \text{ N} \quad \gg \quad F_{\text{Wandlift,max}} = 4,3 \cdot 10^{-10} \text{ N} \quad \gg \quad F_g = 5,1 \cdot 10^{-11} \text{ N}$$

Demnach dominieren die abstoßenden Kräfte, und das Partikel wird von der Phasengrenzfläche fern gehalten. Die spiralförmige Bewegung auf äußere Wirbelradien, wie in Abbildung 4.6, würde dann enden, und die Partikel einen stabilen Abstand zur Grenzfläche einnehmen.

Damit erklärt sich zusätzlich erstmals, warum sich die hydrophoben OTS-H-ZSM-5_(org.)-Partikel nicht im Toluol-Wandfilm ablageren (Kap. 3.2). Bei diesen Partikeln ($x_{p,32} = 1,68 \mu\text{m}$, $\rho_p = 2091,3 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$) resultieren Schwer- und Wandliftkraft in einem Gleichgewichtsabstand $L^* = 12,7 \mu\text{m}$. Die Partikel sind so weit von der Wand entfernt, dass sie außerhalb des Wandfilms mit einer Dicke von $h_{\text{Film}} = 8,0 - 11,6 \mu\text{m}$ (Kap. 2.2.1) liegen. Verallgemeinert ist also auch die Ablagerung von Mikropartikeln in der kontinuierlichen Phase kein Problem, solange die Wandliftkraft gegenüber der Schwerkraft ausreichend groß ist.

iii. Detaillierte Kräftebilanz zur Aufklärung der Segregation

Wenn sich der Transport der Mikropartikel aus dem Hauptwirbel in den hinteren Kappenwirbel an der hinteren Umlenkung (Punkt (3)) entscheidet, sind dafür zwei Kräftegleichgewichte entscheidend:

- vertikales Gleichgewicht von Widerstands- & Schwerkraft
- radiales Gleichgewicht von Trägheit & Druckkraft (effektive Zentrifugalkraft)

Die schwerkraftbedingte Abscheidung tritt auf, wenn die Fluidumfangsgeschwindigkeit $u_{F,\varphi}$ so gering ist, dass die vertikale Komponente der Partikelgeschwindigkeit $u_{P,\varphi}$ bei gegebener Stokes-Sinkgeschwindigkeit $\Delta u_{\text{rel,St}} = \frac{x_p^2(\rho_p - \rho_f)g}{18\mu}$ negativ würde. Der zweite Segregationseffekt kann auftreten, sobald die effektive Zentrifugalkraft betragsmäßig positiv ist. Zur Abschätzung der Zentrifugalkraft mit Gleichung (4.8) wird $u_{F,\varphi}$ vorgegeben und folgendes berechnet: $u_{P,\varphi} = u_{F,\varphi} - \Delta u_{\text{rel,St}}$.

Dieses einfache Modell zur Partikelsegregation liefert Einblicke, die erstaunlich gut mit den Beobachtungen zur Suspendierung in Kap. 4.2 übereinstimmen. Die Abschätzung für die Al_2O_3 , SiO_2 und DOWEX-Mikropartikel in Abbildung 4.12 zeigt die Grenzen zur Überwindung der Schwerkraftsegregation und den geschwindigkeitsabhängigen Verlauf der Zentrifugalkraft. Die negativen Werte bei Al_2O_3 40 μm und DOWEX-Mikropartikeln bedeuten eine nach innen gerichtete radiale Kraft.

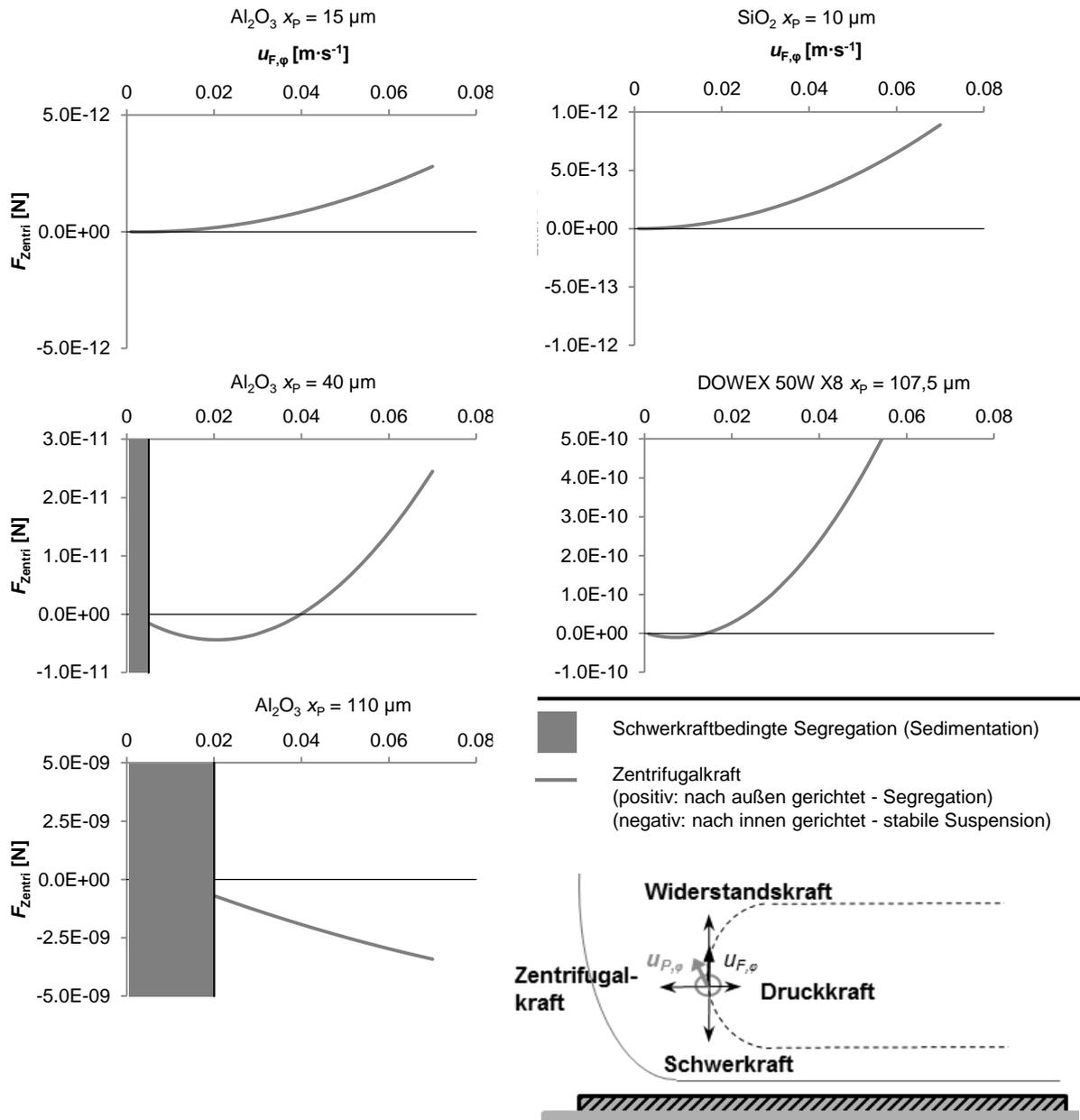


Abbildung 4.12: Theoretische Schätzung von Zentrifugalkraft und Grenzen für Sedimentation

Unter diesen Bedingungen werden die Partikel stabil im Hauptwirbel gehalten, da die Partikel gegenüber dem Fluid so langsam sind, dass die Druckkraft gegenüber der Trägheitskraft überwiegt. Bei Erhöhung der Umfangsgeschwindigkeit kehrt sich das Vorzeichen aber um, und der geschwindigkeitsgetriebene Segregationseffekt setzt ein. Damit lässt sich erstmals theoretisch nachvollziehen, warum die Al_2O_3 40 μm Suspension bei $42,4 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ stabil, bei $63,7 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ jedoch instabil ist (Abbildung 4.7). Außerdem zeigt sich, dass dies nur bei relativ großer Partikelmasse möglich ist, hervorgerufen durch eine große Druckfläche und ausreichende Relativgeschwindigkeit. Bei Al_2O_3 15 μm und SiO_2 10 μm Partikel segregieren die Partikel entweder schwerkraftbedingt oder sind einer positiven Zentrifugalkraft unterworfen. Diese Partikel lassen sich wie beobachtet nicht stabil suspendieren.

Diese einfache Modellvorstellung liefert also eine gute prinzipielle Vorhersage des Partikelverhaltens, die im Gegensatz zum θ -Kriterium keine intensive Zirkulation mit der Annahme $u_{F,\phi} = u_{P\text{fropfen}}$ benötigt. Allerdings ist die Fluid-Umfangsgeschwindigkeit $u_{F,\phi}$ im

Allgemeinen abhängig vom Wirbelmuster und nicht *a priori* bekannt (das schränkt auch den Vergleich von Abbildung 4.12 und Abbildung 4.7 ein). Aus der theoretischen Analyse des Einzelpartikelverhaltens folgt zusammenfassend:

- Widerstands- und Schwerkraft dominieren das Partikelverhalten bei geringer Geschwindigkeit, in schnellen Strömungen werden zudem Zentrifugal- und Saffman-Kraft relevant.
- Die Partikel können in die untere Wirbelhälfte sedimentieren, werden dort aber durch ausreichend große Wandlift- und Grenzflächenkräfte von der Phasengrenze oder dem Wandfilm ferngehalten.
- Die Ablenkung aus dem Hauptwirbel findet an der hinteren Umlenkung statt.
- Eine einfache Kräftebilanz beschreibt die i. schwerkraftbedingte Segregation bei geringer und ii. zentrifugalkraftbedingte Ablenkung bei hoher Geschwindigkeit bzw. iii. die stabile Suspension bei ausreichender Partikelmasse gut.

4.3.2. Experimentelle Abschätzung fluiddynamischer Kräfte

Für eine echte Validierung reicht die theoretische Abschätzung aber nicht aus. Dafür sind die Annahmen zur gleichförmigen Fluidgeschwindigkeit $u_F = u_{\text{Pfpfropfen}}$ oder zu \vec{v}_{u_F} zu vage und außerdem die virtuelle Massen- und Druckkraft bislang nicht quantitativ bewertet worden. Deswegen wurden die fluiddynamischen Kräfte auf ein Einzelpartikel experimentell ermittelt, indem die Größen

$u_{F,max}$	<i>maximale Fluid-Geschwindigkeit auf geradem Teil, Punkt (1)</i>
$u_{F,\varphi}$	<i>minimale Fluid-Geschwindigkeit in Umlenkung, Punkt (3)</i>
$u_{P,max}$	<i>maximale Partikel-Geschwindigkeit auf geradem Teil, Punkt (1)</i>
$u_{P,\varphi}$	<i>minimale Partikel-Geschwindigkeit in Umlenkung, Punkt (3)</i>
Δu_{max}	<i>Relativgeschwindigkeit in Punkt (1)</i>
Δu_{φ}	<i>Relativgeschwindigkeit in Punkt (3)</i>
a_F	<i>Fluidbeschleunigung in Punkt (1) oder (3)</i>
a_P	<i>Partikelbeschleunigung in Punkt (1) oder (3)</i>
$r_{F,Pr}$	<i>Wirbelradius</i>

experimentell bestimmt und die Kräfte mit Hilfe von Tabelle 4.1 berechnet wurden. Zur Bestimmung dieser Strömungsparameter wurde folgende fluoreszenzmikroskopische Methode entwickelt:

Die Fluidströmung wurde wie in Kap. 4.1 durch je drei ausgewertete SiO₂ 10 µm-Partikel visualisiert. Die Partikelbewegung wurde exemplarisch mit Al₂O₃ Rhodamin B-markierten Partikeln von 15 und 40 µm in einer Wasser/Paraffinöl-Pfropfenströmung untersucht ($d_{\text{Kap}} = 1,0$ mm, Kapillarmaterial FEP, $\Lambda = 0,5$ [-], $u_{\text{Pfpfropfen}} = 0,004244, 0,0123, 0,0212$ m·s⁻¹ - höhere Geschwindigkeiten waren experimentell nicht möglich). Die Beladung war mit $w_{\text{SiO}_2} = 0,1$ Gew.-% und $w_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 0,2$ Gew.-% gering genug, um einzelne Partikel zu identifizieren und Partikel-Partikel-Wechselwirkungen auszuschließen (vgl. Kap. 2.3.2).

Mindestens eine vollständige Einzelpartikel-Zirkulationstrajektorie, welche die Fluid- oder Partikelbewegung im dispersen Pfropfen widerspiegelt, wurde mit dem Versuchsstand aus Abbildung 4.1 in horizontaler Blickrichtung fluoreszenzmikroskopisch aufgezeichnet. Aus

diesen Videos wurde $u_{\text{Pfröpfen}}$ mit dem Bildbearbeitungsprogramm *ImageJ 1.46r* ermittelt, und einzelne Partikel wurden manuell herausgefiltert. Die zeitliche Verschiebung eines Einzelpartikels in der Bildsequenz wurde dann mit einem Bildbearbeitungscode, der eigens in *MATLAB® R2006a* programmiert wurde, ausgewertet. Dazu wurde die Partikeltrajektorie nachgezeichnet. Diese Ortsinformation ist jedoch nicht ausreichend, um zeitliche Geschwindigkeitsprofile aufzuzeichnen. Die Partikel können

- auf unterschiedlichen Wirbelradien $r_{\text{F,Pr}}$ mit unterschiedlicher Strömungsgeschwindigkeit zirkulieren. Zur Bestimmung der Relativgeschwindigkeit müssen aber Fluid- und Partikelgeschwindigkeit auf gleichem Radius verglichen werden,
- sich auf Wirbelebenen bewegen, die gegenüber der 2D-Projektionsfläche geneigt sind und somit scheinbar einen kleineren Wirbelradius haben.

Die geometrische und strömungsmechanische Korrektur von Wirbelebene und -radius ist im Bildbearbeitungscode implementiert (Details s. Anhang C). Kern ist dabei die Fluidgeschwindigkeit auf horizontaler Strecke und im Umlenkungsbereich als Funktion des Radius r_{F} zu beschreiben, indem mindestens drei SiO_2 -Partikel auf unterschiedlichen Radien nach durchgeführter geometrischer Korrektur verglichen werden.

Damit stehen zeitliche Geschwindigkeitsprofile für die Fluid- und Partikelbewegung auf näherungsweise identischer Stromlinie zur Verfügung. Daraus werden die oben genannten Strömungsparameter abgelesen und F_{W} , F_{g} , F_{Saffman} , F_{Zentri} , F_{P} und F_{VM} berechnet. Wegen des hohen Aufwands zur Bildbearbeitung ist die Stichprobe aber klein. Die Kräfte können also nur größenordnungsmäßig ermittelt werden. Das ist aber ausreichend, um zunächst die Lücken der theoretischen Analyse zu schließen. Dies betrifft insbesondere die Kräfte, die von der Beschleunigung abhängen.

Im Falle des Al_2O_3 15 μm -Partikels betragen die Druckkraft $F_{\text{P}} = (0,287 - 6,54) \cdot 10^{-14}$ N und die virtuelle Massenkraft $F_{\text{VM}} = (0,82 - 28,17) \cdot 10^{-14}$ N. Für den interessanten Umlenkungsbereich sind beide Kräfte also nicht zu vernachlässigen. Deswegen wird die virtuelle Massenkraft in den folgenden Abbildungen zur Zentrifugalkraft hinzugerechnet, die Druckkraft ist ohnehin schon enthalten.

4.3.3. Deutung fluiddynamischer Kräfte und des Partikelverhaltens

Die experimentellen Ergebnisse sind in Abbildung 4.13 zusammengefasst. Dort sind die Kräfte auf einzelne Al_2O_3 und SiO_2 -Mikropartikel an der hinteren Wirbelumlenkung in der Wasser/Paraffinöl-Pfropfenströmung bei zwei Strömungsgeschwindigkeiten erstmals experimentell-quantitativ dargestellt.

Die Resultate belegen obige Modellvorstellung zur Erklärung der Partikelsegregation sehr gut. Zum einen wird die vertikale Kräftebilanz mit $F_{\text{W}} = F_{\text{g}}$ bzw. das θ -Kriterium sehr gut bestätigt (beim θ -Kriterium wird das vertikale Kräftegleichgewicht jedoch nicht mit der tatsächlichen Geschwindigkeit im Umlenkungsbereich gebildet, sondern mit der Pfropfengeschwindigkeit $u_{\text{Pfröpfen}}$ korreliert und empirische Grenzwerte für θ festgelegt, ab der $F_{\text{W}} > F_{\text{g}}$ gilt. Deswegen ist die vertikale Kräftebilanz mit $F_{\text{W}} = F_{\text{g}}$ ein rigoroseres Kriterium, obwohl beide Ansätze auf den gleichen Ansatz zurückgehen).

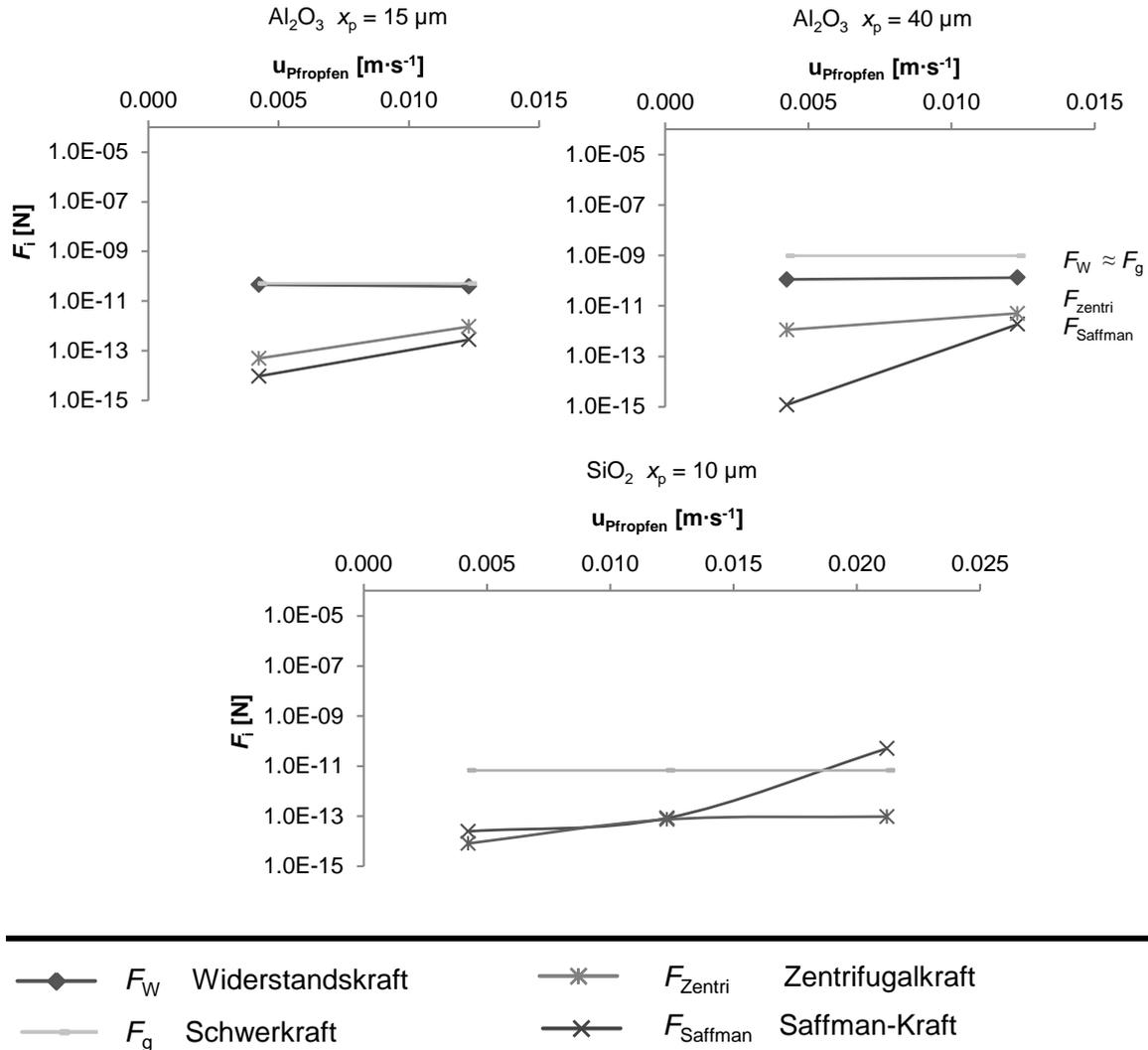


Abbildung 4.13: Fluiddynamische Kräfte auf Einzelpartikel an hinterer Wirbelumlenkung in Wasser/Paraffinöl-Strömung (experimentell durchgeführt von J. Nietfeld¹⁶⁵, $\Lambda = 0,5$ [-], $d_{\text{Kap}} = 1,0$ mm)

Zum anderen zeigt sich, dass Zentrifugal- (+virtuelle Massen-) und Saffman-Kraft tatsächlich mit zunehmender Strömungsgeschwindigkeit stärker werden und eine nennenswerte Kraft in radialer Richtung ausüben, welche die Partikel aus dem Hauptwirbel ablenken kann. Die einfache Modellvorstellung wird also auch darin bestätigt. Lediglich der Grenzwert, ab dem die radiale Kraft ausreichend stark ist, ist nicht zu ermitteln. Ein weiterer Aspekt, der mit den experimentellen Daten verifiziert wird, ist der dämpfende Einfluss der Partikelmasse auf die radiale Kraftwirkung. Relativ zu F_g werden $F_{\text{Saffman}} + F_{\text{Zentri}}$ mit zunehmender Dichte oder Größe geringer.

Die experimentellen Resultate belegen somit, dass obige Modellvorstellung sinnvoll ist. Außerdem stimmen die Kräfte betragsmäßig gut mit der einfachen Abschätzung aus Kap. 4.3.1 überein.

Zusammenfassend ist folgendes Verständnis über das Mikropartikelverhalten in der Pfropfenströmung erarbeitet worden:

- Die relevanten Kräfte auf Mikropartikel sind Schwerkraft F_g , Widerstandskraft F_W , Zentrifugalkraft F_{Zentri} , Saffman-Kraft $F_{Saffman}$, virtuelle Massenkraft F_{VM} und die Druckkraft F_P .
- Die Partikel kommen aufgrund von Wandlift- und Grenzflächenkraft nicht mit der Phasengrenzfläche in Kontakt; bei ausreichender großer Wandliftkraft und geringer Dichte werden so auch Partikel in der kontinuierlichen Phase von der Ablagerung im Wandfilm ferngehalten.
- Es existieren zwei Mechanismen zur Partikelakkumulation im hinteren Kappenwirbel, die schwerkraftbedingte Ablagerung bei geringen sowie die Saffman- & Zentrifugalkraft-Ablenkung bei hohen Strömungsgeschwindigkeiten.
- Die Partikel lassen sich auf zwei Wegen stabil suspendieren:
Durch Ausschalten massenbehafteter Segregation bei Partikeln mit fluidähnlicher Dichte, sowie durch Anwendung eines mittleren Geschwindigkeitsbereiches, bei dem schwerkraftbedingte Ablagerung gerade überwunden und radiale Kräfte bei geeigneten x_P , ρ_P , $u_{F,\varphi}$ (bestimmt durch Wahl von d_{Kap} , $u_{Ppfropfen}$ und Fluideigenschaften) ins Wirbelinnere gerichtet sind.

Offen geblieben ist hierbei jedoch die Definition eines Betriebsfensters in dem stabile Suspensionen möglich sind. Die Grenzen zwischen den beiden Segregationseffekten sind noch nicht exakt definiert. Trotzdem geht allein diese Erkenntnis, dass es einen optimalen Bereich gibt und sich dieser physikalisch erklären lässt, weit über den bisherigen Stand des Wissens hinaus.

5. Flüssig/fest-Stofftransport in der Pfropfenströmung

Das Suspensionspfropfenströmungskonzept ist nur sinnvoll, wenn es hohe Stofftransportleistungen bietet. Deswegen wird seine Flüssig/fest-Stofftransportleistung experimentell quantifiziert (Kap. 5.2) und optimiert (Kap. 5.3). Das Zusammenspiel von Vermischungs-, Film- und partikelinternen Transportvorgängen wird mit numerischer Simulation vertieft (Kap. 5.4).

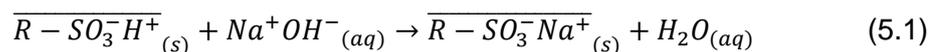
5.1. Entwicklung der experimentellen Messmethode

5.1.1. Stofftransport beim Ionenaustausch an Mikropartikeln

Bislang ist die Fl./fe.-Stofftransportleistung in der Suspensionspfropfenströmung noch nicht experimentell untersucht worden. Es müssen also zunächst eine experimentelle Methode und ein Messverfahren entwickelt werden. Dabei muss ein Flüssig/fest-Stofftransportprozess gefunden werden, der

- an suspendierten Mikropartikeln abläuft
- mit kommerziellen Mikropartikeln durchgeführt werden kann (um eine aufwändige Partikelherstellung zu umgehen)
- keinen weiteren kinetischen Vorgang wie chemische Reaktionen einschließt
- gut messtechnisch erfasst werden kann.

Deshalb bieten sich Methoden an, die zu Fl./fe.-Stofftransportuntersuchungen in Rührkesselreaktoren angewendet werden (Kap. 2.4.1). Eine ist der Ionenaustausch (Abk.: *IE* = *ion exchange*) an stark sauren Ionenaustauscher-Mikropartikeln mit instantaner NaOH-Neutralisationsreaktion^{125, 133}:



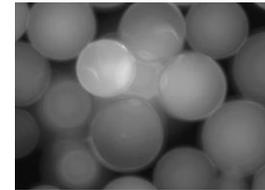
(R-SO₃⁻ bezeichnet die stark saure Ionenaustauschermatrix und der Querstrich die feste Partikelphase)

Der Vorgang ist durch pH- oder Leitfähigkeitsänderung bei der Neutralisation gut messbar. Kommerziell verfügbare Ionenaustauscher-Mikropartikel sind DOWEX 50W X8, ein Polystyrol-Divinylbenzol-Copolymer (*PS-DVB*), das durch Sulfonierung mittels H₂SO₄ mit stark sauren R-SO₃H-Gruppen (R – *Resin*, PS-DVB-Matrix) funktionalisiert wird. Die Nomenklatur gibt Rückschlüsse auf die Eigenschaften: 50W - 50 - 58 Vol.-% Wasseraufnahme, X8 - 8% Divinylbenzol-Quervernetzer im Copolymer¹⁹³.

Das Ionenaustauscherharz liegt in Form nahezu ideal sphärischer, gelartiger Mikropartikel vor, die frei von Hohlräumen sind und durch Nasssiebung in Korngrößenklassen von 63 - 80, 80 - 90, 90 - 125 und 125 - 160 µm (feucht) fraktioniert worden sind. Seine wichtigste Eigenschaft ist die Austauschkapazität \bar{c}_0 . Sie gibt die Anzahl kationenbindender Sulfonsäureaustauschplätze R-SO₃⁻, in [meq] an (meq: *milli-equivalent*, bei monovalentem IE gleichbedeutend mit mmol). Die Austauschkapazität \bar{c}_0 ist stark abhängig von der Vorbehandlung des Ionenaustauschers (Anhang B), weshalb sie für jede Charge individuell ermittelt wird und kein regenerierter Ionenaustauscher verwendet wird. Zur Stofftransportanalyse werden folgende experimentelle Daten herangezogen:

Tabelle 5.1: Austauschkapazität & Morphologie von DOWEX 50W X8 Ionenaustauscherchargen

Charge DOWEX 50W X8	\bar{c}_0 [meq·g _{trocken} ⁻¹]	\bar{c}_0 [meq·mL _{trocken} ⁻¹]	\bar{c}_0 [meq·mL _{feucht} ⁻¹]
$x_P = 80 - 90 \mu\text{m}$	3,77	5,66	2,83
$x_P = 90 - 125 \mu\text{m}$	2,53	3,79	1,89



Aufnahme mit OLYMPUS IX-81, 60x Vergrößerung

Die Austauschkapazität kann auf die Partikelmasse (trocken), das Partikelvolumen (trocken) oder (unter Berücksichtigung des Quellens um den Faktor 2 verringert) auf das Partikelvolumen (feucht) bezogen werden.

Der Austausch von H^+ gegen Na^+ -Kationen an den Sulfonsäuregruppen ist dem Ionenaustauschgleichgewicht unterworfen. Dieses wird mit dem Selektivitätskoeffizienten beschrieben, der im Fall monovalenter Ionen in eine Gleichgewichtskonstante mit den Gleichgewichtskonzentrationen c_i^* [mol·L⁻¹] und \bar{c}_i^* [meq·L_{IE}⁻¹] übergeht¹³⁵:

$$K_{\text{H}^+}^{\text{Na}^+} = \frac{\bar{c}_{\text{Na}^+}^* \cdot c_{\text{H}^+}^*}{c_{\text{Na}^+}^* \cdot \bar{c}_{\text{H}^+}^*} = 2,46 [-]^{194} \quad (5.2)$$

Die Kapazität und alle weiteren Partikeleigenschaften wurden experimentell ermittelt (Anhang B). Bei der Korngrößenverteilung wurde kein Unterschied zwischen der H^+ und Na^+ -Form festgestellt.

Die Forderung nach einem rein fl./fe.-stofftransportlimitierten Prozess ist ebenfalls erfüllt. Im Einzelnen finden der Filmtransport, die intrapartikuläre Diffusion, die Ionenaustauschreaktion und die Neutralisation an der Partikeloberfläche wie folgt statt (Abbildung 5.1, Kap. 5.4.1): Der Filmtransport von Na^+ und OH^- wird, wie oben beschrieben, durch den fl./fe.-Stofftransportkoeffizienten gemäß (2.11.) beschrieben. Wegen der Nettoladungstransport- und Elektroneutralitätsbedingung sind die Stoffströme und Konzentrationsverläufe von Na^+ und OH^- im Film identisch. An der Partikeloberfläche sind die Grenzflächenkonzentrationen von Na^+ und H^+ durch die Gleichgewichtsbedingung (5.2) verknüpft. Na^+ -Kationen diffundieren in die Partikelphase, wo der Austausch mit H^+ an den fixierten R-SO_3^- -Ionen stattfindet. Die H^+ -Ionen diffundieren in entgegengesetzte Richtung zur Partikeloberfläche. Der Ionenaustausch selbst ist eine instantane, reversible Reaktion. Der diffusive Partikeltransport von Na^+ und H^+ ist ebenfalls durch Nettoladungstransport- und Elektroneutralitätsbedingung gekoppelt und wird im Falle monovalenter Ionen in die Form des 2. Fick'schen Gesetzes dargestellt.

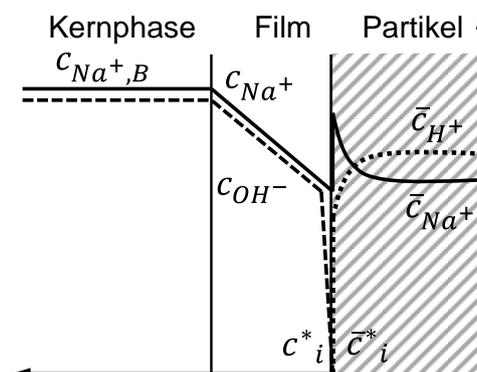


Abbildung 5.1: Ionenaustausch mit instantaner Neutralisationsreaktion (Grafik modifiziert aus¹⁹⁵)

Da OH⁻-Ionen wegen des Donnan-Ausschlusses nicht in die intrapartikuläre Phase mit gleichgeladenen fixierten Ionen eindringen, findet die Neutralisationsreaktion von OH⁻ und H⁺ an der Partikeloberfläche statt. Die Autoprotolyse von Wasser limitiert die filmseitige H⁺-Konzentration so lange auf < 10⁻⁷ mol·L⁻¹, bis die OH⁻-Konzentration bei Ionenaustauscherüberschuss geringer ist. Liegt NaOH im Überschuss vor, läuft der Vorgang so lange ab, bis er bei Erschöpfung der Ionenaustauschkapazität plötzlich endet. Die Neutralisation findet also vollständig an einer scharfen Reaktionsfront auf der Partikeloberfläche statt und ist instantan. Die flüssigkeitsseitige Abreaktion von H⁺ verschiebt zudem das Na⁺-H⁺-Austauschgleichgewicht, wie in Abbildung 5.1 dargestellt. Die hier skizzierte Vorstellung zum reaktiven Ionenaustausch basiert auf zahlreichen experimentellen Studien^{125, 135, 196}.

Der Kinetik dieses Vorgangs setzt sich also aus zwei Anteilen zusammen, dem Film- und intrapartikulären Transport. Der Beitrag beider Anteile zur effektiven Neutralisationskinetik lässt sich mit der Helfferich-Zahl abschätzen. Analog zur Biot-Zahl gibt sie das Verhältnis von Partikel- zu Filmtransportgeschwindigkeit an¹³⁵:

$$He = \frac{\bar{c}_0 \cdot \bar{D}_{Na^+} \cdot \delta_{LS}}{c_{Na,B,0} \cdot (x_P/2) \cdot D_{eff}} \cdot (5 + 2 \cdot K_{H^+}^{Na^+}) \quad (5.3)$$

$$D_{eff} = \frac{2 \cdot D_{Na^+} \cdot D_{OH^-}}{D_{Na^+} + D_{OH^-}} \text{ mit } D_{Na^+} = 1,33 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}, D_{OH^-} = 5,32 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1};$$

$$\bar{D}_{Na^+} = 0,205 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}, \bar{D}_{H^+} = 2,42 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$$

$$\bar{c}_0 = \left[\frac{meq}{mL_{feucht}} \right] \quad 197-199$$

Weitere Möglichkeiten zur Unterscheidung von Film- und Partikeltransportlimitierung sind der Einfluss der Strömung (nur bei Filmtransport), der Einfluss der Start-Kernphasenkonzentration im Pfropfen $c_{NaOH,B,0}$ (nur bei Partikeltransport) sowie die Anpassung an analytische Natronlauge-Umsatz-Zeit-Verläufe. Der Umsatz-Verweilzeit-Verlauf unter Annahme reiner Filmtransportlimitierung und Ionenaustauscherüberschuss wird von Helfferich hergeleitet¹⁹⁶:

$$X(\tau) = 1 - \exp\left(\frac{6 \cdot (1 - \varepsilon_{IE}) \cdot k_{LS}}{x_P \cdot \varepsilon_{IE}} \cdot \tau\right) \quad (5.4)$$

$$\text{mit } \varepsilon_{IE} = \frac{V_{H_2O}}{V_{H_2O} + V_{IE,feucht}} = \frac{1}{1 + w_{IE} \frac{\rho_{H_2O}}{\rho_{IE,trocken}} - 2}$$

Damit kann der gesuchte Stofftransportparameter k_{LS} durch numerische Anpassung an experimentelle Natronlauge-Umsatz-Verweilzeit-Verläufe $X(\tau)$ mit Fehlerquadratminimierung ermittelt werden, sofern der Ionenaustausch vollständig filmtransportlimitiert ist. Dabei muss der volumetrische Wasseranteil ε_{IE} bzw. die Ionenaustauscherbeladung w_{IE} [$\text{g}_{trocken} \cdot \text{g}^{-1}$], wie in Anhang B e) beschrieben, experimentell ermittelt werden. Die einfache Methode zur k_{LS} -Bestimmung gemäß Gleichung (5.4) beruht somit auf der experimentellen Messung des Natronlaugeneutralisations-Zeit-Verlaufes bei Ionenaustauscherüberschuss.

5.1.2. Implementierung einer nichtinvasiven Online-Analytik

Die Natronlaugeneutralisationskinetik wird also nur durch den Fl./fe.-Stofftransport bestimmt, der über den sinkenden pH-Wert oder den Leitfähigkeitsabfall verfolgt werden kann. Allerdings fehlen bislang Tests für die Anwendung von pH- oder Leitfähigkeits-Mess-Sensoren in Pfropfenströmungen, die folgende Anforderungen erfüllen:

- *Onlinemessung:* Bei Offline-Messung wäre die Verweilzeit in der Mikrokapillare klein gegenüber der Zeit für Probennahme und Analyse.
- *Nichtinvasive Messung individueller Pfropfen:* Invasive Messsensoren sind wegen der vermuteten Wechselwirkung von Stofftransport und Fluidodynamik zu umgehen. Hohe Wiederholungsraten sollten durch individuelle Einzelpfropfen-Analyse erzielt werden.
- *Scan an unterschiedlichen Kapillarpositionen:* Um den Umsatz-Verweilzeitverlauf zu messen, kann in Pfropfenströmungen der Umsatz-Kapillarweg-Verlauf ermittelt werden ($\tau = l_{\text{Kap}} \cdot u_{\text{Pfropfen}}^{-1}$).
- *Definierte Stofftransportzeit /-strecke:* Zur exakten $X(\tau)$ -Messung müssen Start der Kontaktierung und Messpunkt gut definiert werden.

An diesen Anforderungen scheitern zunächst naheliegende Messkonzepte, wie die pH-Wert-Messung mit Farbindikatoren (nur ein unscharfer Umschlagspunkt) oder invasive Leitfähigkeitselektroden. Ein nichtinvasives Online-Leitfähigkeitsmesskonzept an Mikrokapillaren kann den Anforderungen aber gerecht werden. Die kapazitiv-gekoppelte, kontaktlose Leitfähigkeitstechnik (C^4D – *capacitively-coupled, contactless conductivity measurement*) ist mittlerweile kommerziell verfügbar. Allerdings war bis zur Anwendung auf Pfropfenströmungen noch eine Lernkurve zu durchlaufen.

Das Messprinzip basiert auf der Anregung mit einer Wechselspannung ($|U| = 5 \text{ V}$, $f = 2 \text{ MHz}$) an einer Ringelektrode und Detektion des induzierten Stroms an einer zweiten (Empfänger-) Elektrode, die von der ersten mit einem Metallblech abgeschirmt ist und von außen an der Kapillare anliegt. Das Messsignal hängt von der kapazitiven Kopplung, besonders aber von der mittleren Leitfähigkeit κ des fluiden Mediums ab und wird innerhalb des Sensorschaltkreises mit einem 10 Hz Tiefpass-Filter geglättet und in ein gleichgerichtetes Spannungssignal transformiert. Die Messfrequenz beträgt 1 kHz (zu Details zum C^4D -Messprinzip s.²⁰⁰). Hier wird ein kommerzieller Sensor mit Messrecorder und Auswertungssoftware verwendet (*ET125 general purpose headstage, e-corder[®] ER125 C⁴D Detector, ChartTM, eDAQ Pty.*).

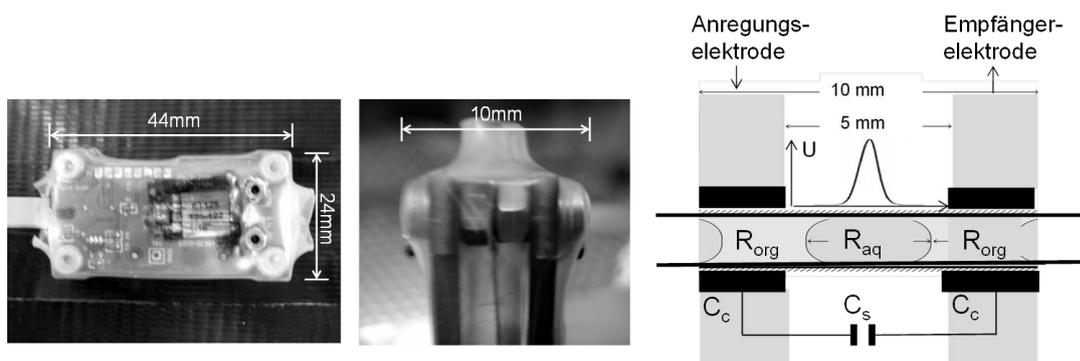
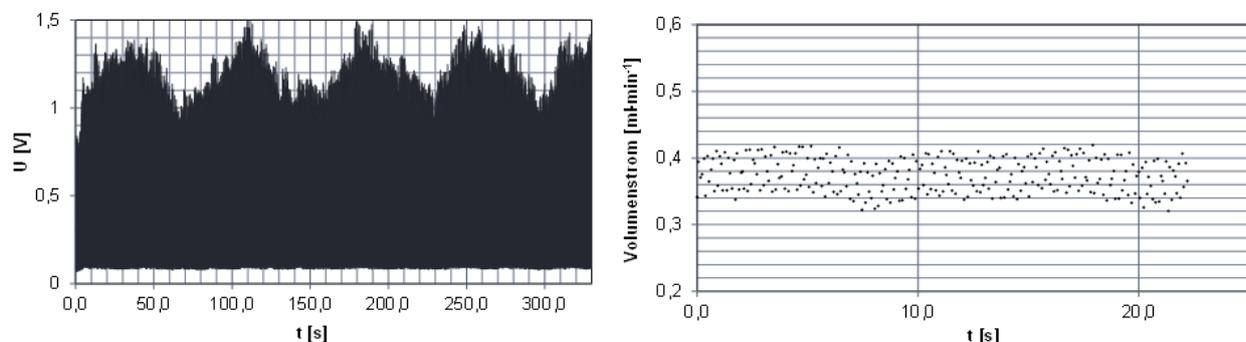


Abbildung 5.2: Abmessungen und Prinzipschaltung des C^4D -Sensors (Grafik modifiziert aus ¹⁹⁵)

Die Elektroden des Sensors sind so dimensioniert, dass er an 1/16"- AD PTFE- und FEP-Kapillaren, beispielsweise mit 1,0 mm ID, angeschlossen werden kann. Dies erscheint zwar zweckmäßig, um den Sensor auf der Kapillare zu verschieben und sehr einfach Messungen an unterschiedlichen Verweilzeiten durchzuführen.

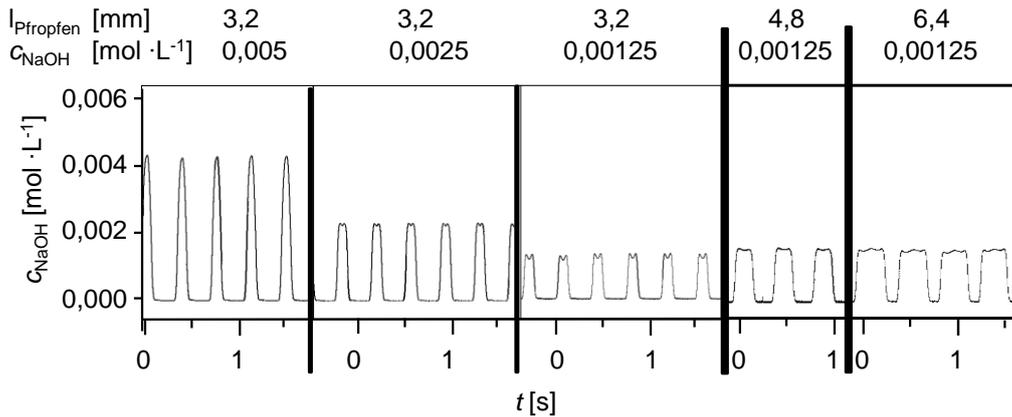
Beim Übertragen der C^4D -Technik auf die Pfropfenströmung zeigte sich aber, dass dieser Aufbau wegen des alternierenden Strömungscharakters nicht praktikabel ist. Das Messsignal spiegelt die mittlere Leitfähigkeit von wässriger und organischer Phase wider. Es hängt somit stark von der Länge des leitfähigen, wässrigen Pfropfens ab, solange dieser die Strecke zwischen den Elektroden mit $l_{\text{Pfropfen}} \geq 14$ mm nicht vollständig ausfüllt. Da die Pfropfenlänge bzw. der Suspensionsvolumenstrom aber eine periodische Schwebung aufweist (Kap. 3.4), unterliegt auch das Leitfähigkeitsmesssignal dieser Schwebung (Abbildung 5.3), die eine ausreichend exakte Leitfähigkeitsmessung verhindert. Indizien für die Ursache der Schwebung konnte durch Analyse der beiden überlagerten Schwingungsfrequenzen, die die Schwebung hervorrufen, gefunden werden. Da die Schwebung unabhängig von l_{Kap} und $c_{\text{NaOH,eff}}$ ist, konnte die Frequenz der Pfropfenerzeugung (für einen Referenzfall $f_{\text{Pfropfen}} = 7,4$ Hz) eine mögliche Ursache sein. Aus $f_{\text{Schwebung}} = (f_{\text{Pfropfen}} - f_2) \cdot 0,5$ ließ sich die unbekannte, zweite Frequenz zu $f_2 = 7,12 - 7,14$ Hz abschätzen. Diese ist also ähnlich groß wie f_{Pfropfen} , was auf schwankende Förderraten der Pumpen durch eine gegendruckabhängige Interaktion hindeutet. Dieser Effekt schien also apparativ bedingt und ließ sich nicht beheben. Er wurde deshalb mit einem modifizierten Aufbau umgangen.

Dazu wurden im Bereich des Sensors ausreichend große Pfropfenlängen $l_{\text{Pfropfen}} \geq 14$ mm erzwungen und das Signal von der schwankenden Pfropfenlänge entkoppelt (Abbildung 5.4). Dazu wurden die Untersuchungen in 1,6 mm ID FEP-Kapillaren durchgeführt, der Strömungsquerschnitt im Sensorbereich aber auf 0,75 mm ID reduziert und die Pfropfen von ca. 3,2 - 6,4 mm Länge gestreckt (Abbildung 5.5). Mit einer Verweilzeit < 1 s ist der Einfluss der Verjüngung auf den Stofftransport vernachlässigbar. Zur Variation der Verweilzeit wurden dann unterschiedlich lange Segmente der 1,6 mm Kapillare angeschlossen. Weitere Maßnahmen, die für eine zufriedenstellende Messgenauigkeit erforderlich waren, waren die Abschirmung des Sensors und die Erdung des Versuchsstandes. Damit wurde schließlich die in Abbildung 5.4 dargestellte Qualität des Messsignals und Unabhängigkeit von l_{Pfropfen} erzielt.



links: Schwebung der C^4D -Leitfähigkeits-Messspannung, $l_{\text{Kap}} = 0,105$ m;
 rechts: Zugehörige Messung des Suspensionsvolumenstrom bei $w_E = 0$ Gew.-% (bidest. Wasser),
 $l_{\text{Kap}} = 0,40$ m; in $c_{\text{NaOH,B,0}} = 0,0025$ mol·L $^{-1}$ Wasser/Toluol-Pfropfenströmung,
 $U_{\text{Pfropfen}} = 2,5$ cm·s $^{-1}$, $\Lambda = 0,5$ [-], 1,0 mm PTFE, (Aufbau gemäß Abbildung 5.5)

Abbildung 5.3: Schwebung von C^4D -Messsignal und Suspensionsvolumenstrom



Messsignal des Pfropfendurchgangs bei Aufbau mit Kapillar-Querschnittsreduzierung im Sensorbereich;
 Variation der Pfropfenlänge l_{Pfropfen} und der Natriumhydroxidkonzentration $c_{\text{NaOH}} = c_{\text{NaOH,B,0}}$;
 $\text{H}_2\text{O}/\text{Toluol}$ -Pfropfenströmung, $u_{\text{Pfropfen}} = 2.5 \text{ cm s}^{-1}$, 1,6 mm ID FEP, $w_{\text{IE}} = 0 \text{ Gew.-%}$
Abbildung 5.4: Validierung des Leitfähigkeitsmesskonzeptes (Grafik modifiziert aus ¹⁹⁵)

Am Signal kann der Durchgang jedes wässrigen Pfropfens abgelesen werden. Nach Kalibrierung des Sensors mit fünf unterschiedlich konzentrierten wässrigen NaOH-Lösungen wurden die Peakmaxima zur Auswertung von c_{NaOH} über einen Zeitraum $> 30 \text{ s}$ gemittelt. Weiter wurde beobachtet, dass das Messsignal zwar unabhängig von u_{Pfropfen} ist und vom Feststoff nicht beeinträchtigt, aber von den Eigenschaften der organischen Phase beeinflusst wird. Der Messfehler des Sensors wurde durch fünf Messansätze mit Wasser/Toluol- und Wasser/*n*-Hexanol-Pfropfenströmungen bei $u_{\text{Pfropfen}} = 2,5 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$ und $\Lambda = 0,37 [-]$ ermittelt. Die mittlere relative Standardabweichung beträgt 1,37% in der Wasser/Toluol und 5,59% in der Wasser/*n*-Hexanol-Pfropfenströmung.

Damit steht also ein Messkonzept zur Verfügung, das obigen Forderungen nach einer nichtinvasiven Onlinemessung zur einfachen Bestimmung des Umsatz-Verweilzeitprofils gerecht wird. Lediglich die Definition des Startpunktes ist eine Frage des Versuchsaufbaus und der Durchführung.

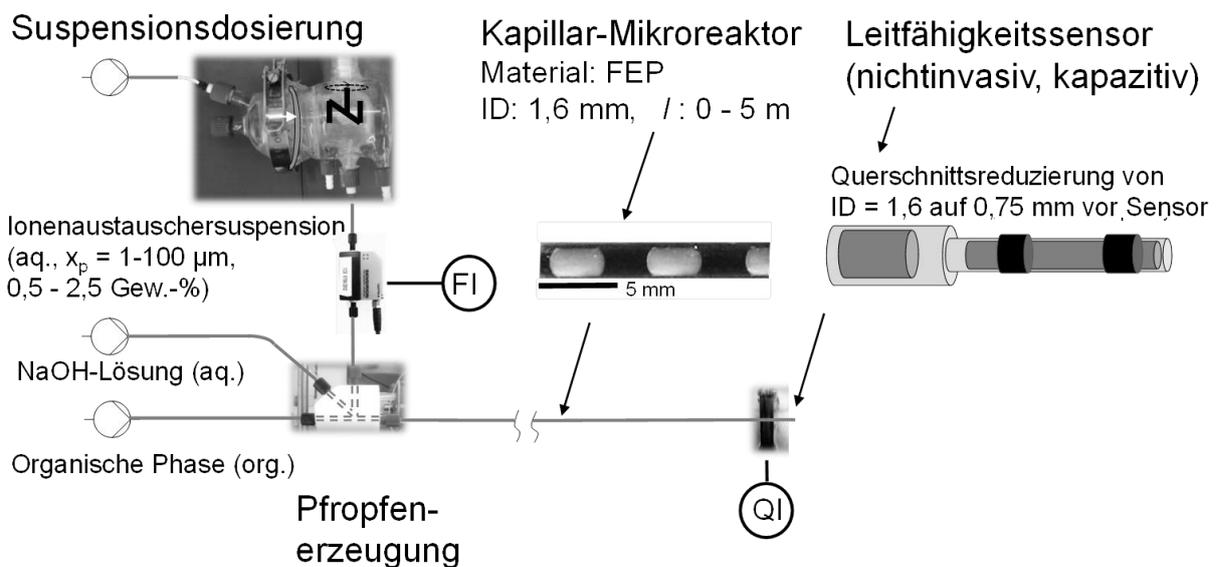


Abbildung 5.5: Aufbau des Suspensionspfropfenströmungs-Versuchsstandes zur Stofftransportmessung (Grafik modifiziert aus ¹⁹⁵)

5.1.3. Durchführung der Flüssig/fest-Stofftransportexperimente

Die Fl./fe.-Stofftransportuntersuchungen werden mit dem Versuchsaufbau in Abbildung 5.5 durchgeführt. Der Stofftransportvorgang startet exakt an der Zusammenführung der wässrigen NaOH-Lösung und der wässrigen IE-Suspension im volumetrischen Verhältnis 1/1 am Punkt der Pfropfenerzeugung im 3-Wege-T-Mischer. Beim Zusammenführen beider wässrigen Phasen sinken also Natronlaugekonzentration $c_{\text{NaOH},0}$ und Beladung $w_{\text{IE},0}$ in der Zuleitung um 50% auf die effektiven Startwerte $c_{\text{NaOH},\text{B},0}$ und w_{IE} bzw. ϵ_{IE} .

Die Durchführung eines Stofftransportversuches gliedert sich folgendermaßen: In der Suspensionsvorlage wird die DOWEX 50W X8-Suspension mit $w_{\text{IE},0} = 1 - 5$ Gew.-% aus bidest. Wasser und frisch präparierten IE-Partikeln angesetzt (Anhang B c)). Für den $\text{NaOH}_{(\text{aq.})}$ -Zulauf und die Förderung der organischen Phase werden die Pumpen befüllt. Zur Förderung der Flüssigkeiten werden pulsationsfreie Kolben- (LDP-5, BHS Labotron) oder Spritzenpumpen (NE1010, New Era Pump Systems) verwendet. Die Natronlaugeösungen werden aus $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ Stammlösung hergestellt und die Konzentration durch Kontrolle der Leitfähigkeit mit folgender Kalibrierfunktion überprüft:

$$c_{\text{NaOH},0 (\text{aq.})} [\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}] = 5,148\cdot 10^{-6} \cdot \kappa [\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}] + 13,655\cdot 10^{-5}, R^2 = 0,998 \quad (5.5)$$

Vor der Aufnahme des Umsatz-Verweilzeit-Profiles bei den gewünschten Parametern (Organisches Fluid, u_{Pfropfen} , Λ , $c_{\text{NaOH},0}$, $w_{\text{IE},0}$, x_p , Mikrokanalgeometrie) wurde der Sensor zunächst kalibriert. Dazu wurden Lösungen mit $c_{\text{NaOH},0} = 0, 1,25; 2,50; 5,00; 10,00 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ vermessen, indem über den senkrechten Eingang des 3-fach-T-Mischers ein partikelfreier, wässriger Zulauf zugeführt wird. Anschließend wurde bei allen zu untersuchenden Verweilzeiten bzw. l_{Kap} zunächst die entsprechende 1,6 mm Kapillare gewünschter Länge eingebaut und die Sensorkapillare angeschlossen. Dann wurde zuerst $c_{\text{NaOH},\text{B},0}$ bei partikelfreier Förderung gemessen und nach anschließendem Einschalten des Rührers $c_{\text{NaOH},\text{B}}(\tau)$ unter Ablauf des Ionenaustausches ermittelt. Dabei waren jeweils 2 min. zur gleichmäßigen Durchmischung in der Suspensionsvorlage und des stationären Strömungszustands ausreichend. Stichprobenartig wurden CCD-Kameraaufnahmen gemacht (Kap. 4.2.2), w_{IE} durch Probennahme am Austritt der Sensorkapillare und Titration und zudem die Korngrößenverteilung nach der Siebung und nach dem Einsatz im Stofftransportexperiment gemessen.

Diese Methode zur Bestimmung von k_{Ls} der Pfropfenströmung setzt voraus, dass kein Natronlaugeumsatz während der vorgeschalteten Zusammenführung der wässrigen Zuläufe und der Pfropfenerzeugung sowie in der Sensorkapillare stattfindet. Diese Annahme wurde durch den Anschluss der 0,75 mm Sensorkapillare direkt an den 3-Wege-T-Mischer bestätigt. Die Transportstrecke setzt sich in dem Fall aus 5 mm im 1,6 mm T-Mischer und 3,75 cm in der Sensorkapillare zusammen. Bei der Messung mit Wasser/Toluol- und Wasser/*n*-Hexanol-Pfropfenströmungen ($u_{\text{Pfropfen}} = 2,5 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$, $\Lambda = 0,37$ [-], $x_p = 90 - 125 \mu\text{m}$, $w_{\text{IE}} = 0,5$ Gew.-%, $c_{\text{NaOH},\text{B},0} = 0,005 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) wurde mit $X \leq 0,0024$ [-] kein signifikanter Umsatz im Rahmen der Messgenauigkeit beobachtet. Dies passt zur früheren Beobachtung, dass die Pfropfen beim Abriss nicht intensiv oder ruckartig beschleunigt werden (Kap. 3.3).

Bei der durchgeführten Fehlerbetrachtung zeigten sich vielmehr zwei maßgebliche Fehlerquellen, die C⁴D-Konzentrationsmessung und die IE-Beladung (vgl. Kap. 3.5).

Tabelle 5.2: Relative Standardabweichung von X und k_{LS} bei der Fl./fe.-Stofftransportmessung

Stoffsystem	rel. Standardabw. einer Messreihe		rel. Standardabw. zwischen 2 Messreihen	
	$\frac{\Delta X}{X}$ [-]	$\frac{\Delta k_{LS}}{k_{LS}}$ [-]	$\frac{\Delta X}{X}$ [-]	$\frac{\Delta k_{LS}}{k_{LS}}$ [-]
Wasser/Toluol	0,0775	0,1769	0,1737	0,3835
Wasser/n-Hexanol	0,1105	0,3127	0,1947	0,5196

Diese Fehler wurden anhand von Wiederholungsmessungen für Wasser/Toluol- und Wasser/n-Hexanol-Pfropfenströmungen sowie mit Blick auf die Fluktuation innerhalb einer Messreihe und zwischen zwei Messreihen charakterisiert. Durch Fehlerfortpflanzung ergaben sich schließlich obige Fehler bei der X- und k_{LS} -Bestimmung.

Zum einen ist der Fehler wegen der ungenaueren Konzentrationsmessung bei n-Hexanol größer. Zum anderen ist er zwischen zwei Messreihen größer. Dafür ist die ungleichmäßige Befüllung der Suspensionsvorlage verantwortlich. In der nachfolgenden Diskussion der Stofftransportuntersuchungen wird deutlich, dass diese Fehlerbreite akzeptabel ist.

5.2. Flüssig/fest-Stofftransportleistung & Partikeldynamik

Die Untersuchungen zur Fl./fe.-Stofftransportleistung in der Pfropfenströmung sind ein Kernstück dieser Arbeit. Die vorherige apparative Entwicklung, die partikeldynamischen Untersuchungen und die Entwicklung einer Stofftransport-Messmethode dienten eigentlich nur dazu, den Fl./fe.-Stofftransport bewerten und optimieren zu können. Die knappe Darstellung der Ergebnisse ist also kein Maß für den experimentellen Aufwand oder die Bedeutung für das Reaktorkonzept im Gesamten. Zunächst wird daher die Zusammenhang zwischen Fluid- /Partikeldynamik und Fl./fe.-Stofftransportleistung ermittelt.

5.2.1. Benchmark Rührkolben

Mit Ionenaustauschexperimenten im einphasigen Rührkolben wird die experimentelle Methode zur k_{LS} -Bestimmung unter Annahme vollständiger Filmtransportlimitierung mit Gleichung (5.4) überprüft. Die Ergebnisse dienen außerdem als Benchmark für die partikelgrößen- und beladungsabhängige Stofftransportleistung.

Der Ionenaustausch in einer wässrigen Suspension (ohne 2. fluide Phase) wird im 300 mL Becherglas mit 500 rpm magnetisch gerührt und mit einem Leitfähigkeitsmessgerät mit linearer Temperaturkompensation und 1 Hz Messfrequenz (GMH 3430, GREISINGER electronic) bei Raumtemperatur durchgeführt. Dazu wird zunächst eine wässrige NaOH-Lösung mit $c_{NaOH,B,0} = 0,005 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ angesetzt. Der Stofftransportvorgang wird gemäß Gleichung (5.1) durch Zugabe von DOWEX 50W X8 gestartet. Die Suspension ist mit $w_{IE} = 0,5 \text{ Gew.-%}$ praktisch instantan homogen durchmischt. Die Leitfähigkeitsdaten werden ausgelesen und mit der Kalibriergleichung (5.5) in die korrespondierende $c_{NaOH,B}$ zum Zeitpunkt t umgerechnet.

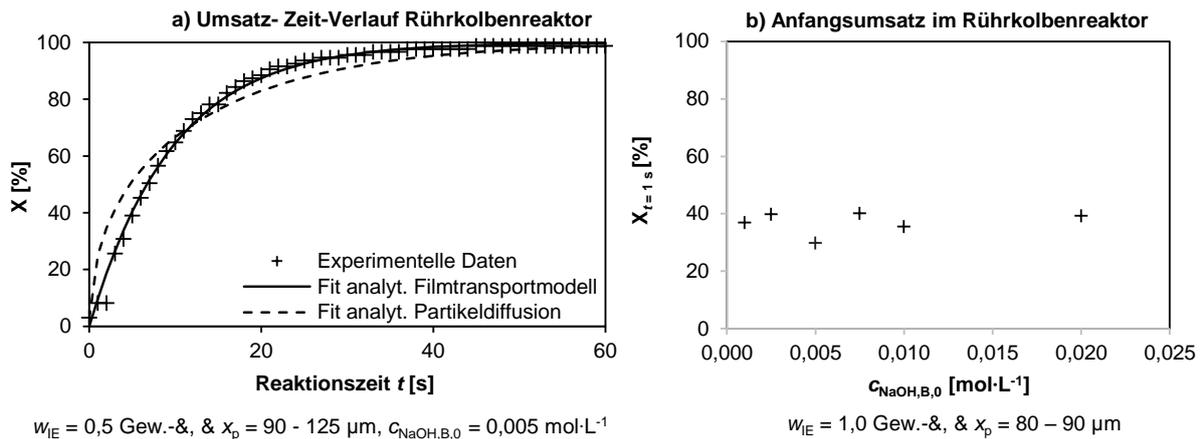


Abbildung 5.6: Umsatz-Verweilzeitverhalten bei Rührkolben-Stofftransportmessungen

Es werden Versuche unter Variation der Partikelgröße $x_p = 63 - 80, 80 - 90, 90 - 125$ und $125 - 160$ μm (im feuchten Zustand bei $w_{IE} = 0,5$ Gew.-%) und unter Variation der Beladung $w_{IE} = 0,5, 1,0$ und $2,5$ Gew.-% (bei $x_p = 90 - 125$ μm) durchgeführt. Zusätzlich wird der Anfangsumsatz $X_{t=1s}$ als Funktion von $c_{NaOH} = 2,5; 5,0; 7,5; 10,0; 20,0$ mmol·L⁻¹ untersucht ($x_p = 80 - 90$ μm und $w_{IE} = 1$ Gew.-%). Hierbei wird jedoch die Suspension vorgelegt und der Vorgang durch NaOH-Zugabe gestartet. Deshalb läuft die Neutralisation z.T. bereits vor dem Start der Detektion und der Messung bei $t_{\text{Detektionszeit}} = 1$ s ab, was den hohen Anfangsumsatz erklärt. Für die Aussagekraft spielt das aber keine Rolle.

Mit den Resultaten lässt sich zunächst die Methode zur k_{LS} -Bestimmung bewerten.

Der experimentell ermittelte Umsatz-Verweilzeitverlauf in Abbildung 5.6 a) wird hervorragend durch den analytischen Verlauf wiedergegeben, der durch Fit von k_{LS} mittels Minimierung der Fehlerquadratsumme ermittelt worden ist. Dieses Vorgehen ist also zur Berechnung von k_{LS} aus Umsatz-Zeit-Profilen geeignet. Damit der aus Gleichung (5.4) ermittelte Stofftransportkoeffizient auch physikalisch korrekt ist, muss der Vorgang vollständig filmtransportlimitiert sein. Das wird experimentell mit drei Indizien plausibilisiert:

- Zeitlicher Verlauf wird nur für Filmtransportlimitierung gut wiedergegeben, nicht jedoch für reine Partikeldiffusion^{196, 201} (Abbildung 5.6 a)).
- Start-Umsatz $X_{t=1s}$ ist unabhängig von Startkonzentration $c_{NaOH,B,0}$. Nur die Filmtransportgeschwindigkeit ist proportional zu $c_{NaOH,B,0}$ (wegen größeren Konzentrationsgradientens¹³⁵, Abbildung 5.6 b)) und der Umsatz als relatives Maß ist bei Filmtransportlimitierung von $c_{NaOH,B,0}$ unabhängig.
- $He \geq 62,6$ [-], d.h. das Verhältnis Partikel- zu Filmtransportgeschwindigkeit ist $\gg 1$.

Die Benchmark-Werte, an denen sich der Suspensionspfropfenströmungsreaktor messen lassen muss (Abbildung 5.7), liefern zwei Aspekte. Zum einen zeigt k_{LS} den erwarteten Abfall mit zunehmender Partikelgröße (Kap. 2.4.1). Zum anderen hat die Beladung w_{IE} keinen Einfluss auf die Stofftransportleistung. Partikel-Partikel-Wechselwirkungen schränken den Stofftransport im Rührkolben also nicht ein. Mit diesem einfachen Aufbau werden Werte von $k_{LS} = 21,0 \cdot 10^{-5}$ m·s⁻¹ bei $x_p = 90 - 125$ μm erreicht. Sie sind also mit $k_{LS} = 20,0 \cdot 10^{-5}$ m·s⁻¹ bei $x_p = 100$ μm gleichwertig zu den Literatur-Benchmarkwerten (Tabelle 2.4) und werden zur Einschätzung der Stofftransportleistung in der Pfropfenströmung dienen.

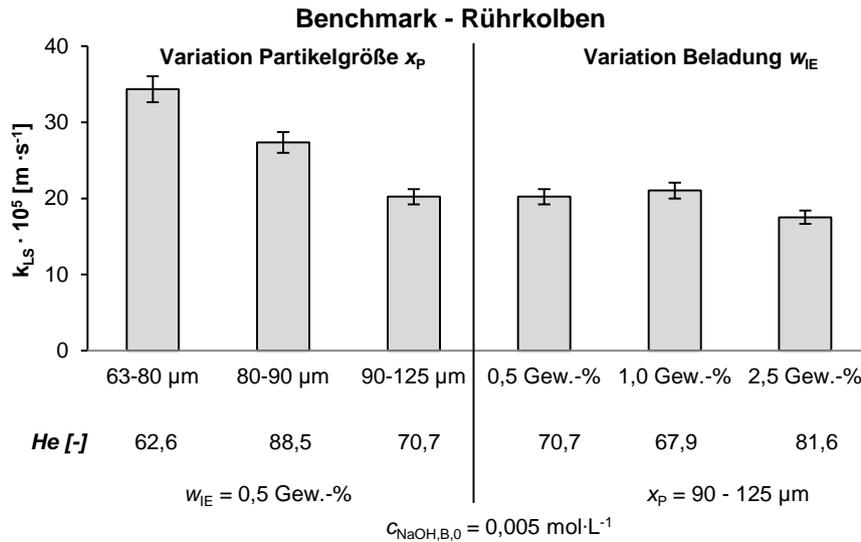


Abbildung 5.7: Fl./fe.-Stofftransport im Rührkolbenreaktor abhängig von Partikelgröße und Beladung (Grafik modifiziert aus ¹⁹⁵)

5.2.2. Einfluss von Strömungsgeschwindigkeit und Pfropfenlänge

Zunächst wurde der Fl./fe.-Stofftransport in der Wasser/Toluol-Pfropfenströmung untersucht, um die Beeinträchtigung durch die Partikelsegregation aufzuklären. Außerdem wurde die experimentelle Methode mit Ionenaustausch und C^4D -Analytik bewertet.

Dazu wurden Umsatz-Verweilzeitprofile (7 Datenpunkte bei $l_{Kap} = 0,2, 0,3, 0,4, 0,8, 1,0, 2,25$ und $5,0 \text{ m}$) und k_{LS} in sorgfältig horizontal ausgerichteter Kapillare unter unterschiedlichen Strömungsgeschwindigkeiten und Phasenverhältnissen bzw. Pfropfenlängen $l_{Pfropfen}$ ermittelt (exp. Durchführung s. Kap. 5.1.3). Bei $w_E = 0,5 \text{ Gew.-%}$, $x_p = 80 - 90 \text{ µm}$ und $c_{NaOH} = 0,005 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ wurde zunächst die Pfropfenlänge mit $l_{Pfropfen} = 3,2; 4,8; 6,4 \text{ mm}$ variiert (durch Einstellung von $\Lambda = 0,37; 0,55$ und $0,74 [-]$). Anschließend wurde die Strömungsgeschwindigkeit $u_{Pfropfen} = 2,5; 4,5; 6,5 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$ bei $l_{Pfropfen} = 3,2 \text{ mm}$ untersucht. Zusätzliche Messungen wurden mit $x_p = 90-125 \text{ µm}$ bei geringer Geschwindigkeit von $u_{Pfropfen} = 1,0$ und $2,5 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$ durchgeführt.

Zur Eignung der neu entwickelten Fl./fe.-Stofftransportmessung an suspendierten Partikeln in Mikrokapillaren bleibt bei den Resultaten in Abbildung 5.8 kein Zweifel. Die Messgenauigkeit ist ausreichend hoch. Der zeitliche Verlauf wird mit sieben unterschiedlich langen Kapillaren von $0,2 - 5 \text{ m}$ sehr gut aufgelöst. Und da der Stofftransport fluid- und partikeldynamisch bedingt langsamer als im Rührkolben ist, ist er erst recht filmtransportlimitiert.

Aus reaktionstechnischer Sicht kann mit der Reduzierung der Pfropfenlänge und der Erhöhung der Strömungsgeschwindigkeit folgende Frage beantwortet werden:

Wird die Stofftransportleistung durch die intensivere Zirkulation bei höherer Geschwindigkeit oder die unter diesen Bedingungen gleichbleibende Partikelsegregation bestimmt? Ist also das makroskopische Partikelverhalten oder die interne Zirkulation entscheidend?

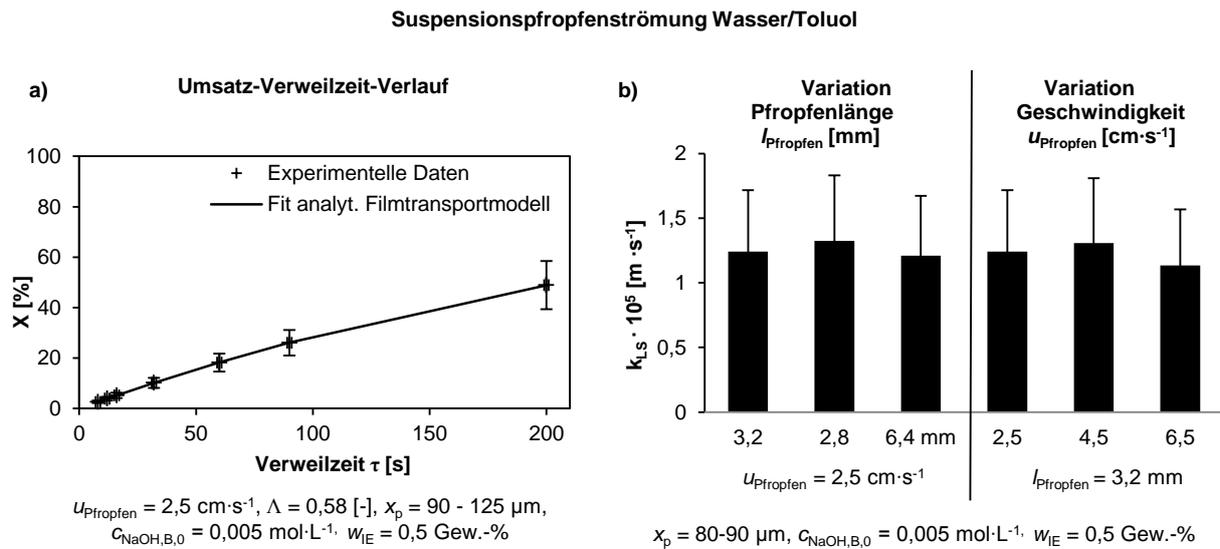


Abbildung 5.8: Fl./fe.-Stofftransport in Wasser/Toluol-Pfropfenströmung & Strömungseinfluss

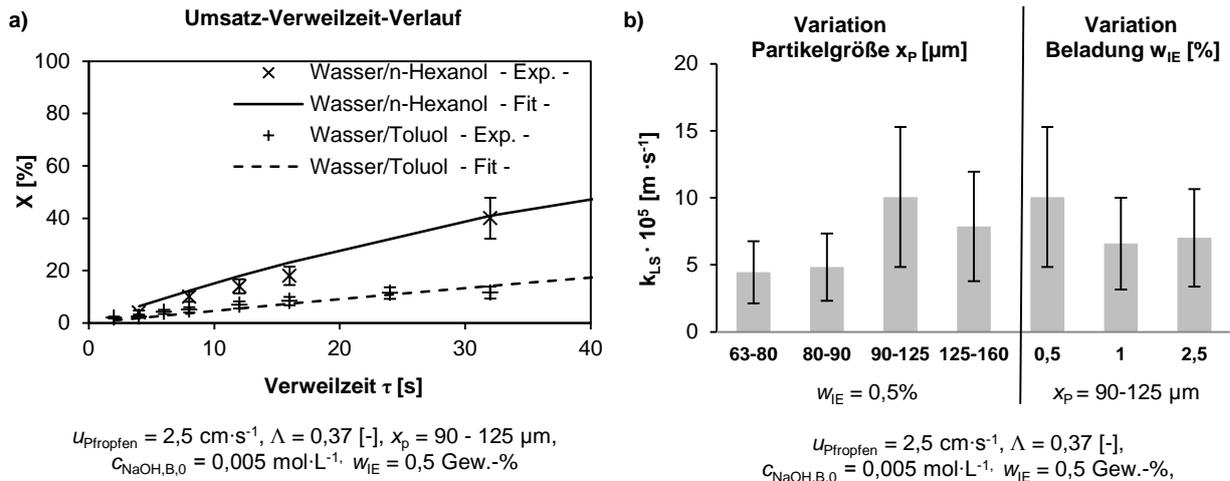
Die Ergebnisse in Abbildung 5.8 sind eindeutig. Weder im Bereich von $l_{\text{Pfropfen}} = 3,2 - 6,4 \text{ mm}$ noch von $u_{\text{Pfropfen}} = 2,5 - 6,5 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$ ist ein signifikanter Einfluss auf $k_{\text{LS}} = 1,24 \cdot 10^{-5} \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ zu erkennen. Dies passt zu der lokalen Partikelverteilung. Sie ist unter diesen Bedingungen, ebenfalls unverändert, durch vollständige Segregation geprägt (Abbildung 4.8). Somit ist die Segregation aus reaktionstechnischer Sicht tatsächlich ein schwerwiegendes Defizit. Bei Stoffsystemen mit inhärent träger Zirkulation wie Wasser/Toluol scheint dann auch innerhalb der Grenzen stabiler Pfropfenströmung keine fluiddynamische Intensivierung möglich.

Mit $k_{\text{LS}} = 1,24 \cdot 10^{-5} \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ ist der Fl./fe.-Stofftransport dann sogar langsamer als im Grenzfall rein diffusiven Stofftransportes mit $Sh = 2$ zu erwarten. Hierfür kann nur ein zusätzlicher Transporteffekt verantwortlich sein. In Kap. 5.4 wird dargelegt, dass dies die träge pfropfeninterne Vermischung der NaOH-Lösung ist.

5.2.3. Einfluss der Zirkulationsintensität und Partikeleigenschaften

Um die Beeinträchtigung durch die Segregation klar herauszuarbeiten, wurde die Stofftransportleistung bei homogener Suspendierung in der Wasser/*n*-Hexanol-Pfropfenströmung als gegenüberliegender Grenzfall analysiert. Außerdem wurde untersucht, ob sich der Stofftransport durch Partikeleigenschaften und der Beladung intensivieren lässt.

Wie zuvor wurden die Umsatz-Verweilzeitprofile und k_{LS} in horizontal ausgerichteter Kapillare ermittelt. Bei $u_{\text{Pfropfen}} = 2,5 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$, $\Lambda = 0,37$ [-], $w_{\text{IE}} = 0,5 \text{ Gew.}\%$, und $c_{\text{NaOH}} = 0,005 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ wurden mit $x_p = 63 - 80$; $80 - 90$; $90 - 125 \text{ }\mu\text{m}$ unterschiedliche Partikelgrößen eingesetzt. Anschließend wurde die Beladung $w_{\text{IE}} = 0,5$; $1,0$; $2,5 \text{ Gew.}\%$ bei $x_p = 90 - 125 \text{ }\mu\text{m}$ untersucht. Zusätzlich wurden eine geringere Strömungsgeschwindigkeit von $1,0 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$ und eine andere Partikelklasse, H-ZSM-5_(aq.)-Zeolithen mit $x_p = 0,5 - 20 \text{ }\mu\text{m}$ ($x_{p,32} = 1,68 \text{ }\mu\text{m}$) eingesetzt. Der Ionenaustausch ist bei der geringen Partikelgröße so schnell, dass er durch reduzierte Startkonzentration $c_{\text{NaOH,B,0}} = 0,001 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ und Beladung $w_{\text{IE}} = 0,059 \text{ Gew.}\%$ gebremst werden muss. Selbst dann ist er nur bei $u_{\text{Pfropfen}} = 6,5 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$ bzw. kurzen Verweilzeiten gut zu verfolgen.

Suspensionspfropfenströmung Wasser/*n*-HexanolAbbildung 5.9: FI./fe.-Stofftransport in Wasser/*n*-Hexanol-Pfropfenströmung & Partikeleinfluss

Der direkte Vergleich des Umsatz-Verweilzeitprofils zwischen der trägen Wasser/Toluol- und der intensiv zirkulierenden Wasser/*n*-Hexanol-Strömung in Abbildung 5.9 belegt sehr anschaulich, dass der Stofftransport bei intensiver Zirkulation und guter Partikelsuspension deutlich stärker ist. Mit $k_{LS} = 10,05 \cdot 10^{-5} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ ist er neun mal größer als $k_{LS} = 1,15 \cdot 10^{-5} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ in Wasser/Toluol. Die Wahl der organischen Phase ist also ein wirkungsvoller Hebel zur Stofftransportintensivierung.

Sobald die Partikel in Stoffsystemen mit intensiver Zirkulation suspendiert sind, ist auch eine Wechselwirkung mit der Strömungsgeschwindigkeit vorhanden. Bei Erhöhung der Strömungsgeschwindigkeit von $u_{\text{Pfropfen}} = 1,0 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$ auf $2,5 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$ in der Wasser/*n*-Hexanol-Pfropfenströmung verdoppelt sich k_{LS} von $4,88 \cdot 10^{-5}$ auf die genannten $10,05 \cdot 10^{-5} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ (Tabelle 5.3).

Die Partikelgröße x_p und Suspensionsbeladung w_{IE} sind weitere Stellhebel. Entgegen des erwarteten Abfalls von k_{LS} mit zunehmender Partikelgröße ergibt sich in der Pfropfenströmung allerdings kein signifikanter Einfluss. Tendenziell scheint der Stofftransport an größere Partikel sogar intensiver. Ein Erklärungsansatz könnte die zunehmende Relativbewegung gemäß der *slip velocity*-Theorie und obiger Kräfteabschätzung sein (Kap. 2.4.1, 4.3.1). Die Partikelgröße ist also in diesem Größenbereich kein wirkungsvoller Hebel zur Stofftransportintensivierung. Effektiver ist die Beladung w_{IE} . Auch in der Pfropfenströmung ist keine Beeinträchtigung durch Partikel-Partikel-Wechselwirkungen festzustellen. Bei höherer Beladung ist das absolute Maß, der zeitabhängige Umsatz, gemäß Gleichung (5.4) aber größer. Für Reaktionen mit hohen katalytischen Aktivitäten sind also, auch in der Pfropfenströmung, hohe Beladungen zweckmäßig.

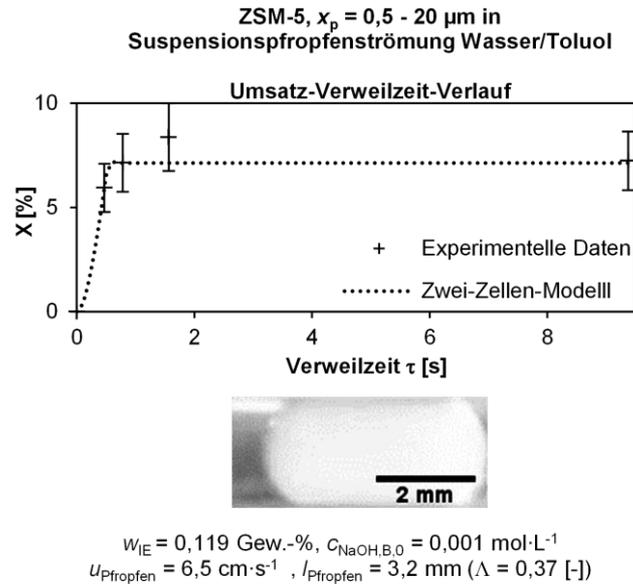


Abbildung 5.10: Fl./fe.-Stofftransport an H-ZSM-5(aq.)-Mikropartikeln; Umsatz-Verweilzeit-Verlauf und fotografische Aufnahme des Suspensionspfropfens (Grafik modifiziert aus ¹⁹⁵)

Eine weitere sehr effektive Maßnahme ist aber der Einsatz von sehr kleinen Katalysatorpartikeln, die für die Suspensionskatalyse bislang wegen der Abtrennproblematik nicht zugänglich waren (Kap. 2.1.3). Bei einem Durchmesser von $1,68 \mu\text{m}$ der sauren H-ZSM-5(aq.)-Mikropartikel läuft der Umsatz innerhalb weniger Sekunden ab und der Stofftransportkoeffizient bleibt mit $k_{\text{LS}} = 151,8 \cdot 10^{-5} \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ nur geringfügig hinter dem Rührkessel-Benchmark zurück (Abbildung 5.10, Tabelle 5.3; k_{LS} konnte bei dem schnellen Transport nur, wie in Kap. 5.4 dargestellt, modellbasiert ermittelt werden). Bei derart kleinen Mikropartikeln nähert sich k_{LS} dem diffusiven Grenzwert $Sh = 2$ an und wird durch die große spezifische Oberfläche bestimmt²⁰². Auffallend ist, dass die Partikel selbst in der trägen Wasser/Toluol-Pfropfenströmung homogen suspendiert sind. Selbst bei Suspensionen im Becherglas war innerhalb 1 Std. keine Sedimentation zu beobachten (Abbildung 6.10). Das ist in Einklang mit der theoretischen Kräfteabschätzung, bei der die schwerkraftbedingte Segregation erst bei $u_{\text{F},\phi} = 1,7 \cdot 10^{-6} \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ zu erwarten ist. Mit anderen Worten, verhalten sich derart kleiner Partikel wie masselos.

Bislang hat die Fl./fe.-Stofftransportuntersuchung also gezeigt, dass die Segregation die Stofftransportleistung erheblich einschränkt, die Suspensionspfropfenströmung aber gerade bei Stoffsystemen mit intensiver Zirkulation und beim Erschließen eines neuen Partikelgrößenbereiches an den Rührkesselbenchmark heranreicht.

Tabelle 5.3: Vergleich und Benchmarking des Fl./fe.-Stofftransportes in der Pfropfenströmung

Reaktor/Strömung	Partikel	x_p [μm]	u_{Pfropfen} [$\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$]	$k_{\text{LS}} \cdot 10^5$ [$\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$]	$k_{\text{LS}} \cdot 10^5$ [$\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$] Rührkessel- Benchmark ¹³³
Rührkolben (1-phasig)	DOWEX 50W X8	90-125	-	20,2	~ 20
Wasser/Toluol	DOWEX 50W X8	90-125	1,0 2,5	0,41 1,15	~ 20
Wasser/ <i>n</i> -Hexanol	DOWEX 50W X8	90-125	1,0 2,5	4,88 10,05	~ 20
Wasser/Toluol	H-ZSM-5	0,5 - 20	6,5	151,8	~ 200

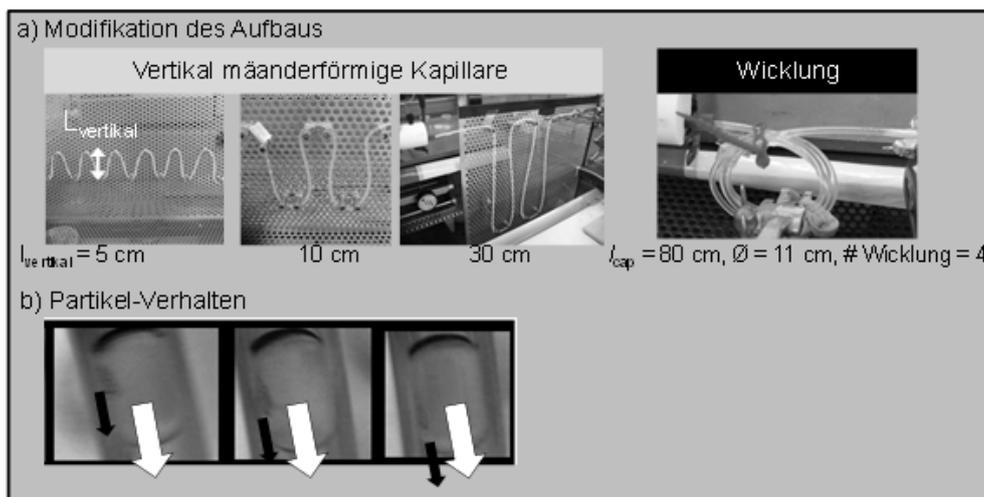
5.3. Flüssig/fest-Stofftransportintensivierung

Es ist nicht davon auszugehen, dass die Mikropartikel und das organische Fluid bei jeder Anwendung frei wählbar sind. Deswegen muss der Stofftransport in Systemen geringer Zirkulationsintensität mit geeigneten Maßnahmen beschleunigt werden. Außerdem erscheint die Partikelsegregation eher die Regel als die Ausnahme (Kap. 4). Folglich wurden speziell Maßnahmen zur Resuspendierung untersucht.

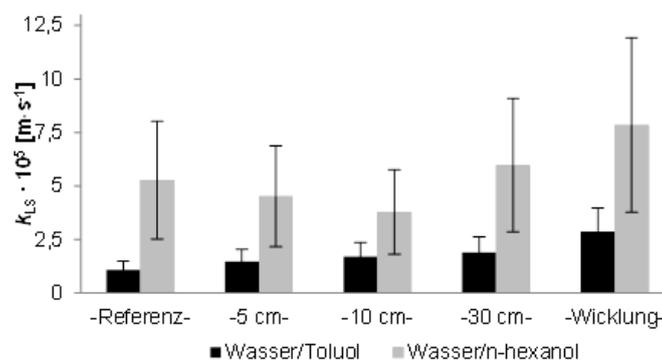
5.3.1. Orientierung der Mikrokapillare

Um die DOWEX 50W X8-Mikropartikeln in der Wasser/Toluol-Strömung zu resuspendieren, wurde versucht, die schwerkraftbedingte Segregation durch vertikal mäanderförmige Kapillarorientierung oder zusätzliche Dean-Wirbeleffekte in gewickelten Kapillaren^{69, 70} aufzulösen.

Dazu wurde der NaOH-Umsatz an DOWEX 50W X8-Partikel mit $x_p = 90 - 125 \mu\text{m}$ in der Wasser/Toluol- und Wasser/*n*-Hexanol-Strömung ($u_{\text{Pfpfen}} = 2,5 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$, $\Lambda = 0,37 [-]$, $w_{\text{IE}} = 0,5 \text{ Gew.}\%$, und $c_{\text{NaOH}} = 0,005 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) bei vertikaler, mäanderförmiger Kapillaranordnung mit Fallstrecken von 5, 10 und 30 cm nach Verweilzeiten von 4, 32, 60 s bzw. für die Kapillarwicklung mit einem Durchmesser von 11 cm nach 60 s experimentell gemessen und der effektive Stofftransportkoeffizient k_{LS} ermittelt (Abbildung 5.11).



c) Resultate



a) Modifizierter Aufbau; b) CCD-Kameraaufnahmen von Partikelbewegung (schwarzer Pfeil) relativ zu Pfpfen (weißer Pfeil) in Wasser/Toluol-Pfpfenströmung $u_{\text{Pfpfen}} = 2,5 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$; c) Experimentelle Resultate für k_{LS} in unterschiedlichen Aufbauten (Referenz = horizontal), mäanderförmig mit $l_{\text{vertikal}} = 5, 10, 30 \text{ cm}$ oder Wicklung in Wasser/Toluol- und Wasser/*n*-Hexanol-Pfpfenströmung mit $u_{\text{Pfpfen}} = 2,5 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$, $\Lambda = 0,37 [-]$

Abbildung 5.11: Fl./fe.-Stofftransportuntersuchung mit modifizierter Orientierung des Mikrokanals

Die CCD-Kameraaufnahmen belegen, dass die mäanderförmig vertikale Kapillarführung eine einfache Maßnahme zur Stimulierung der Partikelbewegung in der Wasser/Toluol-Pfropfenströmung ist. Die Partikel bewegen sich in den periodischen abwärts gerichteten Abschnitten vom Heck in den Frontbereich des Pfropfens. Diese Relativbewegung ist jedoch in der trägen Wasser/Toluol-Strömung beobachtet worden. In der Wasser/*n*-Hexanol-Strömung blieb die gute Suspendierung davon unberührt.

Die Stofftransportmessungen belegen, dass diese Relativbewegung zwischen Partikeln und Fluid den Fl./fe.-Stofftransport beschleunigt. Scheinbar wächst k_{LS} zudem mit der Länge der vertikalen Segmente. Dieser Effekt ist allerdings zu gering, um detaillierte Aussagen zum Zusammenhang zwischen Relativbewegungsstrecke, Fallstrecke und Anzahl der Umlenkungen zu machen. In Einklang mit der visuellen Beobachtung des Partikelverhaltens wird k_{LS} in der Wasser/*n*-Hexanol-Strömung nicht signifikant beeinflusst.

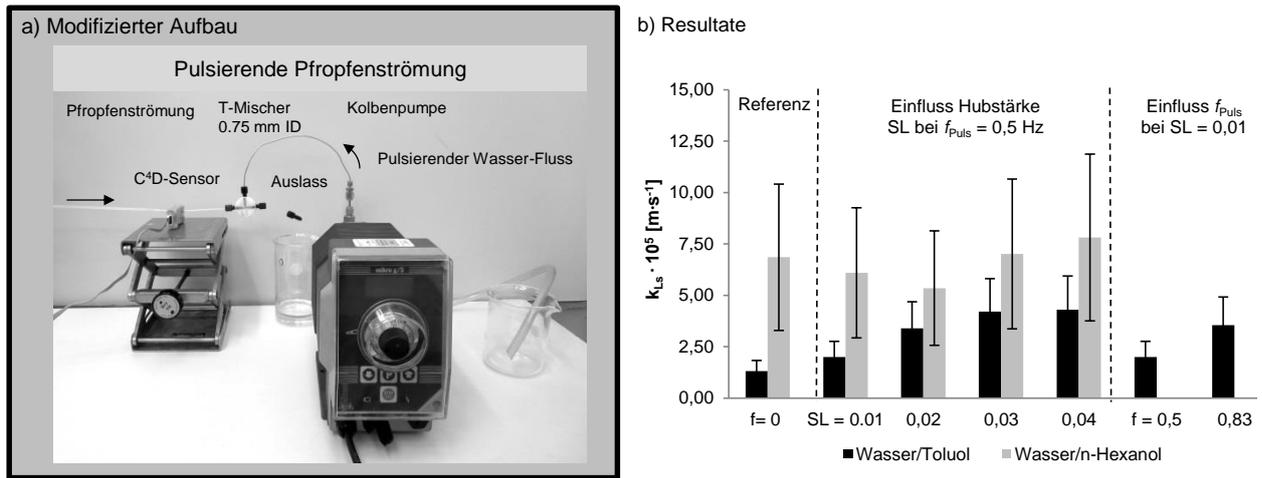
Lediglich die Kapillarwicklung zeigt hier eine tendenzielle Intensivierung. Diese Maßnahme ist bei beiden Strömungen stärker als die mäanderförmige Anordnung. Es wird vermutet, dass die k_{LS} -Steigerung auf überlagerte Dean-Wirbel zurückzuführen ist.

Insgesamt bleibt die Stofftransportintensivierung durch die Maßnahme „Kapillarorientierung“ aber gering. In der Wasser/Toluol-Pfropfenströmung wird die Referenzleistung der Wasser/*n*-Hexanol-Strömung in horizontaler Kapillare nicht erreicht, und für dieses System selbst ist nur eine Tendenz der Stofftransportintensivierung erkennbar. Für die gewickelte Kapillare als aussichtsreichste Maßnahme könnte eine stärkere k_{LS} -Steigerung durch höhere Strömungsgeschwindigkeiten mit stärker ausgeprägten Dean-Wirbeln möglich sein. Mit der Strömungsstabilität sind diesem Ansatz jedoch enge Grenzen gesetzt und andere Maßnahmen erscheinen erforderlich.

5.3.2. Pulsierende Pfropfenströmung

Eine Maßnahme zur Steigerung von Partikelmobilität und Stofftransport an oszillierenden Grenzflächen, die aus der Literatur bekannt ist¹⁴³, ist die pulsierende Strömung. Sie ist hier nach Wissen des Autors zum ersten Mal auf Fl./fl.-Pfropfenströmungen übertragen worden.

Dazu wurde folgende apparative Lösung zur Aufprägung der Pulsation realisiert: In Auslassnähe wurde bidest. Wasser durch Anschluss einer 0,75 mm ID-Stahlkapillare an einem 0,75 mm ID-T-Mischer puls förmig mit einer Kolbenpumpe (ProMinent® mikro g/5, ProMinent) injiziert. Dabei wurden Hublängen von $SL = 0,01 - 0,04$ m (engl. stroke length, SL) und Hubfrequenzen von $f_{Puls} = 0,5$ und $0,83$ Hz eingestellt. Stromaufwärts wurde die Pfropfenströmung während eines Pulses innerhalb von weniger als $0,03$ s ruckartig zurückgestoßen, wie CCD-Kameraaufnahmen zeigten. Dies ist wegen der kompressiblen Gaspolster in den Spritzen und der Suspensionsvorlage möglich. Die Pfropfenerzeugung wurde bei der geringen Frequenz nur bei ca. jedem fünften Pfropfen gestört. Die Pfropfen waren dann erheblich kürzer und diese Messdaten in der Chart™-Software herausgefiltert. Die Bandbreiten von SL und f_{Puls} sind also eingeschränkt. Unter gleichen Bedingungen wie zuvor wurde k_{LS} in der Wasser/Toluol- und Wasser/*n*-Hexanol-Strömung bei $\tau = 16$ s ermittelt.



a) Modifizierter Aufbau für pulsierende Pfropfenströmung, Länge C⁴D-Sensor bis 0,75 mm T-Mischer: 90 mm (0,75 mm ID PTFE), Länge 0,75 mm-T-Mischer bis Auslass: 50 mm (0,75 mm ID PTFE), pulsierende Wasserförderung von Kolbenpumpe mit 270 mm x 0,75 mm ID Stahlkapillare;
b) Experimentelle Resultate für k_{LS} als Funktion von Hub (SL = *Stroke length*) und Pulsfrequenz f_{Puls} in Wasser/Toluol- und Wasser/n-Hexanol-Pfropfenströmung mit $u_{Pfropfen} = 2,5 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$, $\Lambda = 0,37$ [-]
Abbildung 5.12: FI./fe.-Stofftransport in pulsierender Suspensionspfropfenströmung

Es wurde vermutet, dass der Rückstoß des wässrigen Pfropfens und die Trägheit der Partikel dazu führen, dass sich die Partikel relativ zum Pfropfen aus der Heckansammlung nach vorne bewegen. Deshalb wurde die Hublänge, d. h. die Weite des Rückstoßes variiert. Bei SL = 0,04 mm wurde der Pfropfen um seine eigene Länge zurückgestoßen, bei SL = 0,03 mm um die halbe Pfropfenlänge, bei SL = 0,02 mm ein Drittel und um ca. 10% bei SL = 0,01 mm. Zudem wurde die Frequenz f_{Puls} bei SL = 0,01 mm von 0,5 auf 0,83 Hz erhöht, um die Grenzen der Intensivierung auszuloten.

Die Ergebnisse in Abbildung 5.12 illustrieren, dass k_{LS} in der Wasser/n-Hexanol-Pfropfenströmung wiederum nicht signifikant beeinflusst wird. In der Wasser/Toluol-Strömung ist die Steigerung nun aber stärker als bei der mäanderförmigen Anordnung. Gegenüber dem Referenzfall ist k_{LS} bei hohen Frequenzen $f_{Puls} = 0,83$ Hz oder großen Hublängen SL = 0,04 mm mehr als verdoppelt.

Auf Basis der optischen Beobachtungen ist das direkt mit dem Rückstoß der intensiven Relativbewegung zu erklären, wenn die Partikel relativ zum Pfropfen stoßartig vom Pfropfenheck an die Frontkappe transportiert werden. Die Ergebnisse zeigen, dass k_{LS} mit zunehmender Frequenz, d.h. mit höherer Anzahl der Rückstöße innerhalb der Verweilzeit von 16 s, zunimmt.

Desweiteren steigt k_{LS} im Bereich von SL = 0,01 bis 0,03 mm mit der Hublänge. Bei SL = 0,03 wird der Pfropfen um seine halbe Länge zurückgestoßen. Partikel aus der Pfropfenmitte werden bis an die vordere Grenzfläche bewegt. Die Partikel aus der Heckkappe werden bis in die Pfropfenmitte transportiert. Eine weitere Erhöhung des Rückstoßweges auf SL = 0,04 mm bringt keine Steigerung mehr.

Bis hierhin erscheint die pulsierende Pfropfenströmung also eine wirkungsvolle Intensivierungsmaßnahme, mit der träge Systeme wie Wasser/Toluol stimuliert werden können. Allerdings erscheint die Anwendbarkeit eingeschränkt. Die Injektion von Wasser am Auslass kann unerwünscht sein. Und aus prozesstechnischer Sicht ist die Sensitivität gegenüber dem Gegendruck, $u_{Pfropfen}$ und $l_{Pfropfen}$ unvorteilhaft.

5.3.3. Periodischer Wandbenetzungswechsel

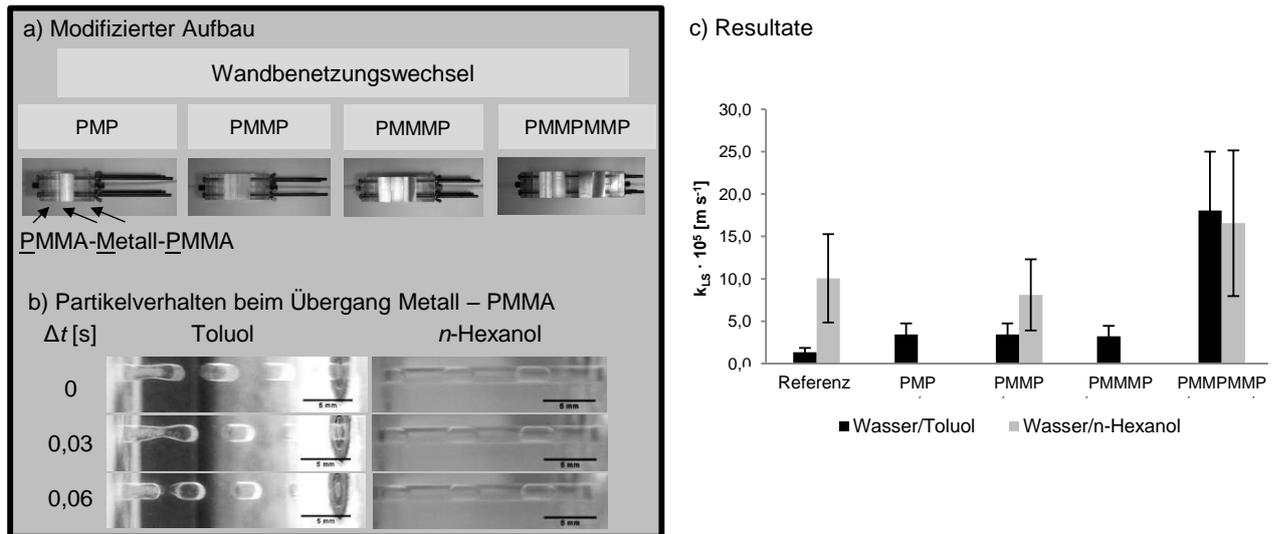
Der Wandbenetzungswechsel von organischer zu wässriger wandbenetzender Phase beim Übergang von Plastik- zu Stahlwandmaterial war aus der Fl./fl.-Phasentrennung gut bekannt (Kap. 3.4). Darauf basierend wurde die Idee entwickelt, diesen Effekt als statisches Mischprinzip auszunutzen. Es wurde vermutet, dass die wässrigen Pfropfenkappen beim periodischen Wechsel von Plastik- zu Stahlwand von konvexer (disperse Phase) zu konkaver (kontinuierliche Phase) Form umklappen und diese Phaseninversion eine Mischwirkung hervorruft.

Dazu wurden Module mit je 2 cm langen Stahl- oder PMMA-Blöcken konstruiert. In die Blöcke wurden runde Strömungskanäle mit 1,6 mm ID gebohrt und durch Einspannung abgedichtet. Dieses Modul aus alternierenden Stahl und PMMA-Einsätzen wurde an eine 20 cm lange 1,6 mm FEP-Kapillare angeschlossen. Stromabwärts wurde eine weitere Kapillare angeschlossen. Ihre Länge wurde so eingestellt, dass die gesamte Strömungstrecke auch bei unterschiedlich langen Modulen 40 cm beträgt und so k_{LS} aus der Umsatzmessung bei $\tau = 16$ s ermittelt wurde. Wiederum wurden die Wasser/Toluol- und Wasser/*n*-Hexanol-Strömung unter den Bedingungen aus Kap. 5.3.1 untersucht. Lediglich das Phasenverhältnis $\Lambda = 0,55$ [-] bzw. die Pfropfenlänge $l_{\text{Pfropfen}} = 4,8$ mm wurde zur Untersuchung der Wasser/Toluol-Pfropfenströmung erhöht.

Die experimentellen Resultate lieferten zunächst Einblicke in die fluid- und partikeldynamischen Vorgänge (Abbildung 5.13). Im Falle der Wasser/Toluol-Strömung bildet sich am Austritt aus dem Stahlelement ein Fortsatz, von dem die Pfropfen abreißen. Die abreißenden Pfropfen sind kürzer als die in den Stahlblock eintretenden. Deswegen wurde eine größere Eingangspfropfenlänge von 4,8 mm gewählt, um eine ausreichende Pfropfenlänge im Sensorbereich sicherzustellen. Wie auf den Kameraaufnahmen erkennbar, sammeln sich die Mikropartikel in diesem Fortsatz. Durch Messung der Pfropfenbeladung wurde festgestellt, dass diese Menge abgelagerter Partikel einen stationären Wert erreicht. Somit bilden sich also lokale Zonen hoher Beladung. Dies ist bei der Bewertung des effektiven Stofftransportkoeffizienten in Abbildung 5.13 c) zu berücksichtigen.

Wiederum wurde der Stofftransport in der Wasser/*n*-Hexanol-Strömung nicht signifikant beeinflusst. Hierbei wurde kein wässriger Fortsatz beobachtet. Deswegen liegt es nahe, dass die überraschend starke Stofftransportintensivierung in der Wasser/Toluol-Strömung darauf zurückzuführen ist.

Zur systematischen Aufklärung dieses Effektes wurde a) die Länge des invertierten Flusses mit 1, 2 oder 3 Stahlelementen (PMP, PMMP, PMMMP) und b) die Anzahl der Wechsel mit PMMP und PMMPMMP variiert. Es zeigt sich, dass ausschließlich die Anzahl der Wechsel entscheidend ist. Bei einem Wechsel im PMMP-Modul wird k_{LS} auf $3,4 \cdot 10^{-5} \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ verdoppelt. Bei zwei Inversionen im PMMPMMP-Modul wird sogar $k_{LS} = 18,1 \cdot 10^{-5} \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ erreicht. Im Gegensatz dazu steigert eine zunehmende Länge der Stahlsegmente bei PMP, PMMP und PMMMP den Stofftransportkoeffizienten k_{LS} nicht. Folglich scheint die Zirkulation mit einem einzigen toroidalen Wirbel im kontinuierlichen Segment (Kap. 4.1.2) nicht für eine Stofftransportbeschleunigung verantwortlich zu sein. Stattdessen bewirkt die lokale Partikelakkumulation eine schnelle Neutralisation und somit eine hohe effektive Stofftransportleistung.



a) Modulaufbauten (Zulauf und Ablauf: 1,6 mm FEP Kapillare $k_{Kap,Zulauf} = 20$ cm, Gesamtlänge 40 cm;
 b) CCD-Kameraaufnahmen von Pfropfen- & Partikelverhalten bei Übergang Metall-PMMA-Block in Wasser/Toluol & Wasser/*n*-Hexanol-Pfropfenströmung mit $u_{Pfropfen} = 2,5 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$, $\Lambda = 0,37$ [-],
 c) Experimentelle Resultate für k_{LS} bei verschiedenen Modulaufbauten in Wasser/Toluol- und Wasser/*n*-Hexanol-Pfropfenströmung mit $u_{Pfropfen} = 2,5 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$, $\Lambda = 0,55$ bzw. $0,37$ [-].

Abbildung 5.13: FI./fe.-Stofftransport bei periodischem Wandbenetzungswechsel

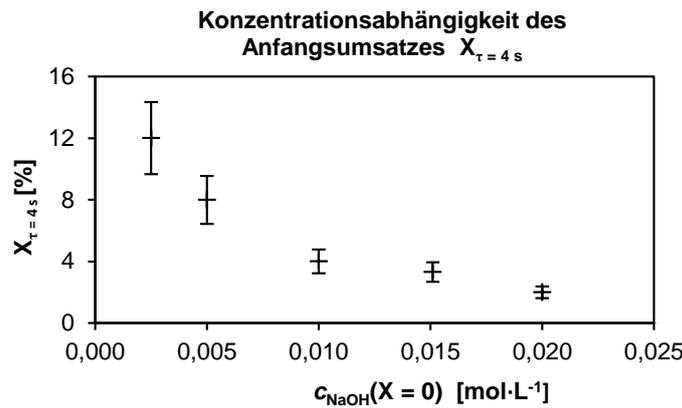
Dies könnte den Effekt des Wandbenetzungswechsels bei hohen Beladungen schwächen. Für geringe Beladungen ist er jedoch äußerst wirksam. Damit wird die bescheidene Stofftransportleistung in trägen Systemen sogar über die bei intensiver Zirkulation in der Wasser/*n*-Hexanol-Strömung hinaus gesteigert. Der negative Effekt der Segregation wird also mehr als kompensiert.

Zusammenfassend folgt aus dieser FI./fe.-Stofftransport-Charakterisierung und -optimierung:

- ✓ **Anwendbarkeit für detaillierte Untersuchungen und Flow chemistry:**
 Am entwickelten Versuchsstand sind exakte, leitfähigkeitsbasierte Online-Messungen möglich. Die Versuchsbedingungen sind gut reproduzierbar und die Einzel-Pfropfenanalyse ist möglich. Mit der implementierten Ionenaustausch-&-NaOH-Neutralisationsmethode kann der FI./fe.-Stofftransport exakt quantifiziert werden.
- ✓ **Wechselwirkung Fluid-/Partikeldynamik & FI./fe.-Stofftransport:**
 Die Partikelsegregation führt zu geringen Stofftransportraten. Eine homogene Suspendierung durch die Wahl der organischen Phase und der Partikel sind für den Stofftransport entscheidend. Sehr hohe Stofftransportraten können aber mit neuen Partikelgrößen von ca. $1 \mu\text{m}$, die in Rührkesselreaktoren wegen der Abtrennproblematik nicht eingesetzt werden, erreicht werden. So liegt das experimentell ermittelte Maximum in der Pfropfenströmung bei $k_{LS,1 \mu\text{m}} (\text{Pfropfenströmung}) = 151,8 \cdot 10^{-5} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ deutlich höher als $k_{LS,10 \mu\text{m}} (\text{Rührkessel}) = 80 \cdot 10^{-5} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ im Rührkesselreaktor. Das Suspensionskatalysekonzept erfüllt also einen der angestrebten Vorteile.
- ✓ **Resuspendierungsmaßnahmen:**
 Resuspendierungsmaßnahmen können Systeme mit träger interner Zirkulation oder trägem Partikelverhalten intensivieren, sind aber wirkungslos, wenn die Partikel inhärent mobil sind. Die Kapillarorientierung ist eine schwache Maßnahme, die pulsierende Strömung eine effektive, aktive Maßnahme und nur eingeschränkt anwendbar. Am aussichtsreichsten ist der periodische Wandbenetzungswechsel.

5.4. Detaillierte Simulation des Flüssig/fest-Stofftransportes

Bei der bisherigen Analyse des Fl./fe.-Stofftransportes wurden jedoch einige Fragen offen gelassen. Dazu zählt die Berücksichtigung der Partikeldiffusion. Anhand von Rührkolbenexperimenten wurde die Partikeldiffusion vernachlässigt, da der Anfangsumsatz konzentrationsunabhängig war (Abbildung 5.6 b)). In der Wasser/*n*-Hexanol-Pfropfenströmung war der Startumsatz $X_{\tau=4s}$ hingegen konzentrationsabhängig (Abbildung 5.14, Messung analog zu Kap. 5.2.3), wie es bei Partikeldiffusionslimitierung zu erwarten wäre. Deswegen war die simultane Betrachtung von Filmtransport und Partikeldiffusion mit dynamischer Modellierung der gekoppelten Transportvorgänge nötig.



Wasser/*n*-Hexanol-Pfropfenströmung mit $w_{IE} = 0,5$ Gew.-%,
 $x_p = 90 - 125 \mu\text{m}$, $u_{Pfropfen} = 2,5 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$, $\Lambda = 0,37$ [-]

Abbildung 5.14: Start-Umsatz als Funktion der Startkonzentration beim Ionenaustausch mit Neutralisation in der Suspensionspfropfenströmung (Grafik in Teilen modifiziert aus ¹⁹⁵)

Desweiteren konnte bislang nicht erklärt werden, warum k_{LS} in der Wasser/Toluol-Pfropfenströmung geringer als im Grenzfall rein diffusiven Transportes mit $Sh = 2$ ist. Dafür kommt nur eine zusätzliche Hemmung durch das vorgeschaltete konvektive Mischen und den Partikeltransport in Frage.

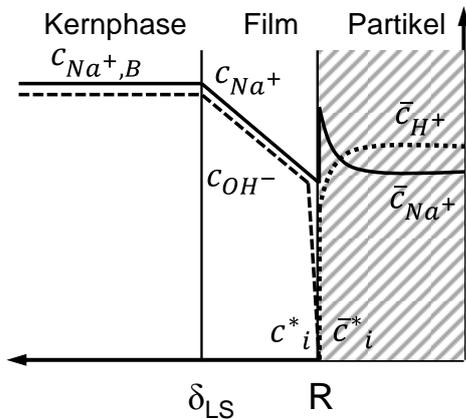
$$\frac{1}{k_{ges}} = \frac{1}{k_{mix}} + \frac{1}{k_{LS}} + \frac{1}{k_{SS}} \tag{2.6.}$$

Die Reihenschaltung der drei gekoppelten Stofftransportbeiträge nach Gl. (2.6.) kann ebenfalls nur mit numerischer Simulation aufgeklärt werden, die dann tiefere Einblicke in die pfropfeninternen Vorgänge liefert. Zuletzt soll die Detailanalyse das Potenzial zur experimentellen Validierung dynamischer Feststoffprozess-Modelle zeigen.

5.4.1. Dynamisches Modell der pfropfeninternen Stofftransportvorgänge

Die Mehrparameterschätzung (k_{mix} , k_{LS}) zum Flüssig-fest-Stofftransport wird durch mathematische Anpassung an ein dynamisches Simulations-Modell, wie von Kataoka et al.¹²⁵ für den Ionenaustausch an einem gelartigen (homogenen) Ionenaustauscher unter Berücksichtigung der Reaktion bereits beschrieben, ermittelt. Zusätzlich wird dieses Modell erstmalig um eine Aufteilung in zwei Bilanzräume zur Berücksichtigung der Vermischung- und Segregationseffekte erweitert.

a) Modell Ionenaustausch & Neutralisation



b) Modelle für Gesamtprozess

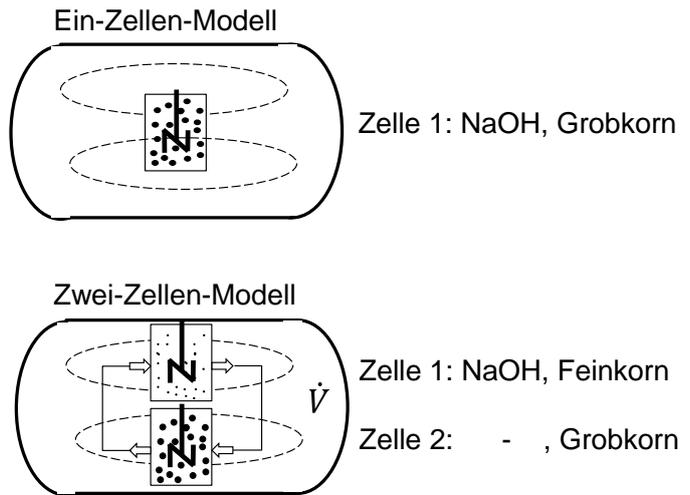


Abbildung 5.15: Schematische Darstellung a) der Konzentrationsprofile bei Ionenaustausch & Neutralisation sowie b) des Ein- & Zwei-Zellen-Modells (Grafik modifiziert aus ¹⁹⁵)

Zur Bestimmung des Flüssig-fest-Stofftransportkoeffizienten k_{LS} wurde zunächst das erwähnte dynamische Simulationsmodell für den Ionenaustausch mit instantaner Neutralisationsreaktion erstellt. Der Vorgang ist numerisch anspruchsvoll, da an der Fl./fe.-Grenzschicht steile Konzentrationsgradienten auftreten können. Die Simulation mittels Finite-Elemente-Methode (FEM) und Crank-Nicholson-Verfahren in *MATLAB*[®] *R2006a* war aus diesem Grund nicht numerisch stabil. Das Modell wurde stattdessen in *gPROMS*[®] 3.5.3 (Process Systems Enterprise, PSE) auf Basis der numerischen Methode von orthogonaler Kollokation auf finite Elemente (OCFEM) mit 100 Elementen und je 4 Kollokationspunkten implementiert²⁰³.

Der Ablauf des Ionenaustausches mit scharfer Neutralisationsreaktionsfront an der Partikeloberfläche ist in Abbildung 5.15 skizziert. Die zugrundeliegenden Annahmen und Modellgleichungen sind in Tabelle 5.4 und Tabelle 5.5 zusammengestellt.

Tabelle 5.4: Randbedingungen zur Modellierung des Ionenaustausches

Teilprozess	Annahmen
Intrapartikulärer Transport	<ul style="list-style-type: none"> - konstante Eigendiffusionskoeffizienten - Donnan-Ausschluss der Co-Ionen OH^- im Partikel - Stoffströme nur durch Diffusion gemäß Nernstgleichung gekoppelt - isothermer Ionenaustausch - monodisperse, monovalente, sphärische, gelartige Partikel - konstanter Selektivitätskoeffizient - instantaner Ionenaustausch an fixierten Ionen - keine Änderung des Quellzustandes - NaOH-Unterschuss
Filmtransport	<ul style="list-style-type: none"> - verdünnte Lösung - kein elektroosmotischer Solventtransport
Reaktion	<ul style="list-style-type: none"> - sofortiges Neutralisations- und Ionenaustauschgleichgewicht an der Partikeloberfläche

Beim gegenläufigen Transport im Partikel sind Stoffströme von Na^+ und H^+ durch die Elektroneutralitäts- und Nettoladungstransportbedingung verknüpft. Damit reicht die Berechnung des Na^+ -Konzentrationsprofils in radialen Koordinaten zur vollständigen Zustandsbeschreibung aus. Dabei lässt sich die Nernstgleichung in Form des zweiten Fick'schen Gesetzes, allerdings mit einem konzentrationsabhängigen Diffusionskoeffizienten, darstellen. Das macht die Lösung des Modells mathematisch anspruchsvoll. Die Elektroneutralitätsbedingung dient auch zur Bilanzierung der Ionenaustauscherserschöpfung. Der Filmtransport unterliegt ebenfalls der Nettoladungstransport- und Elektroneutralitätsbedingung, sodass Na^+ und das Co-Ion OH^- parallel durch den Film transportiert werden. Der Stoffstrom wird hierbei als Stoffübergang mit k_{LS} beschrieben.

Über den konventionellen Film- und Partikeltransport hinausgehend, führen die Diffusion von H^+ durch das Partikel und der simultane Transport von OH^- zur instantanen Neutralisation zu H_2O an der Partikeloberfläche. Die verbleibende Ionenkonzentration ergibt sich aus dem Autoprotolysegleichgewicht von H_2O . Des Weiteren wird angenommen, dass der Ionenaustausch an der Partikeloberfläche zu jeder Zeit im Gleichgewicht ist. Die Konzentrationsverhältnisse an der Partikeloberfläche werden dann durch den Selektivitätskoeffizienten $K_{\text{H}^+}^{\text{Na}^+}$ beschrieben. Aus diesem Gleichgewichtszustand muss die Na^+ -Konzentration an der Partikeloberfläche $c_{\text{Na}^+}(R)$ in der Filmphase ermittelt werden, um Film- und Partikeltransportströme zu verknüpfen. Dazu dient die Ionenbilanz in der Partikelphase und die Annahme von $\text{pH} > 7$, sodass die H^+ -Konzentration in der Filmphase ($R \leq r \leq R + \delta_{LS}$) durch die Anwesenheit von OH^- -Ionen auf $c_{\text{H}^+}(R) \leq \sqrt{K_W}$ bzw. maximal $c_{\text{H}^+}(R) \approx \sqrt{K_W}$ beschränkt ist¹⁹⁶.

Auf Basis dieser Modellvorstellung am Einzelpartikel liefert die Bilanzierung der Natriumhydroxidkonzentration in der Flüssig-Kernphase unter Berücksichtigung des Ionenaustauschervolumenanteils $(1 - \epsilon_{IE}) \cdot \epsilon_{IE}^{-1}$ den Umsatz-Zeit-Verlauf. Dafür gelten die in Tabelle 5.5 dargestellten Rand- und Anfangsbedingungen, die von einem zunächst vollständig mit H^+ -Ionen beladenen Ionenaustauscher und einer Flüssig-Kernphasenkonzentration von $c_{\text{Na}^+,B,0}$ ausgehen.

Für den Fall einer nichthomogenen Feststoff- oder NaOH-Verteilung im wässrigen Pfropfen, sowie für das Auftreten mehrerer Partikelgrößenklassen wird dieses Modell zudem um zwei Aspekte erweitert:

Zur Berücksichtigung mehrerer Partikelgrößenklassen mit individuellen Stofftransportparametern k_{LS} werden der Ionenaustausch und die radialen Konzentrationsprofile für i Klassen separat berechnet. Dazu ist in den Modellgleichungen lediglich die Bilanz (5.22) zu modifizieren,

$$\frac{dc_{\text{NaOH,B}}}{dt} = \frac{3(1-\epsilon_{IE})}{\epsilon_{IE}} \cdot \sum_i \frac{\varphi_i}{R_i} \cdot J_{\text{Na}^+}(R_i) \quad (5.6)$$

wobei ϵ_{IE} den Gesamtflüssigkeitsphasenanteil bezeichnet, $(1 - \epsilon_{IE})$ demzufolge der Gesamtfeststoffvolumenanteil ist und φ_i den volumetrischen Anteil der i -ten Korngrößenklasse in der Feststoffphase bezeichnet.

Tabelle 5.5: Modell zur dynamischen Simulation des Ionenaustausches mit Neutralisationsreaktion

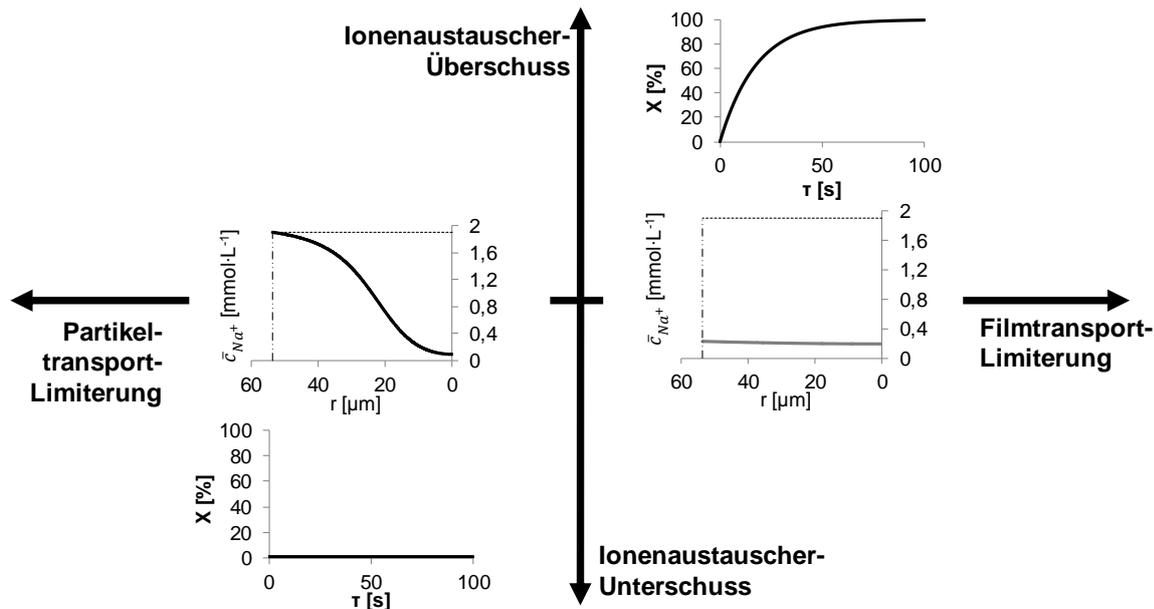
Teilprozess	Gleichung	Nr.
Intrapartikulärer Transport	Transportgleichung $\frac{\partial \bar{c}_{Na^+}}{\partial t} = -\frac{1}{r^2} \frac{\partial r^2 \bar{J}_{Na^+}}{\partial r} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{D_{Na^+} D_{H^+} (c_{Na^+} + c_{H^+})}{c_{Na^+} D_{Na^+} + c_{H^+} D_{H^+}} r^2 \frac{\partial \bar{c}_{Na^+}}{\partial r} \right)$	$0 \leq r \leq R$ (5.7)
	Nettoladungstransport $\bar{J}_{Na^+} = -\bar{J}_{H^+}$	$0 \leq r \leq R$ (5.8)
	Elektroneutralität $\bar{c}_{Na^+} + \bar{c}_{H^+} = \bar{c}_0$	$0 \leq r \leq R$ (5.9)
	Symmetriebedingung $\frac{\partial \bar{c}_{Na^+}}{\partial r} = 0$	$r = 0$ (5.10)
	Stetigkeit des Stoffstroms $\frac{D_{Na^+} D_{H^+} (c_{Na^+} + c_{H^+})}{c_{Na^+} D_{Na^+} + c_{H^+} D_{H^+}} \frac{\partial \bar{c}_{Na^+}}{\partial r} = k_{LS} \cdot (c_{Na^+}(R + \delta_{LS}) - c_{Na^+}(R))$	$r = R$ (5.11)
	Startbedingung $\bar{c}_{H^+} = \bar{c}_0$	$t = 0, 0 \leq r \leq R$ (5.12)
Filmtransport	Transportgleichung $J_{Na^+} = k_{LS} \cdot (c_{Na^+}(R + \delta_{LS}) - c_{Na^+}(R))$	(5.13)
	Nettoladungstransport $J_{Na^+} = J_{OH^-}$	$R \leq r \leq R + \delta_{LS}$ (5.14)
	Elektroneutralität $c_{Na^+} = c_{OH^-}$	$R \leq r \leq R + \delta_{LS}$ (5.15)
	Stetigkeit des Stoffstroms $\frac{dc_{NaOH,B}}{dt} = \frac{(1-\varepsilon_{IE})}{\varepsilon_{IE}} \cdot \frac{3}{R} J_{Na^+}(R + \delta_{LS})$	$r = R + \delta_{LS}$ (5.16)
	Stetigkeit der Konzentration $c_{NaOH,B} = c_{Na^+}(R + \delta_{LS})$	$r = R + \delta_{LS}$ (5.17)
	Startbedingung: $c_{Na^+} = 0$ $c_{OH^-} = 10^{-7} mol/L$	$t = 0, R \leq r \leq R + \delta_{LS}$ (5.18)
Neutralisation	Ionenaustauschgleichgewicht $K_H^{Na^+} = \frac{c_{Na^+}^* c_{H^+}^*}{c_{H^+}^* c_{Na^+}^*}$	$r = R$ (5.19)
	Autoprotolyse $K_W = c_{H^+} \cdot c_{OH^-} = 10^{-14} mol^2 \cdot L^{-2}$	$R \leq r \leq R + \delta_{LS}$ (5.20)
	Oberflächenkonzentration $c^*_{Na^+}(R) = \frac{\bar{c}_{Na^+}(R) \sqrt{K_W}}{(c_0 - \bar{c}_{Na^+}(R)) K_H^{Na^+}}$	$r = R$ (5.21)
Kernphase	Bilanzgleichung $\frac{dc_{NaOH,B}}{dt} = \frac{(1-\varepsilon_{IE})}{\varepsilon_{IE}} \cdot \frac{3}{R} J_{Na^+}(R)$ und $X = 1 - \frac{c_{NaOH,B}}{c_{NaOH,B,0}}$	(5.22)
	Startbedingung $c_{NaOH,B} = c_{NaOH,B,0}$	$t = 0$ (5.23)
Parameterschätzung	$\Phi = \frac{N}{2} \ln(2) + \frac{1}{2} \min_{k_{LS,i}, \dot{V}} \left\{ \sum_{i=1}^N \ln(\sigma_{X,i}^2) + \frac{(X_{i,model} - X_{i,exp})^2}{\sigma_{X,i}^2} \right\}$ mit $\sigma_{X,i}^2 = (1 + X_i)^2, \sigma_{k_{LS,i}}^2 = \sigma_V^2 = 0,001$	(5.24)

Die zweite Erweiterung, die Berücksichtigung inhomogener Feststoff- und NaOH-Verteilungen im Pflöfen, wird mit einem bewusst möglichst einfachen Ansatz, der Aufteilung des Bilanzraumes in zwei Zellen, umgesetzt. Zwischen den Zellen mit individuellem Feststoff- und Natriumhydroxidgehalt, findet ein konvektiver Austausch der Flüssigphasen mit dem Volumenstrom \dot{V} statt (ein Transport des Feststoffes zwischen den Zellen wird aus später diskutierten Gründen nicht vorgesehen, vgl. Abbildung 5.15 b)). Hierbei können die Volumina der Zellen 1 und 2, V_1 und V_2 , ebenso frei gewählt werden, wie die Feststoffanteile $(1-\varepsilon_{IE,1})$ und $(1-\varepsilon_{IE,2})$, die Start-Kernphasenkonzentration $c_{Na^+,B,0,1}$ und $c_{Na^+,B,0,2}$ und der Austauschvolumenstrom \dot{V} bzw. die hydrodynamische Zellenaustauschrate $k_{mix} = \frac{\dot{V}}{V_i}$. Wiederum sind bei den Modellgleichungen die Vorgänge an den Einzelpartikeln der i Größenklassen separat und nun auch für die jeweiligen Zellen individuell zu ermitteln. Darüber hinaus muss die Kernphasenbilanz um den konvektiven Transport erweitert werden (hier beispielhaft für die 1. Zelle dargestellt):

$$\frac{dc_{NaOH,B,1}}{dt} = \frac{\dot{V}}{V_1} \cdot (c_{NaOH,B,2} - c_{NaOH,B,1}) - \left(\frac{3(1-\varepsilon_{IE,1})}{\varepsilon_{IE,1}} \sum_i \frac{\varphi_{1,i}}{r_{1,i}} \cdot J_{1,i}(R) \right) \quad (5.25)$$

Für die Berechnung des Umsatzes ergibt sich dann:

$$X(t) = 1 - \frac{c_{NaOH,B,1} \cdot V_1 + c_{NaOH,B,2} \cdot V_2}{c_{NaOH,B,1,0} \cdot V_{1,0} + c_{NaOH,B,2,0} \cdot V_{2,0}} \quad (5.26)$$



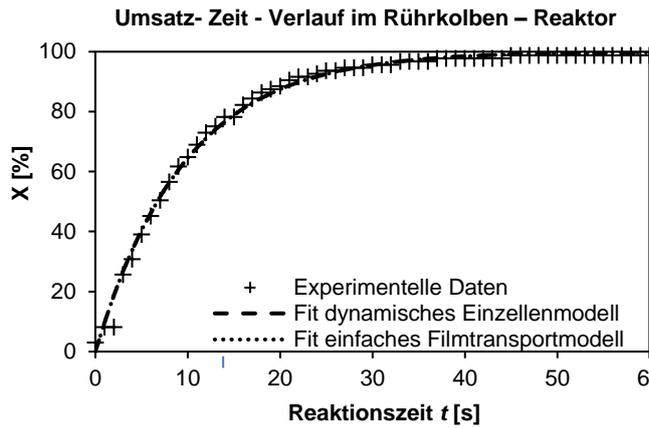
Simulation des Umsatz-Verweilzeit-Verlaufes und des intrapartikulären, radialen Na^+ -Konzentrationsprofils im Ein-Zellen-Modell unter Filmtransport und Natriumhydroxidlimitierung ($k_{LS} = 1 \cdot 10^{-5} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$, $c_{\text{NaOH,B,0}} = 5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, $t = 10 \text{ s}$) sowie Partikeltransportlimitierung und Natriumhydroxidüberschuss ($k_{LS} = 1000 \cdot 10^{-5} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$, $c_{\text{NaOH,B,0}} = 300 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, $t = 0,5 \text{ s}$) (konstante Parameter: $x_p = 107,5 \mu\text{m}$, $w_E = 0,5 \text{ Gew.}\%$ bzw. $\varepsilon = 0,9976$ [-], $\bar{c}_0 = 1,899 \text{ meq} \cdot \text{mL}_{\text{feucht}}^{-1}$)

Abbildung 5.16: Simulation von Partikel- & Filmtransportlimitierung sowie NaOH-Über- & -Unterschuss (Grafik modifiziert aus ¹⁹⁵)

Damit enthält das Zwei-Zellen-Modell mehrere unbekannte Parameter, den Filmtransportkoeffizienten $k_{LS,j,i}$ und den „Volumenstrom“ \dot{V} . Diese werden mit einem statistischen Fit des Modells an den experimentellen Umsatz-Zeit-Verlauf mit Hilfe der „gPROMS Parameter Estimation“-Funktion geschätzt (5.24). Für den experimentell bestimmten Umsatz wird ein „linearer Varianz“-Ansatz und für die zu schätzenden Parameter eine konstante Varianz von 0,001 [-] verwendet. Damit liefert die Parameterschätzung durch Minimierung der Fehlerfunktion die wahrscheinlichsten Werte der gesuchten Parameter.

Dieses numerische Modell gleicht dem von Kataoka et al.¹²⁵. Die numerische Lösung mit orthogonaler Kollokation auf finite Elemente ist gegenüber der Methode finiter Differenzen aber deutlicher stabiler, gerade beim Auftreten steiler Gradienten. Mit diesem Modell ist es daher möglich, den Ionenaustauschprozess über weite Parameterbereiche zu simulieren. Abbildung 5.16 zeigt, dass sich Filmtransportlimitierung mit einem steilem Umsatz-Verweilzeit-, aber flachem radialen Konzentrationsverlauf ebenso abbilden lässt wie der umgekehrte Fall bei Partikeldiffusionslimitierung. Hierzu wurden der Flüssig-fest-Stofftransportkoeffizient um den Faktor 1000 und die Kernphasenkonzentration um den Faktor 60 erhöht. Damit ist die numerische Tragfähigkeit des Modells im untersuchten Bereich erwiesen.

Inwieweit der Prozess zudem physikalisch korrekt wiedergegeben wird, zeigt Abbildung 5.17. Der experimentelle Umsatz-Zeit-Verlauf der Rührkolbenmessung lässt sich mit mathematischem Fit des Filmtransportkoeffizienten k_{LS} sehr gut durch das Ein-Zellen-Modell wiedergeben. Die gute Übereinstimmung des ermittelten Koeffizienten $k_{LS} = 21,0 \cdot 10^{-5} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ deutet auf eine vollständige Filmtransportlimitierung und die Gültigkeit von Gleichung (5.4) hin. Der Vorgang wird also auch physikalisch richtig beschrieben. Dafür sind nur die bereits zitierten Stoffparameter in das Ein-Zellen-Modell implementiert worden (Tabelle 5.6).



Ergebnisse der Modellanpassung:
 dynamisches Ein-Zellenmodell $k_{LS} = 21,0 \cdot 10^{-5} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$
 einfaches Filmtransportmodell $k_{LS} = 21,0 \cdot 10^{-5} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$

Tabelle 5.6: Ein-Zellen-Modell-Parameter

Parameter	Ein-Zellen-Modell	
Diffusionskoeffizienten	\bar{D}_{Na^+}	$0,205 \cdot 10^{-9} \text{ [m}^2 \cdot \text{s]}$
	\bar{D}_{H^+}	$2,42 \cdot 10^{-9} \text{ [m}^2 \cdot \text{s]}$
Selektivitätskoeffizient	$K_{H^+}^{Na^+}$	2,46 [-]
Austauschkapazität	\bar{c}_0	1,899 [meq·mL _{feucht} ⁻¹]
Partikelgröße	x_p	100 [µm]
Katalysatorbeladung	ϵ_{IE}	0,9912 [-]
Startkonzentrationen	$c_{NaOH,B,O}$	0,005 [mol·L ⁻¹]
Durch Fit ermittelt:		
Stofftransportkoeff	k_{LS}	$21,0 \cdot 10^{-5} \text{ [m} \cdot \text{s}^{-1}]$

Abbildung 5.17: Vergleich von Messdaten, analytische Auswertung & Simulation bei einphasigem Rührkolben-Stofftransport (Grafik modifiziert aus ¹⁹⁵)

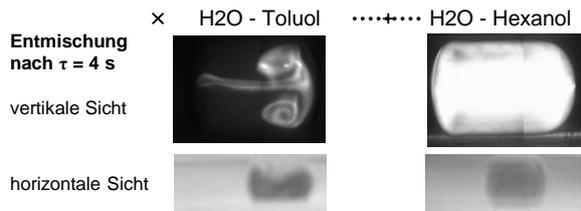
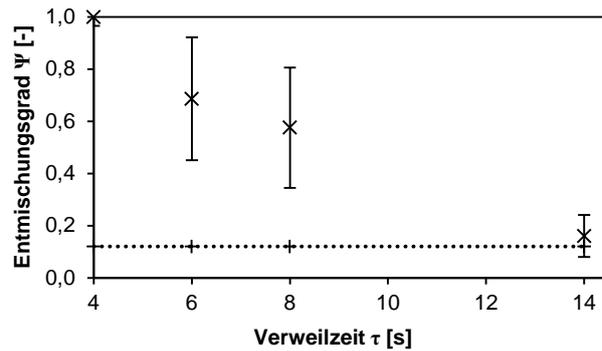
Als Ergebnis dieser methodischen Entwicklungsarbeiten, steht ein leistungsfähiges Werkzeug zur Untersuchung der Stofftransporteffekte zur Verfügung. Die Ein- und Zwei-Zellen-Modelle erlauben eine multiple Parameterschätzung von k_{LS} , k_{mix} und ϵ_{IE} und geben damit Einblick in die seriellen Stofftransportvorgänge.

5.4.2. Experimentelle Charakterisierung pfpfeninterner Vermischung

Das konvektive Mischen der wässrigen NaOH-Lösung und Suspension am 3-Wege-T-Mischer im 45° Winkel lässt sich mit den bekannten Literaturdaten nicht abschätzen. Deswegen wurde dieser Vorgang nach Wissen des Autors erstmals in großen 1,6 mm ID Kapillardimensionen und bei schwacher Zirkulation untersucht. Die Ergebnisse gaben eine Einschätzung, ob dieser Vorgang zum langsamen Stofftransport beitragen kann und das Zwei-Zellen-Modell erforderlich ist. Zur Absicherung wurden zwei verschiedene Visualisierungsmethoden eingesetzt.

Zur Visualisierung mit Säurefuchsin wurde der Aufbau aus Abbildung 5.5 verwendet. Im dort als NaOH-Zulauf gekennzeichneten Strom wurde eine wässrige Lösung eingeleitet, die durch Zugabe einer Spatelspitze Säurefuchsin pro 1 L Wasser intensiv rot eingefärbt ist. Die Pfpfen wurden nach 3, 7 und 14 cm mit einer CCD-Kamera (Canon PowerShot A640) optisch erfasst und die Mischungsmuster qualitativ ausgewertet. Dabei wurden Wasser/Toluol- und Wasser/n-Hexanol-Strömungen mit $u_{Pfpfen} = 1,0 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$ und $l_{Pfpfen} = 3,2 \text{ mm}$ angewendet.

Die quantitative Bewertung wurde mit der zweiten Methode, dem Fluoreszenzquenchen, möglich. Dazu wurde das Prinzip der pH-sensitiven Fluoreszenzintensität von Uranin⁵⁶ und der Fluoreszenzmikroskopaufbau (Abbildung 4.1) ausgenutzt. Am 3-Wege-T-Mischer wird über den vertikalen Zulauf eine wässrige HCl-Lösung mit $c_{HCl,0} = 0,01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, die zudem mit Uranin gesättigt ist, und über den 45° geneigten Zulauf eine Natriumhydroxidlösung von $c_{NaOH,0} = 0,01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ zugeführt. Die im sauren Milieu gequenchte Fluoreszenz zeigt die lokale Kontaktierung beider wässriger Zuläufe an. An Positionen von 4, 6, 8 und 12 s Verweilzeit wurden Bildsequenzen von fünf Pfpfen aufgenommen (in vertikaler Blickrichtung und fokussiert auf die mittlere Pfpfenachse) und mit einem Bildbearbeitungscode in MATLAB[®] R2006a ausgewertet.



Fluoreszenzoptische Messung der Flüssig-flüssig-Vermischungsgeschwindigkeit in Wasser/Toluol- und Wasser/*n*-Hexanol-Pfropfenströmung als Funktion der Verweilzeit und optische Aufnahme des Entmischungszustands am ersten Messpunkt nach 4 s Verweilzeit

$$u_{\text{Pfropfen}} = 2,5 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}, \Lambda = 0,55 [-]$$

- vertikale Sicht durch Fluoreszenzquenchen (helle Bereiche zeigen Kontaktierung NaOH-HCl)

- horizontale Sicht bei Säurefuchsinanfärbung (dunkle Bereiche zeigen Säurefuchsin, hierbei $u_{\text{Pfropfen}} = 1,0 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$)

Abbildung 5.18: Pfropfeninterne konvektive Vermischung nach Zuführung am 3-Wege-T-Mischer (Grafik modifiziert aus ¹⁹⁵)

Der Entmischungsgrad Ψ wird analog zu (2.14.) definiert. Er ist das Verhältnis der mittleren Standardabweichungen der Fluoreszenzintensität aus fünf Bildern $\bar{\sigma}_i$ (gemessen als Graustufenintensität) an einer bestimmten Position i zur der bei einer Position mit 4 s Verweilzeit $\bar{\sigma}_{4 \text{ s}}$ (maximal detektierbare Entmischung):

$$\Psi_i = \frac{\bar{\sigma}_i}{\bar{\sigma}_{4 \text{ s}}} \quad (5.27)$$

Dabei werden in der horizontal ausgerichteten FEP-Kapillare von 1,6 mm Pfropfenströmung mit Toluol und *n*-Hexanol bei $u_{\text{Pfropfen}} = 2,5 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$ und $\Lambda = 0,55 [-]$ untersucht.

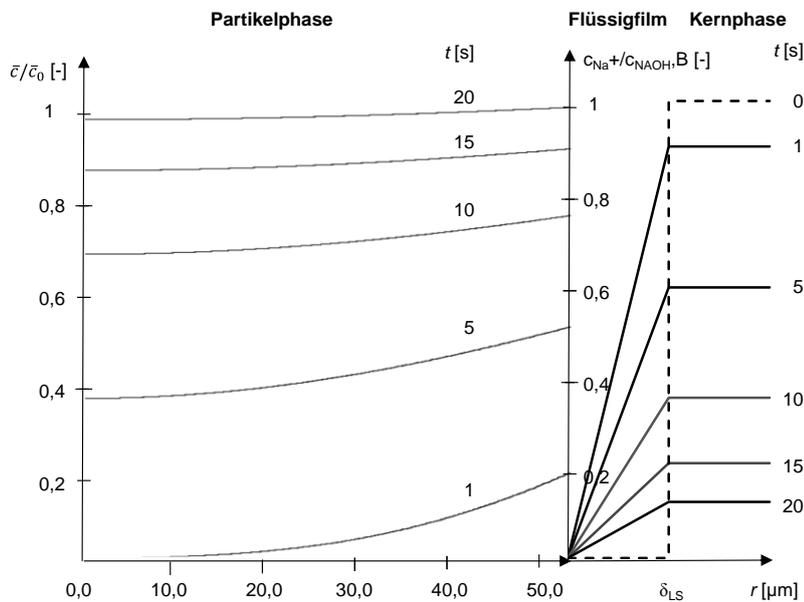
Die Ergebnisse zeigen deutlich, dass die Vermischung nicht in jedem Fall schnell ist (Abbildung 5.18). In der Wasser/Toluol-Strömung ist die vollständige Vermischung erst nach ca. 14 s erreicht, wie der Abfall des Entmischungsparameters ψ zeigt (der Wert 0 wird aufgrund des schwarzen Bildhintergrunds nicht erreicht). In der Wasser/*n*-Hexanol-Strömung ist dieser Vorgang aber schon nach $< 4 \text{ s}$ abgeschlossen. Außerdem zeigt sich, dass der Pfropfen zwar zunächst in eine NaOH-reiche, untere Pfropfenhälfte und eine wasserreiche, obere Pfropfenhälfte, aufgeteilt ist, die Partikel jedoch schwerkraftbedingt sedimentieren. Folglich hat das verzögerte Vermischen der Zuläufe einen geringeren Einfluss auf die Kontaktierung von Ionenaustauscher und NaOH, als zunächst vermutet ist. Dies ist bei der folgenden modellbasierten Bestimmung der Mischrate zu beachten.

In jedem Fall zeigen die Ergebnisse aber, dass das konvektive Mischen einen nennenswerten Widerstand in der Stofftransportreihenschaltung haben kann. Es ist also nicht zu vernachlässigen und erfordert die aufwändigeren Simulationen mit dem Zwei-Zellen-Modell.

5.4.3. Bestimmung der Stofftransportparameter durch Parameterfit

Zu bewerten sind nun, ausgehend vom Partikel, die Beiträge von Partikeldiffusion, Filmtransport und dem konvektiven Mischen.

Die Partikeldiffusion wurde bislang basierend auf dem zeitlichen Umsatzprofil, der Startkonzentrationsunabhängigkeit und der Helferich-Zahl vernachlässigt (Kap. 5.2.1). Die numerische Simulation des gekoppelten Partikel- und Filmtransports erlaubt aber nun eine belastbare quantitative Bewertung der Partikeldiffusion. Ein Maß sind die Konzentrationsgradienten im Partikel und Film. Am Beispiel der zeitlichen Entwicklung der ortsaufgelösten extra- und intrapartikulären Konzentrationsprofile bei schnellem Filmtransport mit $k_{LS} = 21,0 \cdot 10^{-5} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ (Abbildung 5.19), wie er zuvor experimentell ermittelt wurde, zeigt die dynamische Simulation mit dem Ein-Zellen-Modell, dass die partikelinternen Konzentrationsgradienten flach sind. (Abbildung 5.19). Der Partikeldiffusions-Stoffstrom ist also bereits ohne Aufbau eines steilen Konzentrationsprofils bzw. ohne eine große Potenzialdifferenz äquivalent zum Film-Stoffstrom und damit schnell.



(Simulation unter den in Abbildung 5.17 genannten Bedingungen)

Abbildung 5.19: Simulationsergebnisse der intra- und extrapartikulären Konzentrationsgradienten

Quantitativ ausgedrückt setzt sich die charakteristische Stofftransportzeit zum Erreichen von 95%-igen Umsatz aus Filmtransport- und Partikeldiffusions-Zeit zusammen:

$$\begin{aligned} \tau_{95\%} &= \tau_{95\%,\text{Film}} + \tau_{95\%,\text{Partikel}} & (5.28) \\ 28,6 \text{ s} &= 28,59 \text{ s} + 0,01 \text{ s} \end{aligned}$$

($\tau_{95\%,\text{Film}}$ simuliert mit Erhöhung \bar{D}_{Na^+} und \bar{D}_{H^+} um Faktor 10^5 ,
 $\tau_{95\%,\text{Partikel}}$ simuliert mit Erhöhung k_{LS} um Faktor $2 \cdot 10^3$)

Folglich beträgt der Anteil der Filmdiffusion 99,96%, und die Partikeldiffusion ist mit einem Anteil von 0,04% selbst bei schnellem Filmtransport vernachlässigbar. Die obigen Annahmen waren also zutreffend, und die weitere Stofftransportanalyse beschränkt sich auf den Filmtransport und das konvektive Mischen.

Zur experimentell eindeutigen Unterscheidung der Transporteffekte wurden die Stofftransportmessungen in Pfropfenströmungen mit geringer Geschwindigkeit von $u_{\text{Pfropfen}} = 1,0$ oder $2,5 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$ und Auflösung bei geringeren Verweilzeiten bzw. $k_{\text{Kap}} = 5, 10, 15, 20, 30, 40, 60 \text{ cm}$ herangezogen (Kap. 5.2). Die schwerkraftbedingte Segregation verläuft dann schneller und das Mischen langsamer, sodass die Zeitskalen beider Effekte stärker getrennt werden.

Da die Partikeldiffusion nun keine Rolle spielt, wirft die Konzentrationsabhängigkeit des Startumsatzes (Abbildung 5.14) zunächst eine grundlegende Frage auf, die vor der weiteren Analyse zwingend zu beantworten ist. Gibt es noch weitere Phänomene, die beim Fl./fe.-Stofftransport und Ionenaustausch berücksichtigt werden müssen?

Daraufhin wurden zunächst methodische Fehlerquellen ausgeschlossen, beispielsweise die titrimetrische Bestimmung des Feststoffgehaltes, die Kalibrierung sowie ein sprunghafter Stofftransport bei der Querschnittsreduzierung vor dem C^4D -Sensor oder der Pfropfen-erzeugung (Kap. 5.1).

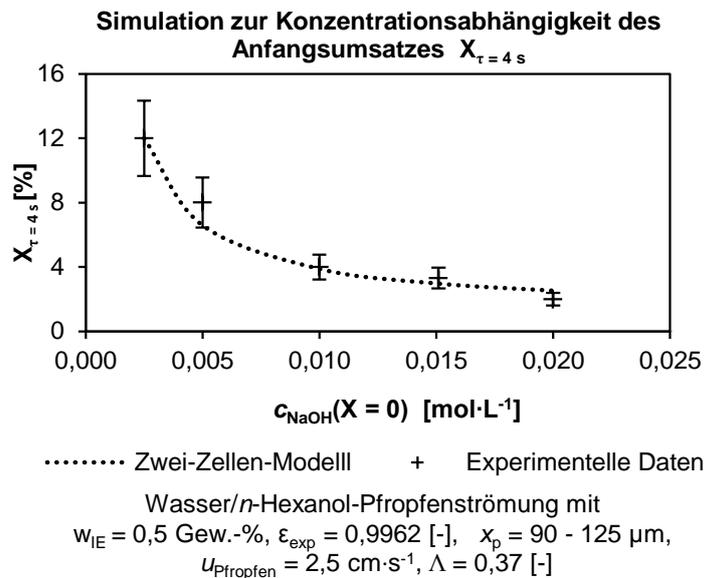


Abbildung 5.20: Start-Umsatz als Funktion der Startkonzentration beim Ionenaustausch mit Neutralisation in der SPS; experimentelle Werte und numerische Simulation mit Fit-Resultaten $k_{\text{LS},2,1} = 8,13\cdot 10^{-5} \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, $k_{\text{mix}} = 0,075 \text{ s}^{-1}$, $\epsilon_{1,2} = 0,999712 \text{ [-]}$ (bei $c_{\text{NaOH},B} = 0,0025 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) (Grafik modifiziert aus¹⁹⁵)

Die Aufklärung dieses Effektes gelang stattdessen mit einer detaillierten Betrachtung von Fluid- und Partikeldynamik. Denn die in Abbildung 5.20 gezeigte Simulation dieses Verhaltens war nur mit Hilfe des Zwei-Zellen-Modells möglich. Hierzu wurden die Modellparameter \dot{V} , $k_{\text{LS},2,1}$ aus der Messung in Abbildung 5.22 sowie die nachfolgend erläuterten Parameter $\epsilon_{1,2}$ und φ_1 aus der ersten Messung bei $0,0025 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ermittelt und anschließend nur der Konzentrationsstartwert in der Simulation variiert.

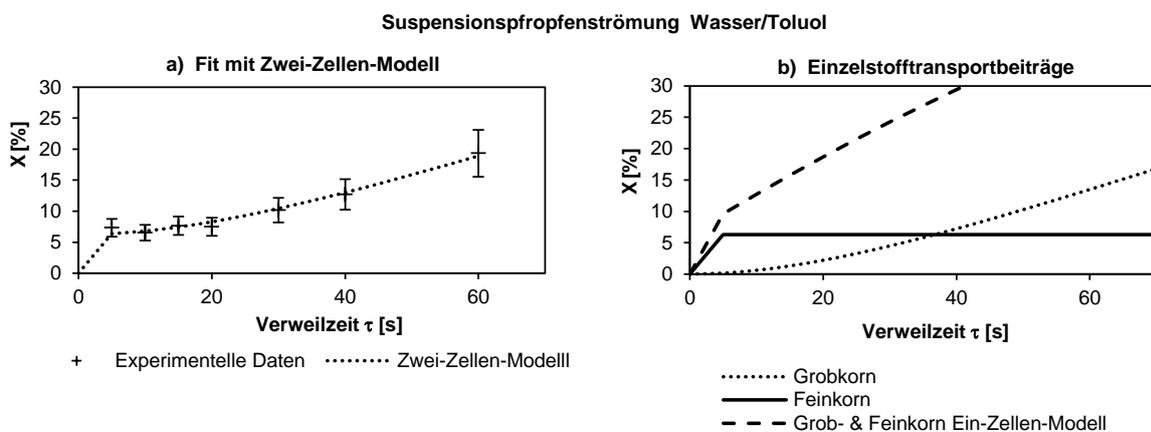
Prinzipiell ließe sich der konzentrationsabhängige Startumsatz mit einer unvollständigen Mischung von Natriumhydroxid- und Suspensionslösung nach der Pfropfenbildung erklären. Nach der Untersuchung des Vermischungsvorgangs (Kap. 5.4.2) ist die Natriumhydroxidlösung in der Wasser/*n*-Hexanol-Strömung aber schon nach $< 4 \text{ s}$ im Pfropfen gemischt. Das kann also nur bedingt erklären, warum der Anfangsumsatz $X_{T=4\text{ s}}$

konzentrationsabhängig ist. Als zweite Möglichkeit kommt ein schlechtes Einmischen von Natriumhydroxid in die feststoffreichen Bereiche in Frage. Um dies zu beantworten, ist noch ein tieferer Einblick in die Stofftransportvorgänge zu erarbeiten.

Dazu wurde bislang bereits festgestellt, dass der Filmtransport mit einem k_{LS} -Wert kleiner als dem diffusiven Grenzwert von $Sh = 2$ vom konvektiven Mischen überlagert sein muss, dessen Zeitskala bis zu 14 s beträgt. Deswegen müssen beide Vorgänge simultan im Zwei-Zellen-Modell abgebildet werden.

Ob dabei entweder die Feststoffakkumulation oder das Vermischen der Zuläufe die Zugänglichkeit von NaOH und Ionenaustauscher einschränkt, ist letztlich eindeutig folgendermaßen zu beurteilen: Im numerischen Modell können beide Vorgänge als Aufteilung des Pfropfens in eine NaOH-haltige Zelle V_1 und ionenaustauscherhaltige Zelle V_2 zum Start und anschließendem konvektiven Austausch mit dem Volumenstrom \dot{V} abgebildet werden. Dabei repräsentiert \dot{V} entweder die Vermischung beider Zuläufe oder den NaOH-Transport in die Feststoffakkumulation. Da sich die Partikelakkumulation entlang des Strömungsweges nicht auflöst, wird kein Transport des Feststoffes implementiert. Damit läuft die Detailbetrachtung des Stofftransportes auf die simultane Bestimmung der unbekannt Parameter \dot{V} und k_{LS} durch die Parameterschätzung mit dem Zwei-Zellen-Modell hinaus. Die Schätzung von \dot{V} liefert dann die Zeitkonstante des zusätzlichen, konvektiven Transportes, an der sich festmachen lässt, welcher der zwei genannten Effekte maßgeblich ist.

In der ersten Messreihe (Wasser/Toluol-Strömung bei $u_{P\text{ropfen}} = 1,0 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$) verläuft der Umsatz tatsächlich zunächst flach und steigt dann an, wie es der Modellvorstellung entspricht. Der Ionenaustausch läuft erst mit dem Transport von Natriumhydroxid in die Feststoffzelle an (Abbildung 5.21 a). Überraschend ist jedoch der einmalige, sprunghafte Umsatz innerhalb der ersten Sekunden. Nachdem sich dieser Effekt in Wiederholungsmessungen als reproduzierbar erwies, lieferte die Korngrößenanalyse des Ionenaustauschers vor, während (aus der Suspensionsvorlage entnommen) und nach dem Einsatz (durch Auffangen am Reaktorausgang) eine Aufklärung (Abbildung B.1).



$w_{IE} = 0,5 \text{ Gew.}\%$, $x_p = 90 - 125 \mu\text{m}$, $u_{P\text{ropfen}} = 1,0 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$, $l_{P\text{ropfen}} = 3,2 \text{ mm}$ ($\Lambda = 0,37 [-]$), $\epsilon_{2,1} = 0,984 [-]$, $k_{LS,1,2} = 200 \cdot 10^{-5} \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$

Abbildung 5.21: Fl./fe.-Stofftransport in Wasser/Toluol-Strömung bei $u_{P\text{ropfen}} = 1,0 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$; a) Experimenteller Umsatz-Verweilzeitverlauf & Simulationsfit mit Zwei-Zellen-Modell, b) Einzelstofftransportbeiträge, simuliert mit zuvor ermittelten Transportparametern (Grafik modifiziert aus ¹⁹⁵)

Neben der breiten Korngrößenverteilung ist auffällig, dass die in der Vorlage mechanisch beanspruchten Partikelproben einen Feinkornanteil φ_2 (Partikelklasse $i = 2$) mit einem mittleren Feinkorndurchmesser von $x_{p,2} = 5 - 10 \mu\text{m}$ aufwiesen. Vermutlich durch Abrasion erzeugt, wirkt sich dieser Feinkornanteil von 0 - 5 Gew.-% signifikant auf den Umsatz-Verweilzeit-Verlauf aus. Denn es ist zu erwarten, dass diese Partikel aufgrund ihrer geringen Größe gut suspendiert sind, also vollständig im NaOH-reichen Bereich (Zelle 1) vorliegen, und der Flüssig-fest-Stofftransport mit schätzungsweise $k_{LS,1,2} = 200 \cdot 10^{-5} \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ schnell ist (Abbildung 5.10). Im Folgenden wird also ein Zwei-Zellen-Modell mit der Annahme zweier Partikelklassen i und zunächst gleichgroßen Zellen j ($V_1 = V_2$) angewendet:

Tabelle 5.7: Zusätzliche Zwei-Zellen-Modellparameter zur numerischen Schätzung des Stofftransportes

Parameter	Zelle 1: NaOH- & feinkornhaltig, grobkornfrei		Zelle 2: NaOH- & feinkornfrei, grobkornhaltig	
rel. Zellvolumen	$V_1 \cdot V_{\text{ges}}^{-1}$	0,5 [-]	$V_2 \cdot V_{\text{ges}}^{-1}$	0,5 [-]
Grobkorn-Partikelgröße	$x_{p,1,1} = 2 \cdot r_{1,1}$	100 [μm]	$x_{p,2,1} = 2 \cdot r_{2,1}$	100 [μm]
Feinkorn-Partikelgröße	$x_{p,1,2} = 2 \cdot r_{1,2}$	10 [μm]	$x_{p,2,2} = 2 \cdot r_{2,2}$	10 [μm]
Grobkorn-Anteil	$\varphi_{1,1}$	0 [-]	$\varphi_{2,1}$	1 [-]
Feinkorn-Anteil	$\varphi_{1,2}$	1 [-]	$\varphi_{2,2}$	0 [-]
Startkonzentrationen	$c_{\text{NaOH,B,O,1}}$	0,01 [$\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$]	$c_{\text{NaOH,B,O,2}}$	0,00 [$\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$]
k_{LS} für Feinkornanteil	$k_{LS,1,2}$	$200 \cdot 10^{-5} \text{ a}$ [$\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$]	$k_{LS,2,2}$	$200 \cdot 10^{-5} \text{ a}$ [$\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$]

^a Schätzung gemäß Tabelle 5.3; zwischen Zellen 1 und 2 abweichende Werte sind fett gedruckt

Das Zwei-Zellen-Modell wurde um die Parameter in Tabelle 5.7 ergänzt. Zu schätzen sind dann die gesuchten Parameter $k_{LS,2,1}$, k_{mix} und der Feinkornanteil $\varphi_{\text{ges},2}$. Die experimentell ermittelten Grobkornanteile und Beladungen sind in Tabelle 5.8 aufgeführt.

Tabelle 5.8: Experimentell ermittelte Beladungen bei den Messreihen zur detaillierten FI./fe.-Stofftransport-Untersuchung

Messreihe	W_E [$\text{g}_{\text{trocken}}\cdot\text{g}^{-1}$]	ϵ_{IE} [-]
Wasser/ <i>n</i> -Hexanol $u_{\text{Pftropfen}} = 1,0 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$	0,00376	0,995
Wasser/ <i>n</i> -Hexanol $u_{\text{Pftropfen}} = 2,5 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$	0,00286	0,996
Wasser/Toluol $u_{\text{Pftropfen}} = 1,0 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$	0,01203	0,984
Wasser/Toluol $u_{\text{Pftropfen}} = 2,5 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$	0,00286	0,996

Mit diesem Modell ergibt sich durch Parameterschätzung eine sehr gute Übereinstimmung mit dem experimentellen Umsatz-Verweilzeit-Verlauf (Abbildung 5.21 a)). Die Schätzwerte der unbekannt Parameter $k_{LS,2,1}$, k_{mix} und $\varphi_{\text{ges},2}$ sind in Tabelle 5.9 aufgeführt. Dieser ungewöhnliche Umsatz-Verweilzeit-Verlauf lässt sich mit einer Auftragung der Einzelbeiträge erklären (Abbildung 5.21 b)). Demnach resultiert der schnelle Umsatzanstieg auf ca. 7% innerhalb der ersten 5 s aus dem sofortigen Ionenaustausch mit dem Feinkornanteil in der NaOH-Zelle. Der geringe Feinkornanteil $\varphi_{\text{ges},2} = 2,0\%$, der aus der Parameterschätzung gewonnen wurde und die experimentellen Befunde aus der Korngrößenverteilungsmessung gut wiedergibt, ist jedoch bereits nach ca. 5 s erschöpft. Erst danach läuft der Umsatz durch das Grobkorn in Zelle 2 an, und aus der Summe beider Beiträge ergibt sich der experimentell gemessene Verlauf.

Zweitens lässt sich mit diesem Modell nun auch die Konzentrationsabhängigkeit des Anfangsumsatzes erklären. Nach 4 s ist praktisch ausschließlich der Feinkornanteil für den beobachteten Umsatz verantwortlich. Da die Erschöpfung des Feinkornanteils die umgesetzte Stoffmenge allerdings limitiert, sinkt dieser Wert mit zunehmender Startkonzentration. Das Indiz für die Anwesenheit von Partikeltransportlimitierung ist somit entkräftet.

Drittens zeigt Abbildung 5.21 b) den Verlauf, der sich ohne die Aufteilung in zwei Zellen ergäbe. Demnach führt die Aufteilung in zwei Zellen zu einer Verzögerung des Stofftransportes von ca. 50 s. Diese Zeitskala ist deutlich größer als das Vermischen der beiden wässrigen Zuläufe, das bei diesen Strömungsbedingungen nach ca. 14 s vollständig ist. Folglich kann dieser Effekt das beobachtete Verhalten nur teilweise erklären. Im Wesentlichen muss also die eingeschränkte Zugänglichkeit des Ionenaustauschers bei der Partikelakkumulation verantwortlich sein.

Damit ist nachgewiesen, dass insbesondere die unzureichende Partikelsuspendierung für die geringere Stofftransportleistung maßgeblich ist. Zudem liegen nun zwei separate Zeitkonstanten für den Stofftransport vor, $k_{LS,2,1} \cdot s = 0,0132 \text{ s}^{-1}$ und $k_{\text{mix}} = \dot{V} \cdot V_1^{-1} = 0,0097 \text{ s}^{-1}$, die ähnliche Größenordnung besitzen. Die unzureichende Suspendierung und der Filmtransport stellen in der Wasser/Toluol-Strömung demnach eine gleichwertige Hemmung dar.

Tabelle 5.9: Resultate der Parameterschätzung mit dem Zwei-Zellen-Modell

Fit-Resultate		Wasser/ <i>n</i> -Hexanol		Wasser/Toluol	
		$u_{\text{Pfr.}} = 1,0 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$	$2,5 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$	$1,0 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$	$2,5 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$
Stofftransportkoeffizient	$k_{LS,2,1} [10^{-5} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}]$	4,04 +/-1,02	8,13 +/-1,43	1,45 +/- 0,03	4,07 +/- 0,07
Katalysatorgehalt in Zelle 1	$\epsilon_{1,2} [-]$	0,99966 +/- 0,0	0,99983 +/- 0,0	0,99967 +/- 0,0	0,99987 +/- 0,0
Austauschvolumenstrom	$\dot{V} [\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}]$	0,027 +/-0,009	0,038 +/- 0,009	0,0049 +/- 0,0005	0,0071 +/- 0,0008
Feinkornanteil	$\varphi_{\text{ges},2} [\%]$	6,3 +/-0,0	4,3 +/-0,07	2,0 +/- 0,0	3,3 +/- 0,0
Konvektive Transportrate	$k_{\text{mix}} [\text{s}^{-1}]$	0,054 +/-0,018	0,075 +/-0,018	0,0097 +/-0,0012	0,0142 +/- 0,0017

Fehler durch Fehlerfortpflanzung von c_i und ϵ_{iE} ermittelt

Bei höherer Strömungsgeschwindigkeit von $u_{\text{Pfröpfen}} = 2,5 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$ und in der Wasser/*n*-Hexanol-Strömung (Abbildung 5.22, Tabelle 5.9) werden beide Effekte beschleunigt. In der Wasser/*n*-Hexanol-Strömung zeigt sich bei $u_{\text{Pfröpfen}} = 1,0 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$ im Vergleich zur Wasser/Toluol-Strömung, dass die intensivere interne Zirkulation zum einen den Filmtransport mit $k_{LS,2,1} = 4,04 \cdot 10^{-5} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ um den Faktor 2,8 verstärkt. Zum anderen steigt die zweite Transportrate durch die gute Feststoffsuspendierung um den Faktor 5,6 auf $k_{\text{mix}} = 0,054 \text{ s}^{-1}$, so dass nur noch der Filmtransport eine Rolle spielt. Diese Tendenz verstärkt sich bei $u_{\text{Pfröpfen}} = 2,5 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$, wie aus der Analyse von Fluid- und Partikeldynamik zu erwarten (Abbildung 4.8). Auch in der Wasser/Toluol-Strömung ist diese Steigerung festzustellen. Mit der Trennung von konvektivem Mischen und Filmtransport ist außerdem gezeigt, dass k_{LS} selbst den Grenzwert rein diffusiven Transportes nicht unterschreitet.

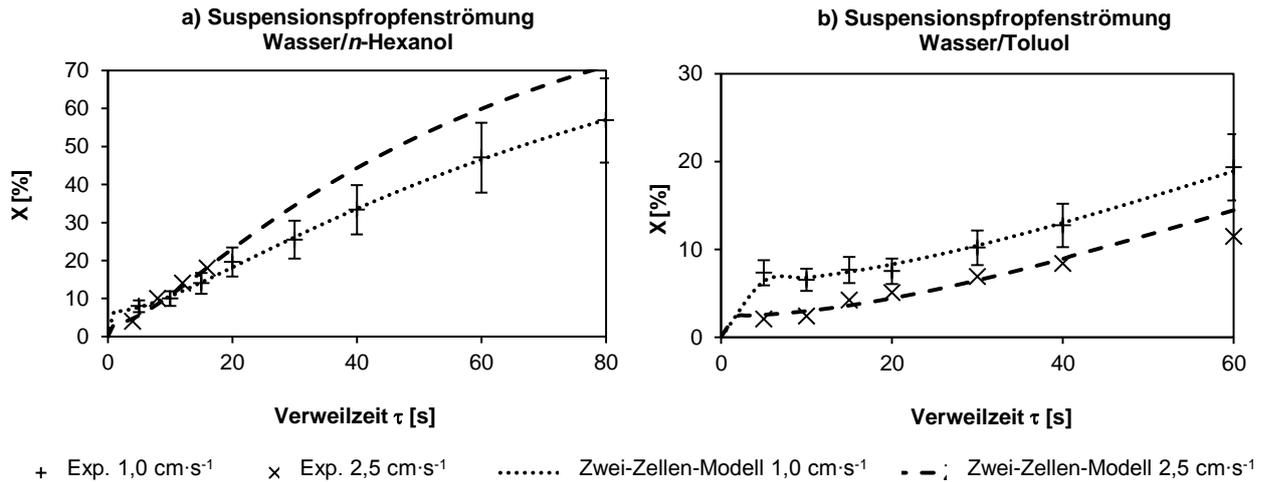


Abbildung 5.22: Vergleich Exp. und Zwei-Zellen-Modell simulierter Ionenaustausch-Profile in Wasser/Toluol- und Wasser/n-Hexanol-Pfropfenströmungen bei zwei Pfropfengeschwindigkeiten
 $u_{\text{Pfropfen}} = 1,0$ und $2,5 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$, $\Lambda = 0,37$ [-] (exp. & Simulationsparameter s. Tabelle 5.6, Tabelle 5.8) (Grafik in Teilen modifiziert aus ¹⁹⁵)

Damit hat die Detailanalyse des Stofftransportes in der Suspensionspfropfenströmung zwei Erkenntnisse geliefert: Der Feinkornanteil ist nicht zu vernachlässigen und muss bei der modellbasierten Parameterschätzung berücksichtigt werden. Zweitens erzeugt das konvektive Mischen zwischen der partikelfreien Zone und der Feststoffakkumulation einen Stofftransportwiderstand, der gleichwertig zur Filmtransportlimitierung sein kann. Deswegen sind die interne Zirkulation mit einer geeigneten organischen Phase, höhere Strömungsgeschwindigkeiten und die Resuspendierungsmaßnahmen entscheidend für die Stofftransportleistung.

Am wirkungsvollsten ist jedoch die Reduzierung der Partikelgröße, die nun bei der zweiphasigen Suspensionskatalyse nicht mehr durch die Anforderungen der Katalysatorrückgewinnung limitiert ist. Die Ionenaustausch-Stofftransportmessungen mit dem Zeolithen H-ZSM-5_(aq.) (Kap. 5.2.3) wurden mit Hilfe des Zwei-Zellen-Modells ausgewertet, wobei jedoch kein Feinkornanteil vorlag. Die vorherigen Werte für die intrapartikulären Diffusionskoeffizienten wurden auf diese Partikel übertragen und $x_{p,32} = 1,68 \text{ }\mu\text{m}$, $\bar{c}_0 = 0,25 \text{ meq}\cdot\text{g}^{-1}$ in Ansatz gebracht. Da massenbehaftete fluiddynamische Kräfte bei der geringen Partikelgröße überwunden werden, spiegelt sich die homogene Suspendierung in einer sehr schnellen Kontaktierungsrate $k_{\text{mix}} = 0,29 \text{ s}^{-1}$ wider. Die große Oberfläche resultiert in $k_{\text{LS2,1}} = 151,8 \pm 0,01 \cdot 10^{-5} \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ bzw. $k_{\text{LS2,1}} \cdot s = 3,11 \text{ s}^{-1}$.

Folglich spielen dann weder Misch- noch intrapartikuläre Vorgänge eine Rolle. Ob bei der zweiphasigen Suspensionskatalyse dann aber der Fl./fe.- oder der vorgeschaltete Fl./fl.-Stofftransport geschwindigkeitsbestimmend ist, wurde bislang noch nicht beantwortet und ist Gegenstand des folgenden Abschnittes.

Zuvor ist jedoch eine Zusammenfassung zum Partikelverhalten und dem pfropfeninternen Stofftransport zweckmäßig. Aus methodischer Sicht lässt sich festhalten, dass ein leistungsstarkes, vielseitiges numerisches Modell zur Untersuchung gekoppelter Fl./fe.-Stofftransportvorgänge zur Verfügung steht. Das kann auf verschiedenste Reaktoren übertragen werden und besondere Phänomene wie den Feinkornanteil und ortsabhängige Diffusionskoeffizienten abbilden. Es hat also das Potenzial, dynamische Feststoffprozesse experimentell validiert abzubilden und tiefere Einblicke zu ermöglichen.

5.5. Bewertung der Flüssig/fest-Stofftransportvorgänge

Mit zunehmendem Detaillierungsgrad aufeinander aufbauend wurden

- das Suspensionsverhalten in Mikrokanälen aus apparativer Sicht (Kap. 3),
- das Verhalten von Partikelkollektiven (Kap. 4.2),
- die Einzelpartikelbewegung (Kap. 4.3) und
- der Zusammenhang mit dem Fl./fe.-Stofftransport (Kap. 5)

untersucht. Damit sind die speziellen strömungsmechanischen Vorgänge und Stofftransport-Effekte, die die Suspensionskatalyse in Mikrokanälen von anderen Konzepten abgrenzen, weitestgehend verstanden:

Die Partikel sind entweder in der dispersen Pfropfenphase, der kontinuierlichen Phase oder an der Fl./fl.-Grenzschicht lokalisiert. Innerhalb der Grenzen stabiler Pfropfenströmungen migrieren die Partikel nicht zwischen den fluiden Phasen, sondern bleiben in der bevorzugten Phase. Diese Stabilitätsgrenzen werden durch die Feststoffanwesenheit nicht gestört. Partikel, die im dispersen Pfropfen oder der kontinuierlichen Phase suspendiert sind, zeigen keine Wechselwirkung mit der Pfropfengrenzfläche oder der Mikrokanalwand. Hierfür sind Wandlift- und Grenzflächenkräfte verantwortlich. Bei ausreichend großen, repulsiven Kräften wird dadurch die Ablagerung von Partikeln im Wandfilm verhindert. Damit kann auch den Partikeln in der kontinuierlichen Phase eine exakte Verweilzeit zugeordnet werden.

Mit Blick auf das Zusetzen der Mikrokanäle erscheint die Suspendierung im dispersen Pfropfen aber weiterhin bevorzugt. In diesem Fall können die Partikel unter bestimmten Strömungszuständen der internen Fluidzirkulation folgen, was für einen effektiven Fl./fe.-Stofftransport erwiesenermaßen angestrebt werden sollte.

Gewöhnliche Katalysatorpartikel von 10 - 125 μm , wie SiO_2 , Al_2O_3 oder saure Ionenaustauscher, können jedoch je nach Partikelgröße und -dichte sowie Fluidodynamik entweder schwerkraftsbedingt oder durch Zentrifugal- und Saffman-Kraft in der hinteren Pfropfenkappe akkumuliert werden. Der Parameterbereich stabiler Suspensionen ist eng und wird durch das Verhältnis der fluidodynamischen Kräfte und Partikeleigenschaften bestimmt. Partikel-Partikel-Wechselwirkungen spielen keine Rolle. Erst wenn für die Suspensionskatalyse neue Partikelgrößenbereiche von ca. 1 μm erschlossen werden, lassen sich die fluidodynamischen Phänomene ausschalten und eine gute Suspendierung erzielen.

Da nachgewiesen wurde, dass die Partikeldiffusion schnell gegenüber dem Filmtransport ist, kommt der Wechselwirkung von Fluid- und Partikeldynamik eine entscheidende Rolle beim Fl./fe.-Stofftransport zu. Die Segregation senkt die Stofftransportleistung erheblich. Dafür sind zwei Effekte verantwortlich, die geringe Partikel-Fluid-Relativbewegung und der konvektive Transport in die feststoffreiche Zone. Also muss eine gute Suspendierung und ein schneller Mischvorgang in der Suspensionspfropfenströmung sichergestellt werden, damit sie konkurrenzfähig gegenüber Rührkesselreaktoren ist. Dafür stehen verschiedene Maßnahmen zur Verfügung. Die Einstellung einer intensiven pfropfeninternen Zirkulation durch Wahl der organischen Phase oder Erhöhung der Strömungsgeschwindigkeit,

Resuspendierungsmaßnahmen (insbesondere der periodische Wandbenetzungswechsel) sowie die Reduzierung des Partikeldurchmessers auf ca. 1 μm .

Mit der letztgenannten Maßnahme wird letztlich ein wichtiges Ziel dieser Forschungsarbeit erreicht. Beim Konzept des SP-MRs kann die Katalysatorpartikelgröße ohne Rückgewinnungsprobleme reduziert werden, indem eine zweite Phase eingebracht wird. Damit sind praktisch uneingeschränkt (unabhängig von der Fluidodynamik) nahezu ideale Mischungszustände und höhere Filmtransportraten als in der einphasigen Suspensionskatalyse in Rührkesseln möglich. Außerdem läuft der Fl./fe.-Stofftransport dann auf Zeitskalen von wenigen Sekunden ab. Damit ist der Pfropfenströmungsreaktor auch für heterogen katalysierte Reaktionen einsetzbar, die auf Zeitskalen von 10 - 100 s ablaufen.

6. Suspensionskatalysierte Reaktion in der Pfropfenströmung

Beim Konzept der dreiphasigen Suspensionskatalyse, d.h. bei heterogen katalysierten Zweiphasenreaktionen, wird zudem noch ein Flüssig/flüssig-Stofftransport und eine nicht-instantane Reaktionskinetik eingebracht. Offen ist bislang noch, ob der Flüssig/flüssig-Transport einen zusätzlichen Widerstand darstellt und ab welcher Reaktionsgeschwindigkeit die Stofftransporteffekte überhaupt eine Rolle spielen, die bei der dreiphasigen Reaktion ablaufen (Fl./fl. → Konvektion → Fl./fe. → Partikel → Reaktion).

Deswegen wurde jeder Beitrag separat experimentell untersucht (Fl./fl.-Transport folgt in Kap. 6.2.1) und der Gesamtprozess mit einem numerischen Modell und experimenteller Validierung abgebildet. Als Beispiel dient die heterogen katalysierte, zweiphasige Methylformiat-Hydrolyse (Abk.: MF-Hydrolyse). Zudem ist bislang nicht bekannt, ob die Anwesenheit des Katalysators in der dispersen oder kontinuierlichen Phase bzw. an der Grenzfläche zur Stofftransportintensivierung wirkungsvoll ist. Am Beispiel von drei Ester-Hydrolysereaktionen mit unterschiedlichem Wasser/Toluol-Verhaltensverhalten der Reaktanden Methylformiat-, Butylacetat- und Hexylacetat wird die Wirkung auf den Reaktionsablauf untersucht.

6.1. Beschreibung der zweiphasigen Methylformiathydrolyse

Um eine mögliche Wechselwirkung zwischen Stofftransport und Reaktion aufzudecken, wird die MF-Hydrolyse als schnelle heterogen katalysierte, zweiphasige und anhand von Leitfähigkeitsmessungen gut messtechnisch erfassbare Demonstrationsreaktion ausgewählt.

6.1.1. Einführung in den Reaktions- und Stofftransportablauf

Die Hydrolyse von Methylformiat (MF) ist eine reversible, säurekatalysierte Gleichgewichtsreaktion²⁰⁴, die ohne Nebenreaktionen abläuft (Kap. 6.3.2). Die Katalyse in der wässrigen Phase findet hier mit sauren, suspendierten Zeolith-Mikropartikeln H-ZSM-5_(aq.) der Beladung w_{Kat} und parallel durch das Reaktionsprodukt Ameisensäure (AS) autokatalysiert statt. In der organischen Phase ist hingegen nur die heterogen katalysierte Hydrolyse mit dem OTS-oberflächenmodifizierten OTS-H-ZSM-5_(org.) möglich, und der homogene Anteil der reaktionskinetischen Gleichung entfällt (experimenteller Nachweis: Toluol wurde bei 25 °C mit AS gesättigt und 40 mL eines Reaktionsgemisches mit $c_{\text{MF,org},0} = 1,0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ über 7 Std. im Rührkolben bei 25 °C gerührt. Probennahme und gaschromatografische Analyse zeigten mit $c_{\text{MF,org},0} = 1,02$ und $c_{\text{MF,org}}(t = 7,16 \text{ h}) = 1,03 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, dass kein Umsatz stattgefunden hat).

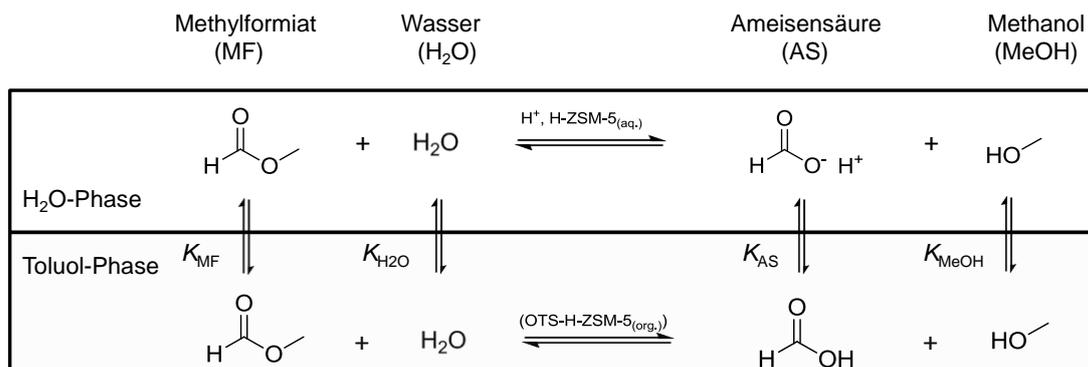


Abbildung 6.1: Reaktionsschema der zweiphasigen Methylformiathydrolyse

Die Kinetik der autokatalytischen Reaktion ist proportional zur Konzentration der dissoziierten Ameisensäure bzw. c_{H^+} ²⁰⁴. Der heterogen katalysierte Anteil wird durch einen Langmuir-Hinshelwood-Ansatz für bimolekulare Oberflächenreaktionen adsorbierter Spezies beschrieben, wobei Methylformiat bevorzugt adsorbiert, also $b_i c_i \ll 1$, $i = \text{MeOH, AS, H}_2\text{O}$ gilt²⁰⁴.

$$r_{MF} = \left[k_{hom} c_{H^+} + \left(\frac{1 - \varepsilon_{Kat}}{\varepsilon_{Kat}} \right) \frac{k'_{het}}{(1 + b_{MF} c_{MF})^2} \right] \left[c_{MF} c_{H_2O} - \frac{c_{MeOH} c_{AS}}{K_{eq,hom}} \right] \quad (6.1)$$

mit

$$k'_{het} = k_{het,0} e^{\left(-\frac{E_A}{R} (T_0^{-1} - T^{-1}) \right)} \quad \& \quad k_{hom} = k_{hom,0} e^{\left(-\frac{E_A}{R} (T_0^{-1} - T^{-1}) \right)} \quad (6.2)$$

und

$$c_{H^+} = -\frac{10^{-pK_S}}{2} + \sqrt{\frac{10^{-2 \cdot pK_S}}{4} + 10^{-pK_S} \cdot c_{AS}} \quad (6.3)$$

Die zweiphasige Reaktion unterliegt dem Wasser/Toluol-Verteilungsverhalten, das im Gleichgewicht durch den jeweiligen Verteilungskoeffizienten K_i beschrieben wird. Es liegt nahe, dass der hohe Wasserüberschuss in der wässrigen Phase zu einer höheren Reaktionsgeschwindigkeit und einem höheren Gleichgewichtsumsatz führt. Demnach sollte die Reaktion bevorzugt mit hydrophilen H-ZSM-5_(aq)-Katalysatoren in der wässrigen Phase, statt mit hydrophobisierten OTS-H-ZSM-5_(org)-Katalysatoren in der organischen Phase durchgeführt werden. In Kap. 6.3 wird jedoch gezeigt, dass die Überlegung falsch ist. Im Folgenden wird Methylformiat stets in der Toluol-Phase vorgelegt.

Die einphasige Hydrolyse von Methylformiat ist in der Dissertationsschrift von Schlinkert²⁰⁴ bereits eingehend reaktionstechnisch charakterisiert worden. Da die dort angegebene Reaktionsenthalpie ΔH_R (15 - 25 °C) mit $3,53 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ klein ist, werden Wärmeeffekte im Folgenden vernachlässigt. Weiterhin sind die Aktivierungsenergien E_A von homogen- und heterogen katalysierter Reaktion mit $E_{A,hom} = 55,0$ und $E_{A,het} = 57,7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ so ähnlich, dass im Folgenden von der gleichen Aktivierungsenergie E_A ausgegangen wird.

6.1.2. Numerisches Modell

Um den komplexen Vorgang von Fl./fl.-Stofftransport, konvektivem Mischen, Filmtransport und heterogener sowie autokatalytischer Hydrolyse (je nach Katalysator in der wässrigen und/oder organischen Phase) numerisch zu erfassen, wurde die Zwei-Zellen-Modellvorstellung in Abbildung 6.2 erarbeitet. Mit Hilfe der Gleichungen aus Tabelle 6.1 wurde das Modell von F. Neemann²⁰³ in *gPROMS*[®] 3.5.3 implementiert.

Das experimentell angewendete Wasser:Toluol-Phasenverhältnis von 1:1 zum Start bei der Pfropfenerzeugung wurde durch Aufteilung in die Zelle 1 mit 75% und Zelle 2 mit 25% des Gesamtvolumens und einem volumetrischen Anteil der organischen Phase in Zelle 1 $\varepsilon_{org,1,0} = V_{org,0} \cdot V_{Zelle1}^{-1} = 0,66$ und $\varepsilon_{org,2,0} = 0$ berücksichtigt. Neben den Komponentenbilanzen wurden die Volumenbilanzen bei konstantem Gesamtvolumen mit Extraktion von MF, MeOH und AS sowie Reaktion implementiert.

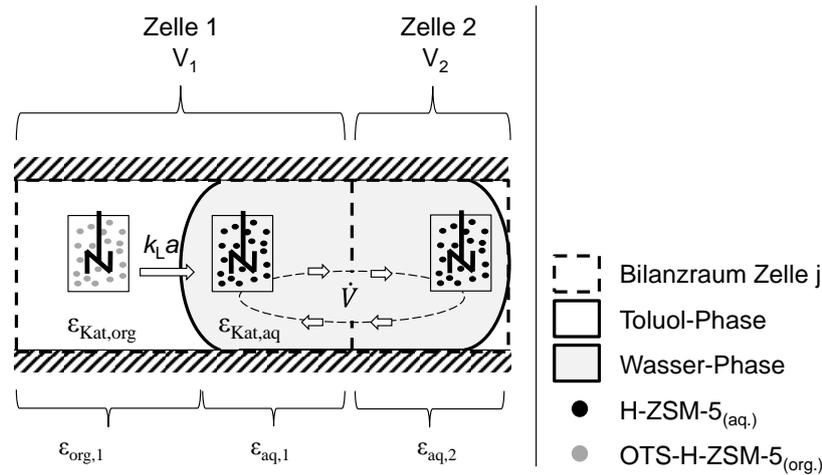


Abbildung 6.2: Schema des Zwei-Zellen-Methylformiat-Hydrolyse-Modells

Weiter wurde angenommen, dass nur der ST und die Adsorption von Methylformiat mit der intrapartikulären Konzentration $c_{MF}(R)$ im sphärischen Partikel zu berücksichtigen ist. Das Toluolkompartment, d.h. die kontinuierliche Phase, wurde wegen des Wirbelmusters (Kap. 4.1) als ideal durchmischt angenommen. Als Standardtemperatur wurde $T_0 = 298,15$ K (25 °C) festgelegt. Die volumenspezifischen Größen wie w_{Kat} , $\epsilon_{org,i}$ sind auf das jeweilige Zellvolumen bezogen.

Startwerte der Simulation sind $c_{MF,org,0}$, w_{Kat} und T (Messwerte) sowie die obigen Phasenanteile $\epsilon_{org,i,0}$ und übrigen Startkonzentrationen. Für die $c_{H_2O,org,0}$ wurde die experimentell quantifizierte Vorsättigungskonzentration in Toluol berücksichtigt.

Konstante Modellparameter sind die experimentell ermittelten Werte der Verteilungskoeffizienten K_i , des Katalysatordurchmessers x_p , der Stofftransportkoeffizienten $k_{L,S}$ (näherungsweise übertragen von NaOH auf MF) und $k_{L,a}$ (Kap. 6.2.1) sowie die Zellvolumina V_j und die Dissoziationskonstante $K_{S,aq} = 1,689 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ²⁰⁵ der Ameisensäure in wässriger Lösung.

Die kinetischen Modellparameter $K_{eq,aq}$, $k_{hom,0}$, E_A , $k_{het,0}$ und b_{MF} waren vorab nicht bekannt und wurden schrittweise ermittelt (Kap. 6.1.4):

Erstens wurden die Parameter durch wässrig-einphasige Rührflaschen-Experimente ermittelt. Im zweiten Schritt dienten sie zur Bestimmung der konzentrationsabhängigen Gleichgewichtskonstante $K_{eq,aq}$ im thermochemisch nichtidealen Wasser/Toluol-Zweiphasensystem durch Zweiphasen-Rührflaschenexperimente und modellbasierte Parameterschätzung. Drittens wurden $k_{hom,0}$, E_A , und b_{MF} aus den einphasigen Messungen und $K_{eq,aq}$ aus den zweiphasigen Rührflaschen-Experimenten verwendet, um $k_{het,0}$ aus zweiphasigen, kinetischen Messungen zu schätzen.

Der besondere Charakter des thermodynamisch nichtidealen Zweiphasensystems macht sich im Phasen- und Reaktionsgleichgewicht (K_i und K_{eq}) sowie in der Reaktionskinetik bemerkbar. Im Modell werden diese Parameter konzentrationsbasiert dargestellt. Thermodynamisch korrekt ist hingegen die Beschreibung mit Flüssigphasen-Aktivitäten, die hier folgendermaßen implementiert wird:

Tabelle 6.1: Modellgleichungen der Esterhydrolyse im Zwei-Zellen-Pfropfenströmungsmodell

Bilanzierung und Parameterschätzung	
Wässrige Phase (Zelle 1 & 2)	Organische Phase (Zelle 1)
<p>Komponentenbilanz & konvektiver Transport</p> $\frac{dC_{MF,aq}}{dt} = -T_{eff,aq} + \frac{T_{extr,MF}}{\epsilon_{aq}} + \frac{C_{MF,aq}}{\epsilon_{aq}} \frac{d\epsilon_{aq}}{dt} + \frac{V}{V\epsilon_{aq}} (C_{MF,in} - C_{MF,aq})$ $\frac{dC_{H_2O,aq}}{dt} = -T_{eff,aq} + \frac{T_{extr,MF}}{\epsilon_{aq}} - \frac{C_{H_2O,aq}}{\epsilon_{aq}} \frac{d\epsilon_{aq}}{dt} + \frac{V}{V\epsilon_{aq}} (C_{H_2O,in} - C_{H_2O,aq})$ $\frac{dC_{AS,aq}}{dt} = +T_{eff,aq} + \frac{T_{extr,AS}}{\epsilon_{aq}} - \frac{C_{AS,aq}}{\epsilon_{aq}} \frac{d\epsilon_{aq}}{dt} + \frac{V}{V\epsilon_{aq}} (C_{AS,in} - C_{AS,aq})$ $\frac{dC_{MeOH,aq}}{dt} = +T_{eff,aq} + \frac{T_{extr,MeOH}}{\epsilon_{aq}} - \frac{C_{MeOH,aq}}{\epsilon_{aq}} \frac{d\epsilon_{aq}}{dt} + \frac{V}{V\epsilon_{aq}} (C_{MeOH,in} - C_{MeOH,aq})$ <p>(i = Ester (MF), Carbonsäure (AS), Alkohol (MeOH))</p>	$\frac{dC_{MF,org}}{dt} = -T_{eff,org} + \frac{T_{extr,MF}}{\epsilon_{org}} - \frac{C_{MF,org}}{\epsilon_{org}} \frac{d\epsilon_{org}}{dt}$ $\frac{dC_{H_2O,org}}{dt} = -T_{eff,org} + \frac{T_{extr,H_2O}}{\epsilon_{org}} - \frac{C_{H_2O,org}}{\epsilon_{org}} \frac{d\epsilon_{org}}{dt}$ $\frac{dC_{AS,org}}{dt} = +T_{eff,org} + \frac{T_{extr,AS}}{\epsilon_{org}} - \frac{C_{AS,org}}{\epsilon_{org}} \frac{d\epsilon_{org}}{dt}$ $\frac{dC_{MeOH,org}}{dt} = -T_{eff,org} + \frac{T_{extr,MeOH}}{\epsilon_{org}} - \frac{C_{MeOH,org}}{\epsilon_{org}} \frac{d\epsilon_{org}}{dt}$ <p>(i = Ester (MF), Carbonsäure (AS), Alkohol (MeOH))</p> $\frac{d\epsilon_{org}}{dt} = -\sum_i T_{extr,i} \cdot M_i / \rho_i$
<p>Phasenvolumen-Bilanz</p> $\frac{d\epsilon_{aq}}{dt} = -\frac{d\epsilon_{org}}{dt}$	$(1 - \epsilon_{kat,org}) \epsilon_{org} = (1 - \epsilon_{kat,aq,0}) \epsilon_{aq,0}$
<p>Katalysator-Volumenbilanz</p> $\bar{X} = 1 - \frac{[C_{MF,org,1} \cdot V_1 \epsilon_{org,1} + C_{MF,org,2} \cdot V_2 \epsilon_{org,2} + C_{MF,org,1} \cdot V_1 \epsilon_{aq,1} + C_{MF,org,2} \cdot V_2 \epsilon_{aq,2}]}{[C_{MF,org,0} (V_1 \epsilon_{org,1,0} + V_2 \epsilon_{org,2,0})]}$	$(1 - \epsilon_{kat,org}) \epsilon_{org} = (1 - \epsilon_{kat,aq,0}) \epsilon_{aq,0}$
<p>Mittlerer Umsatz</p> $\bar{K} = \frac{\kappa_1 V_1 \epsilon_{aq,1} + \kappa_2 V_2 \epsilon_{aq,2}}{V_1 \epsilon_{aq,1} + V_2 \epsilon_{aq,2}} \text{ mit } \kappa_i = \left[-\alpha_i + \sqrt{\alpha_i^2 + \alpha_2 C_{AS,aq,i}} \right] [1 - b_1 C_{MF,aq,i}] [1 - k_{kat,i}] \text{ (in Zellen } i = 1, 2)$	$(1 - \epsilon_{kat,org}) \epsilon_{org} = (1 - \epsilon_{kat,aq,0}) \epsilon_{aq,0}$
<p>Mittlere Leitfähigkeit</p> $\phi = \frac{N}{2} \ln(2) + \frac{1}{2} \min_{k_{het}, K_{eq,aq}} \left\{ \sum_{i=1}^N \ln(\sigma_{k,i}^2) + \frac{(\kappa_i \cdot \min_{k_{het}, K_{eq,aq}})}{\sigma_{k,i}^2} \right\} \text{ mit } \sigma_{k,i}^2 = (1 + \kappa_i)^2 \cdot \sigma_{k_{het}}^2 = 0,001$	$(1 - \epsilon_{kat,org}) \epsilon_{org} = (1 - \epsilon_{kat,aq,0}) \epsilon_{aq,0}$
Phasenspezifischer Transport und Reaktion in Phasen j = aq. oder org.	
<p>Gesamtreaktion</p> $T_{het,j} = T_{het,j} + T_{hom,j}$	(6.19)
<p>Heterogene Reaktion</p> $T_{het,j} = \left[\frac{(1 - \epsilon_{kat,j})}{\epsilon_{kat,j}} \right] \frac{k'_{het}}{(1 + b_{MF} C_{MF,j}(R))^2} \left[C_{MF,j}(R) C_{H_2O,j} - \frac{C_{MeOH,j} C_{AS,j}}{K_{eq,j}} \right]$	(6.20)
<p>Homogene Reaktion</p> $T_{hom,j} = k_{hom} C_{H^+,j} \left[C_{MF,j} C_{H_2O,j} - \frac{C_{MeOH,j} C_{AS,j}}{K_{eq,j}} \right]$	(6.21)
<p>Geschwindigkeitskonstanten</p> $k'_{het} = k'_{het,0} e^{\left(\frac{-E_A}{R(T_0^{-1} - T^{-1})} \right)} \text{ und } k_{hom} = k_{hom,0} e^{\left(\frac{-E_A}{R(T_0^{-1} - T^{-1})} \right)}$	(6.22)
<p>Reaktions- & Phasen-GG</p> $K_{eq,org} = K_{eq,aq} \frac{K_{MeOH,AS}}{K_{MF,H_2O}}$	(6.23)
<p>Dissoziation</p> $C_{H^+,j} = -\frac{10^{-pKs}}{2} + \sqrt{\frac{10^{-2pKs}}{4} + 10^{-pKs} \cdot C_{AS,j}}$	(6.24)
<p>Flüssig/fest-Stofftransport</p> $\left[\frac{k'_{het}}{(1 + b_{MF} C_{MF,j}(R))^2} \right] \left[C_{MF,j}(R) C_{H_2O,j} - \frac{C_{MeOH,j} C_{AS,j}}{K_{eq,j}} \right] = k_{LS} \frac{3}{R} (C_{MF,j} - C_{MF,j}(R))$	(6.25)
<p>Fl./fl.-Stofftransport</p> $T_{extr,i} = k_L a \left(\frac{C_{i,org}}{K_i} - C_{i,aq} \right)$	(6.26)

Die Aktivität einer Komponente i wird näherungsweise beschrieben mit

$$x_i \gamma_i \approx c_i \gamma_i' \quad (6.27)$$

Da $K_{eq,aq}$ und $k'_{het,0}$ aber über Konzentrationen c_i in der wässrigen Phase statt über $c_i \gamma_i'$ definiert sind, müssen diese Parameter für die Toluol-Phase umgeformt werden. Dafür gilt mit der näherungsweisen Aktivitätsbeschreibung:

$$K_{eq} = \prod (x_i \gamma_i)^{v_i} \approx \prod (c_i)^{v_i} \prod (\gamma_i')^{v_i} \quad (6.28)$$

Der Ausdruck $\prod (\gamma_i')^{v_i}$ kann bei gleichzeitigem Reaktions- und Phasengleichgewicht mit den Verteilungskoeffizienten verknüpft werden²⁰⁶:

$$(c_i \gamma_i')_{aq} = (c_i \gamma_i')_{org} \Leftrightarrow K_i = \frac{c_{i,org}}{c_{i,aq}} = \frac{\gamma_{i,aq}'}{\gamma_{i,org}'} \quad (6.29)$$

Damit folgt für die Umrechnung der Gleichgewichtskonstante

$$K_{eq,org} = \prod (c_{i,org})^{v_i} = \prod (c_{i,aq})^{v_i} \prod \left(\frac{\gamma_{i,aq}'}{\gamma_{i,org}'} \right)^{v_i} = K_{eq,aq} \prod (K_i)^{v_i} \quad (6.30)$$

Die Reaktionskinetik in organischer Phase wird entsprechend angepasst und das nichtideale Verhalten in dem neuen Stoßfaktor $k'_{het,org,0}$ eingerechnet:

$$\begin{aligned} r_{het,org} &\sim k_{het,0} \left[x_{MF} \gamma_{MF} x_{H2O} \gamma_{H2O} - \frac{x_{MeOH} \gamma_{MeOH} x_{AS} \gamma_{AS}}{\prod (x_i \gamma_i)^{v_i}} \right]_{org} \\ &\approx r_{het,org} \sim k_{het,0} \left[c_{MF} \gamma_{MF}' c_{H2O} \gamma_{H2O}' - \frac{c_{MeOH} \gamma_{MeOH}' c_{AS} \gamma_{AS}'}{\prod (c_i)^{v_i} \prod (\gamma_i')^{v_i}} \right]_{org} \\ &\approx r_{het,org} \sim k_{het,0} \gamma_{MF}' \gamma_{H2O}' \left[c_{MF} c_{H2O} - \frac{\gamma_{MeOH}' \gamma_{AS}'}{\gamma_{MF}' \gamma_{H2O}'} \cdot \frac{c_{MeOH} c_{AS}}{K_{eq,aq} \prod (K_i)^{v_i} \prod (\gamma_i')^{v_i}} \right]_{org} \\ &\Rightarrow r_{het,org} \sim k'_{het,0,org} \left[c_{MF,org} c_{H2O,org} - \frac{c_{MeOH,org} c_{AS,org}}{K_{eq,org}} \right] \end{aligned} \quad (6.31)$$

Dieser Ansatz ist eine Kompromisslösung zur Berücksichtigung von nichtidealem Verhalten. Es wird gezeigt, dass sie gegenüber der aufwändigen Bestimmung der Aktivitätskoeffizienten eine experimentell sehr gut zugängliche, empirische Beschreibung liefert. Die Stärke liegt darin, die Reaktion für alle Katalysatorphasenverhalten simulieren zu können, sobald Gleichgewichts- und kinetische Messungen mit einer einzigen Katalysatormodifikation vorliegen.

Diese Vorgehensweise ist auch deshalb von besonderer Bedeutung, weil heute immer noch viele Zweiphasen-Reaktionen ideal beschrieben werden^{207, 208} und der hohe Aufwand zur thermodynamisch korrekten Darstellung mit Aktivitätskoeffizienten nur selten in Kauf genommen wird^{209, 210}.

6.1.3. Messtechnische Erfassung von FI./fl.-Stofftransport und Hydrolyse

Zur experimentellen Messung von FI./fl.-Stofftransport und Reaktionsfortschritt in der SPS dienen Leitfähigkeits- und gaschromatografische Analysen und einfache Bilanzen.

Bei der leitfähigkeitsbasierten Messung wird die hohe spezifische Leitfähigkeit des Reaktionsproduktes Ameisensäure ausgenutzt. Die Leitfähigkeit des Reaktionsgemisches κ wird allerdings durch die Anwesenheit von Methylformiat, Methanol und H-ZSM-5_(aq) reduziert:

$$\kappa = \left[-a_1 + \sqrt{a_1^2 + a_2 c_{AS,aq}} \right] \left[1 - b_1 c_{MF,aq}^{b_2} - c_1 c_{MF,aq}^{c_2} \right] [1 - k_{Kat}] \quad [\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}] \quad (6.32)$$

Die Parameter der Gemischleitfähigkeit wurden mit einem umfangreichen Messprogramm in einphasigen, wässrigen Lösungen ermittelt (Anhang D a)). Der geringe Einfluss von MeOH wurde allerdings im Weiteren vernachlässigt.

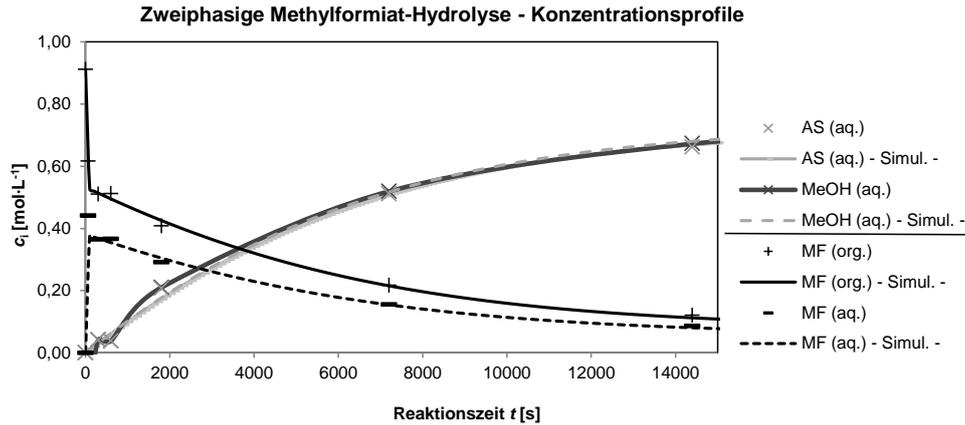
Tabelle 6.2: Kalibrierung der leitfähigkeitsbasierten MF-Hydrolyse-Bilanzierung

$c_{AS,aq,0}$ [mol·L ⁻¹]	a_1	a_2	$c_{MF,aq,0}$ [mol·L ⁻¹]	b_1	b_2	$c_{MeOH,aq,0}$ [mol·L ⁻¹]	c_1	c_2	W_{Kat} [Gew.-%]	k_{Kat}
0,0-0,05	0,0193	16,556	0,0-1,0	0,1878	1,1727	0,0-0,05	0,0939	0,7611	5%	0,037
0,05-0,5	0,348	28,558	1,0-5,0	0,2109	0,7307	0,05-0,5	0,0939	0,7611	10%	0,065

In der Suspensionspfropfenströmung wurden Online-Leitfähigkeitsmessungen mit dem C⁴D-Sensor (Kap. 5.1.2) verwendet und im Fall der Rührflaschen-Experimente ein Online-Elektroden-Messgerät eingesetzt (SymPHony SB 90M5, VWR).

Der FI./fl.-Stofftransport wurde mit einer neuen experimentellen Methode quantifiziert, indem die Leitfähigkeit bei der Extraktion von Methylformiat in eine wässrige Ameisensäurelösung verfolgt wurde. Diese Ion-Solvent-Wechselwirkung in mehr-komponentigen Lösemitteln ist in der Literatur eingehend beschrieben²¹¹⁻²¹³. Bei $c_{AS,aq} = 0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ wird κ beim Anstieg von $c_{MF,aq} = 0,0$ auf $1,0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ von $2,07$ auf $1,63 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ gesenkt. Im Fall der einphasigen Gleichgewichts- und Kinetikmessungen liefert die Leitfähigkeitsmessung durch einfache Bilanzierung sofort die Zusammensetzung des Reaktionsgemisches (Anhang D a)).

Für die zweiphasigen Rührflaschen-Experimente ist die Leitfähigkeitsmessung allerdings nicht möglich und wird durch gaschromatografische Analyse von $c_{MF,org}$ ersetzt (Anhang D b)). Aus dem Messwert $c_{MF,org}(t)$ kann die momentane Zusammensetzung des Reaktionsgemisches durch Komponenten- und Volumenbilanzen explizit berechnet werden, wenn die Phasen im FI./fl.-Gleichgewicht mit bekannten K_f sind und die Volumenbilanz nur durch die MF-Extraktion beschrieben wird.



Methylformiat-Hydrolyse in zweiphasigen Wasser/Toluol-Rührflaschen-Experiment mit GC-Analyse ($c_{MF,org,0} = 1,0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $w_{Kat(aq.)} = 5,0 \text{ Gew.}\%$, $T = 298,15 \text{ K}$) und Simulation mit Parametern aus Tabelle D.9)

Abbildung 6.3: Simulation und experimenteller Konzentrationsverlauf bei zweiphasiger Methylformiathydrolyse

Der beispielhafte Konzentrations-Zeitverlauf in Abbildung 6.3 zeigt die hervorragende Übereinstimmung von experimentellen Daten und expliziter Bilanzierung mit der numerischen Simulation. Die Charakterisierung des Reaktionsfortschrittes durch gaschromatografische Messung von $c_{MF,org}(t)$ und Bilanzierung ist also möglich. Die getroffenen Modellannahmen werden bestätigt.

6.1.4. Phasen-/Reaktions-Gleichgewicht & Kinetik

Mit dieser Messtechnik wurde die zweiphasige Methylformiathydrolyse vollständig experimentell parametrisiert (das Vorgehen ist in Anhang D beschrieben).

i. Fl./fl.-Phasengleichgewicht (K_i)

Der Wasser/Toluol-Verteilungskoeffizient von Methylformiat K_{MF} wurde in Abhängigkeit der Startkonzentration in der Toluol-Phase $c_{MF,org,0}$ bei 25 °C bestimmt. Methylformiat ist im Gleichgewicht ungefähr 1/1 auf Toluol- und Wasser-Phase aufgeteilt.

Tabelle 6.3: Experimentell ermittelte Toluol/Wasser-Verteilungskoeffizienten K_i

Komponente	$c_{i,org,0}$ [mol·L ⁻¹]	T [K]	K_i [-]	Komponente	$c_{i,org,0}$ [mol·L ⁻¹]	T [K]	K_i [-]
Methylformiat	0,5	298,15	1,525 +/- 0,029	Butylacetat	0,862	353,15	313,19 +/- 52,3
Methylformiat	1,0	298,15	1,395 +/- 0,024	Butanol	0,106	353,15	2,37 +/- 0,40
Methylformiat	2,0	298,15	1,623 +/- 0,079	Essigsäure	0,965	353,15	0,0116 +/- 0,002
Methylformiat	3,0	298,15	1,656 +/- 0,106	Hexylacetat	0,568	353,15	494,81 +/- 82,56
Methylformiat	4,0	298,15	1,723 +/- 0,017	Hexanol	0,199	353,15	60,20 +/- 10,05
Methylformiat	5,0	298,15	1,951 +/- 0,026				
Ameisensäure	0,096 – 0,424	298,15	0,0267 +/- 0,0035				
Methanol	0,909	298,15	0,0839 +/- 0,0110				

	$c_{Ester,org,0}$ [mol·L ⁻¹]	$c_{H2O,org}^*$ [mol·L ⁻¹]	K_i [-]		$c_{Ester,org,0}$ [mol·L ⁻¹]	$c_{H2O,org}^*$ [mol·L ⁻¹]	K_i [-]
Wasser	1,0 (MF)	0,1015 +/- 0,0250	0,0018 +/- 0,0005	Wasser	1,0 (BuAc)	0,1048 +/- 0,0151	0,0019 +/- 0,00027
	5,0 (MF)	0,0888 +/- 0,0063	0,0016 +/- 0,0001		1,0 (HexAc)	0,1284 +/- 0,0443	0,0023 +/- 0,00080

Mit zunehmender Konzentration steigt K_{MF} an. Ameisensäure und Methanol liegen aber mit K_{AS} & $K_{MeOH} < 0,1$ praktisch quantitativ in der wässrigen Phase vor. Die Gleichgewichtskonzentration von Wasser in der Toluol-Phase wurde beim Start der Hydrolyse und Erreichen des chemischen Gleichgewichtes gemessen. Demnach hat die Zusammensetzung des Reaktionsgemisches keinen Einfluss und die Wasserlöslichkeit ist mit $c_{H_2O,org}^* \leq 0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ gering.

An dieser Stelle wurden zudem schon die Verteilungskoeffizienten für die Komponenten der Butylacetat- und Hexylacetat-Hydrolyse bei 80 °C ermittelt. Erwartungsgemäß sind die aliphatischen Ester mit zunehmender Alkylkettenlänge schlechter bzw. mit K_{BuAc} und $K_{HexAc} > 300$ praktisch gar nicht in Wasser löslich. Ähnliches gilt für die Alkohole. Auch bei diesen Reaktionssystemen hatte die Zusammensetzung keinen Einfluss auf $c_{H_2O,org}$.

ii. *Reaktionsgleichgewicht ($K_{eq,aq}$)*

Die konzentrationsbasierte Gleichgewichtskonstante $K_{eq,aq} = \prod(c_{i,aq}^*)^{v_i}$ wurde zunächst aus einphasigen Rührflaschen-Experimenten mit unterschiedlicher Zusammensetzung des Reaktionsgemisches bestimmt. Im einphasigen Fall ergibt sich konzentrationsunabhängig ein Wert von $K_{eq,aq} = 0,058$ [-]. Dieser stimmt gut mit thermodynamischen Abschätzung von 0,059 [-] aus der Literatur überein²⁰⁴.

Tabelle 6.4: Gleichgewichtskoeffizienten der Methylformiat-Hydrolyse

Messung	$c_{MF,aq,0}$ [mol·L ⁻¹]	T [K]	$K_{eq,aq}$ [-]
1-phasig	0,2 – 0,8	298,15	0,058 ^{+/-0,022}
2-phasig	1,0	298,15	0,18223
2-phasig	5,0	298,15	0,49212

Für die zweiphasige Methylformiat-Hydrolyse ist $K_{eq,aq}$, jedoch wegen der konzentrationsabhängigen Aktivitätskoeffizienten selber nicht konzentrationsunabhängig. Deswegen wurde $K_{eq,aq}$ bei den nachfolgend untersuchten Konzentrationen von $c_{MF,org,0} = 1,0$ und $5,0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ermittelt.

iii. *Reaktionskinetik ($k_{hom,0}$, $k'_{het,0}$, b_{MF} , E_A)*

Die Kinetik der homogen- und heterogen katalysierten Methylformiathydrolyse wurde aus den in Kap. 6.1.2 beschriebenen Gründen zunächst einphasig und dann zweiphasig ermittelt. Die einphasigen Messergebnisse belegen, dass die homogene Reaktion gegenüber der heterogenen langsam ist und die ermittelten Werte sehr gut mit Literaturdaten übereinstimmen (für $k'_{het,0}$ existieren jedoch keine Vergleichswerte für den H-ZSM-5_(aq.)-Katalysator). Die Kinetik der zweiphasigen MF-Hydrolyse wurde wieder in Abhängigkeit von $c_{MF,org,0}$ ermittelt. Die Abweichungen durch das nichtideale Verhalten der zweiphasigen Kinetik wurden ausschließlich in $k'_{het,0}$ berücksichtigt.

Tabelle 6.5: Kinetische Parameter der Methylformiat-Hydrolyse

Messung	$c_{MF,0}$ [mol·L ⁻¹]	$k_{hom,0}$ [L ² ·mol ⁻² ·s ⁻¹]	b_{MF} [L·mol ⁻¹]	E_A [kJ·mol ⁻¹]	$K_{het,0}$ [L·mol ⁻¹ ·s ⁻¹]
1-phasig (Literatur ²⁰⁴)	0 - 4,4	2 - 20·10 ⁻⁴	0,383	55 - 65	-
1-phasig (aq.)	0,4 – 4,0	4,08·10 ⁻⁵	0,3215	51,2	3,172 ·10 ⁻⁴
2-phasig (Wasser/Toluol)	1,0	-	-	-	2,813 ·10 ⁻⁴
2-phasig (Wasser/Toluol)	5,0	-	-	-	3,578 ·10 ⁻⁴

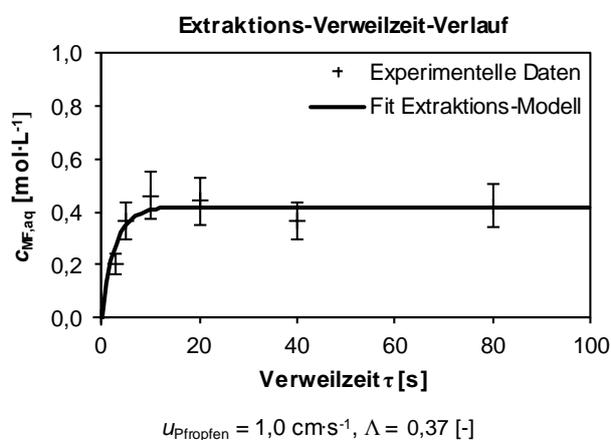
6.2. Stofftransport und Reaktion in der Pfropfenströmung

Am Beispiel der MF-Hydrolyse in der Wasser/Toluol-Pfropfenströmung wurde der Einfluss von Fl./fl.-Stofftransport und Reaktionskinetik experimentell und durch numerische Simulation analysiert.

6.2.1. Flüssig/flüssig-Stofftransport

Wenn zur vereinfachten Katalysatorrückgewinnung bei der Suspensionskatalyse eine zweite, katalysatortragende Phase zugegeben wird, entscheidet der zusätzlich eingebrachte Fl./fl.-Stofftransportwiderstand über die Zweckmäßigkeit dieses Konzeptes. Zur Simulation der Gesamt-Stofftransportkette bei der MF-Hydrolyse muss die Extraktion von Methylformiat quantifiziert werden.

Da die Extraktion in der Pfropfenströmung innerhalb weniger Sekunden abläuft, wären konventionelle Messmethoden, wie die Probennahme und GC-Analyse problematisch. Hier steht aber mit der C⁴D-Leitfähigkeitsmessung ein neuartiges Onlinemesskonzept zur Verfügung. Dabei wird der Effekt genutzt, dass Ameisensäure mit $K_{AS} = 0,0267$ [-] praktisch quantitativ in der wässrigen Phase vorliegt und die Extraktion von Methylformiat in die wässrige Phase zu einer Senkung der Leitfähigkeit führt. Dazu wird die Extraktion von Methylformiat aus der organischen Phase als Funktion der Verweilzeit in Wasser/Toluol-Pfropfenströmungen mit $c_{MF,org,0} = 1,0$ mol·L⁻¹ und $c_{AS,aq,0} = 0,03$ mol·L⁻¹ bei $u_{Pfropfen} = 1,0$ und $2,5$ cm·s⁻¹ und $\Lambda = 0,37$ [-] untersucht (experimentelle Details s. Anhang D f)).

Tabelle 6.6: k_{La} in Wasser/Toluol-Pfropfenströmung

$u_{Pfropfen}$ [cm·s ⁻¹]	k_{La} [s ⁻¹]
1,0	0,107 ^{+/- 0,006}
2,5	0,152 ^{+/- 0,008}

Abbildung 6.4: Bestimmung von k_{La} durch Fit von Extraktions-Verweilzeitverlauf in Wasser/Toluol-Pfropfenströmung (1,6 mm ID FEP-Kapillare)

Mit Hilfe numerischer Simulation und Parameterschätzung werden die Fl./fl.-Stofftransportkoeffizienten $k_L a$ bestimmt (Anhang D g)). Abbildung 6.4 zeigt die gute Übereinstimmung von experimentellem und modellbasiertem Anstieg der MF-Konzentration in der wässrigen Phase.

Die Resultate von $k_L a = 0,107$ und $0,152 \text{ s}^{-1}$ zeigen zunächst, dass der Fl./fl.-Stofftransport selbst bei Pfropfenströmung in Kapillaren großen Durchmessers von 1,6 mm und bei träger Zirkulation (Kap. 4.1.2) schnell ist. Von den zwei Stellhebeln k_L (Fluiddynamik) und a (Geometrie) scheint besonders die große spezifische Grenzfläche a ausreichend, um den Rührkessel-Benchmark von $k_L a = 0,048 - 0,083 \text{ s}^{-1}$ ¹⁴⁵ selbst bei träger Zirkulation zu übertreffen.

Zur Bewertung des zusätzlichen Fl./fl.-Stofftransportwiderstands ist noch die Reaktionskinetik zu berücksichtigen. Gegenüber dem Fl./fe.-Stofftransport an 1 μm kleinen H-ZSM5-Partikel zeigt der Vergleich,

$$k_L a = 0,107 - 0,152 \text{ s}^{-1} \quad k_{LS} = k_{LS} \frac{(1 - \varepsilon_{Kat})}{\varepsilon_{Kat}} \frac{6}{x_P} = 3,11 \text{ s}^{-1}$$

(bei $w_{Kat} = 0,119 \text{ Gew.-%}$, Kap. 5.4.3)

dass der Fl./fl.-Stofftransport selbst bei geringer Katalysatorbeladung stärker limitierend ist. Diese Abstufung Fl./fe. > Fl./fl.-Stofftransport ist eine erste wichtige Erkenntnis zur Suspensionskatalyse in Pfropfenströmungen.

6.2.2. Gesamt-Stofftransport & Reaktion

Die exakte Aufklärung der Stofftransport-Wechselwirkungen in reaktiven Systemen und deren Einfluss gegenüber der Reaktionskinetik war aber erst mit dem numerischen Modell und experimentellen Nachweisen möglich.

Dazu wurde die heterogen katalysierte MF-Hydrolyse bei Raumtemperatur in der Wasser/Toluol-Pfropfenströmung durchgeführt. Methylformiat wurde in der organischen Phase vorgelegt und nach Extraktion in die katalysatortragende, wässrige Phase heterogen- und autokatalytisch hydrolysiert (an H-ZSM-5_(aq.)-Mikropartikeln oder durch Ameisensäure). Der Reaktionsverlauf wurde über die Leitfähigkeit als Funktion der Verweilzeit gemessen. Da die Leitfähigkeit sowohl vom Reaktionsfortschritt ($c_{AS,aq}$) als auch von der Extraktionsleistung ($c_{MF,aq}$) abhängt, können aus den experimentellen Daten keine Konzentrationen einzelner Komponenten berechnet werden. Stattdessen wird κ zum Vergleich von experimentellen Daten und Simulation herangezogen. Zur Simulation wurden neben den zuvor ermittelten Stofftransportkoeffizienten und kinetischen Parametern, lediglich die versuchsspezifischen Werte von $c_{MF,org}$, T und w_{Kat} vorgegeben.

Um mögliche Auswirkungen unterschiedlich schneller Fl./fl.- oder Fl./fe.-ST-Vorgänge auf die Makrokinetik experimentell festzuhalten, wurden $c_{MF,org,0}$, w_{Kat} und u_{P} variiert. Dieses Messprogramm diente auch zur Validierung des Zwei-Zellen-MF-Hydrolyse-Modells (Details zu Simulation und experimenteller Durchführung s. Anhang D f) und h)).

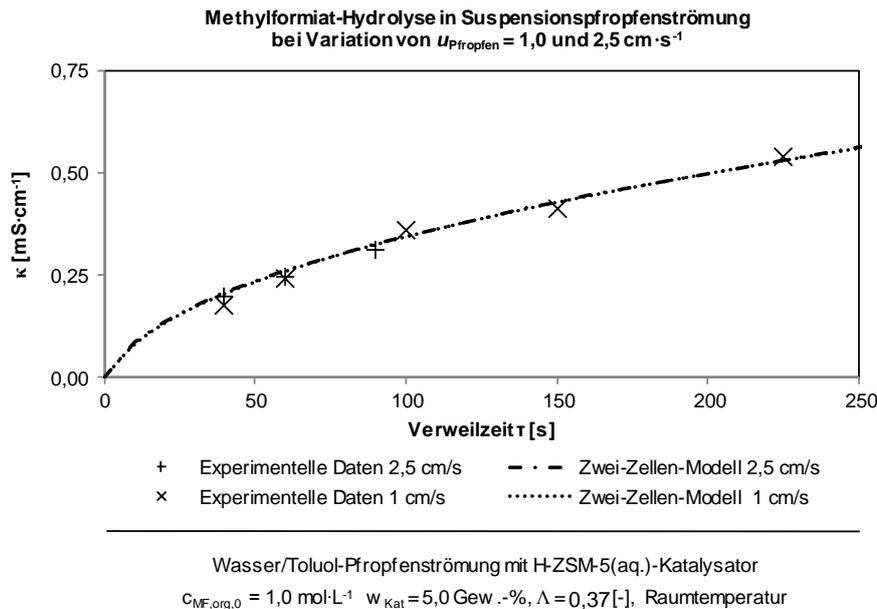


Abbildung 6.5: Reaktionsverlauf der Methylformiat-Hydrolyse in der SPS bei zwei Strömungsgeschwindigkeiten, dargestellt durch Leitfähigkeit wässriger Phase

Ob ein Fl./fl.-Stofftransportwiderstand vorliegt, wurde experimentell durch Variation der Strömungsgeschwindigkeiten $u_{\text{Pfropfen}} = 1,0$ und $2,5 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$ und damit von $k_{\text{L}}a = 0,107$ und $0,152 \text{ s}^{-1}$ überprüft (Abbildung 6.5).

Die experimentellen Resultate zeigen klar, dass der Reaktionsfortschritt in der SPS unabhängig von $k_{\text{L}}a$ ist. Der Fl./fl.-ST-Widerstand ist also vernachlässigbar gering. Da die Widerstandsbeiträge durch $k_{\text{L}}s$ und k_{mix} noch geringer sind, muss der Gesamtprozess vollständig mikrokinetisch limitiert sein. Die Simulation mit dem Zwei-Zellen-Modell bestätigt dies. Auch hier hat die Einstellung von $k_{\text{L}}a = 0,107$ oder $0,152 \text{ s}^{-1}$ keinen sichtbaren Einfluss. Sie erlaubt zudem die Berechnung der Phasenzusammensetzung c_i und des Umsatzes X_{MF} . Selbst nach einer Verweilzeit $\tau = 250 \text{ s}$, die die Zeitskala aller ST-Beiträge übersteigt, ist der Umsatz mit $X_{\text{MF}}(\tau = 250 \text{ s}) = 2,6\%$ weit vom Gleichgewichtsumsatz $X_{\text{MF,GG}} = 81,4\%$ entfernt. Deswegen ist kein Einfluss der Strömungsgeschwindigkeit auf den Reaktionsverlauf zu erkennen. Die MF-Hydrolyse ist also bei Raumtemperatur und der geringen Katalysatorbeladung von $w_{\text{Kat}} = 5,0 \text{ Gew.}\%$ so langsam, dass der ST demgegenüber sehr schnell ist.

Ein weiteres zentrales Resultat ist zudem die hervorragende Vorhersage durch das Zwei-Zellen-MF-Hydrolysemodells. Das war auf Anhieb nicht zu erhoffen. Alle relevanten Parameter, wie die Stofftransportkoeffizienten k_{LS} , k_{mix} , $k_{\text{L}}a$, die Verteilungskoeffizienten K_i und die kinetischen Parameter ($k_{\text{hom},0}$, $k'_{\text{het},0}$, b_{MF} , E_{A}) wurden außerhalb des Pfropfenströmungsreaktors separat ermittelt (Kap. 5.4, 6.1, 6.2) und erst in dem numerischen Modell zusammengeführt. Der Reaktionsablauf in der SPS wird trotzdem sehr gut beschrieben. Offensichtlich berücksichtigt das Modell alle physikalischen Vorgänge, die in der Pfropfenströmung relevant sind. Das bestätigen die experimentellen und modellbasierten Reaktionstrajektorien bei einer umfangreichen Messreihe mit Variation von $c_{\text{MF,org},0}$ (links nach rechts) und w_{Kat} (oben nach unten) in Abbildung 6.6.

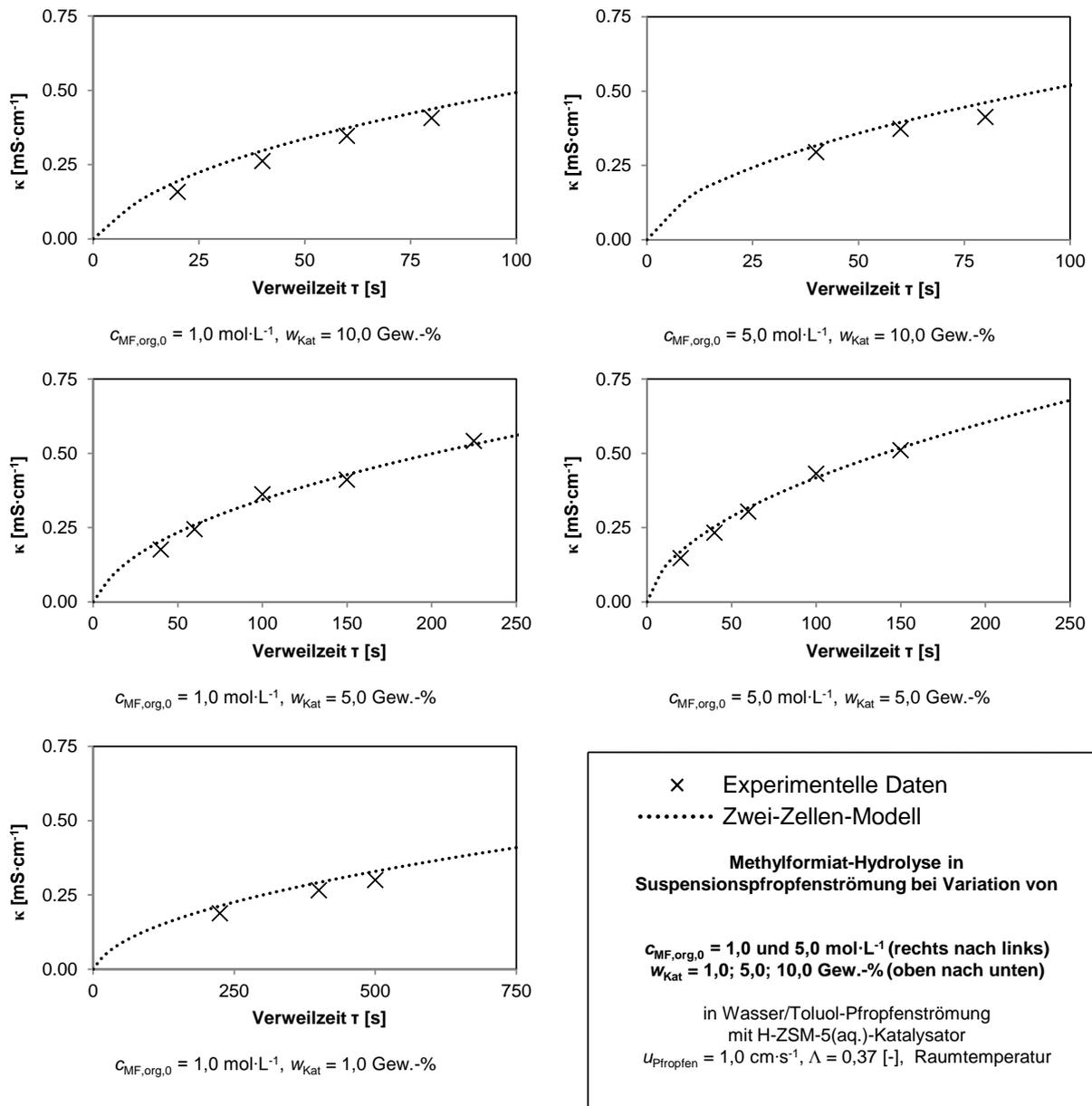


Abbildung 6.6: Methylformiat-Hydrolyse in Suspensionspfropfenströmung – experimenteller Reaktionsverlauf und Zwei-Zellen-Modellvorhersage

Auch hier ist die Übereinstimmung sehr gut. Demnach werden also auch konzentrationsabhängige Effekte, wie der Anstieg des Verteilungskoeffizienten K_{MF} , die Konkurrenz um die Adsorptionsstellen im Langmuir-Ansatz mit b_{MF} oder die Gemischleitfähigkeit richtig beschrieben. Auch der Einfluss der Beladung w_{Kat} ist richtig implementiert. Die charakteristische Reaktionszeit sinkt mit zunehmender katalytischer Aktivität im Pfpfen, d. h. mit $w_{Kat} = 1,0; 5,0; 10,0 \text{ Gew.}\%$ beispielsweise von 750 auf 250 und 100 s ab.

Das validierte Zwei-Zellen-Modell ist somit geeignet, Stofftransportlimitierungen bei beliebig schnellen Reaktionen zu analysieren. Die theoretische Analyse ist detaillierter und über experimentelle Möglichkeiten hinausgehend. Erst damit lassen sich die Leistungsgrenzen der zweiphasigen Suspensionskatalyse, losgelöst von spezifischen Anwendungsbeispielen, bewerten. Entscheidend für das Konzept ist, wie schnell die Reaktion sein muss, damit die Reaktorleistung durch einen der ST-Widerstände bestimmt wird. Dies wurde mit Hilfe einer modellbasierten Sensitivitätsstudie beantwortet:

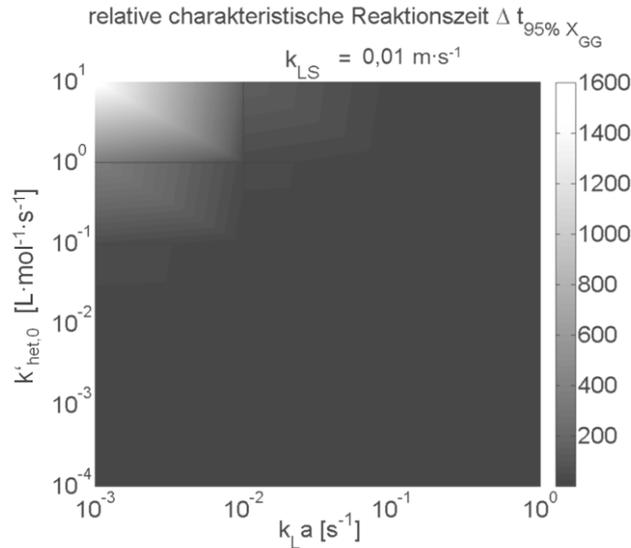


Abbildung 6.7: Sensitivitätsstudie zum Stofftransport der Suspensionskatalyse in Pfropfenströmungen

Zur Extrapolation auf beliebige Reaktionskinetiken wurden ausgehend von der Simulation zur MF-Hydrolyse in der SPS (mit H-ZSM-5_(aq.)-Katalysatorpartikeln und $c_{MF,org,0} = 1,0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ und $w_{Kat} = 5 \text{ Gew.-%}$ in Abbildung 6.5) Simulationen bei $k_{het,0} = 1 \cdot 10^{-4} - 10 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ durchgeführt und $k_{LS} = 0,1 - 10000 \cdot 10^{-5} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ sowie $k_{La} = 1 \cdot 10^{-3} - 1 \text{ s}^{-1}$ variiert.

Abbildung 6.7 zeigt die relative Reaktionszeit zum Erreichen von 95% des Gleichgewichtsumsatzes $t_{95\% X_{GG}}$ gegenüber dem mikrokinetischen Fall (simuliert mit $k_{La} = 100 \text{ s}^{-1}$ und $k_{LS} = 0,01 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$).

Beim experimentell untersuchten Punkt von $k_{La} = 0,1 \text{ s}^{-1}$ und $k'_{het,0} = 2,8 \cdot 10^{-3} \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ liegt tatsächlich eine rein mikrokinetische Limitierung vor. Erst bei sehr schnellen Reaktionen mit $k'_{het,0} \geq 1$ wird die Makrokinetik durch einen langsamen ST bestimmt. Dafür muss der ST mit $k_{La} \leq 0,01 \text{ s}^{-1}$ jedoch langsam sein. Mikro- und Makrokinetik können dann um den Faktor 1600 abweichen. k_{LS} muss also um eine Größenordnung reduziert werden, damit der FI./fl.-ST limitierend werden kann.

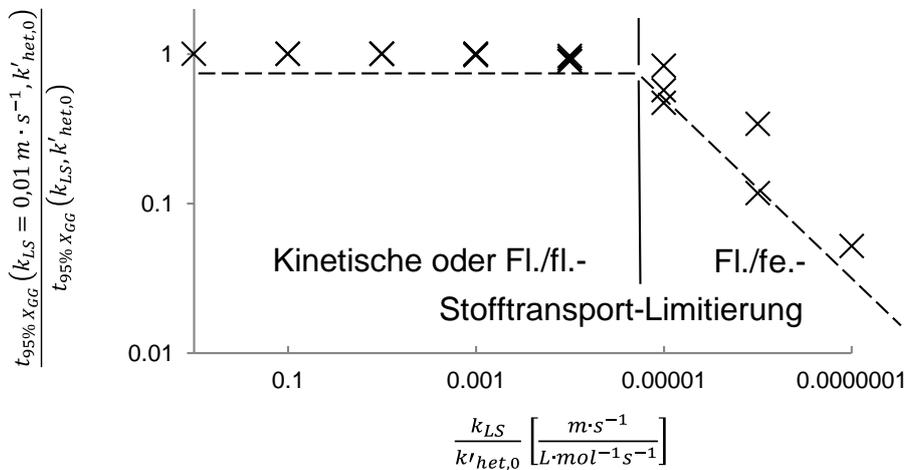
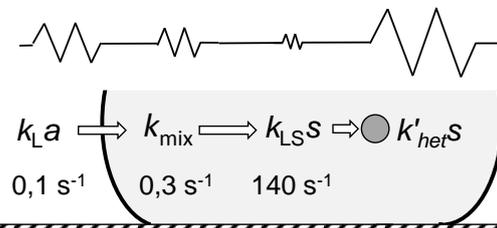


Abbildung 6.8: Sensitivitätsstudie zum FI./fe.-Stofftransport

In umgekehrter Weise zeigt Abbildung 6.8 den Abfall der Reaktionsgeschwindigkeit bei abnehmender Fl./fe.-ST-Geschwindigkeit (bei schnellen Fl./fl.-ST mit $k_{La} = 1,0 \text{ s}^{-1}$). Der Verlauf zeigt unabhängig von der Reaktionsgeschwindigkeit einen steilen Abfall sobald das Verhältnis von Fl./fe.-Stofftransportkoeffizient und kinetischer Konstante $< 10^{-5}$ beträgt. Dieses Verhalten ist ähnlich zu dem bekannten Verlauf des Katalysatorwirkungsgrads als Funktion des Thielemoduls. Mit anderen Worten, sinkt der Reaktorwirkungsgrad durch den Fl./fe.-Stofftransportwiderstand ab, sobald der genannte Grenzwert unterschritten wird.

Der Fl/fl.-ST muss also gegenüber dem experimentellen Referenzwert um den Faktor 10^{-1} und der Fl./fe.-ST um den Faktor 10^{-2} verringert werden, damit der jeweilige Stofftransport gegenüber der Reaktion langsam wird.

Ausgehend von der experimentellen Analyse der MF-Hydrolyse liefert die numerische Simulation eine abschließende Bewertung des Gesamtprozesses, die die Ergebnisse aus Kapitel 4 - 6 zusammenführt:



Kapitel	6.2.1	5.4.3	5.4.3	6.2.2	Stellhebel
Intensivierung	Fluiddynamik (Kap. 4.1)	Fluiddynamik (Kap. 4.1) Partikeldynamik (Kap. 4.3)	Fluiddynamik (Kap. 4.1) Partikeldynamik (Kap. 4.3) Betriebsparameter (Kap. 6.2.2) Apparatives (Kap. 5.3)	Betriebsparameter (Kap. 6.2.2)	$U_{P\text{ropfen}}$, Org. Phase X_P , ρ_P w_{Kat} , T Pulsation, Benetzungswechsel

Abbildung 6.9: Vollständige Bewertung von Stofftransport und Reaktion bei der Methylformiat-Hydrolyse

Unter den gewählten Bedingungen ist die zweiphasige Suspensionskatalyse rein mikrokinetisch bestimmt. Die zweite fluide Phase erzeugt keinen nachteiligen ST-Widerstand. Der Fl/fl.-ST läuft in der Pfropfenströmung innerhalb $\leq 10 \text{ s}$ ab (Abbildung 6.4). Erst bei sehr schnellen Reaktionen spielen Stofftransportwiderstände also eine Rolle. Dann sollten die untersuchten Intensivierungsmaßnahmen angewendet werden. Überraschenderweise ist der in früheren Arbeiten noch nicht untersuchte Fl./fe.-ST beim Einsatz sehr kleiner Katalysatoren ($< 1 \mu\text{m}$) aber zunächst gegenüber dem konvektiven Mischen und noch stärker gegenüber dem Fl./fl.-Transport vernachlässigbar.

Die zweiphasige Suspensionskatalyse in der Pfropfenströmung erfüllt also die einleitend gestellten Anforderungen. Bei Reaktionen auf Zeitskalen von 10 - 100 s ist der zusätzliche Fl./fl.-Stofftransport problemlos in Kauf zu nehmen, um den üblicherweise limitierenden Fl./fe.-ST-Widerstand durch Reduzierung der Partikel von 100 auf 1 μm auszuschalten. Im Gegensatz zur konventionellen, einphasigen Suspensionskatalyse ist also ein neues Konzept für die Durchführung schneller Reaktionen ohne ST-Limitierung gefunden worden.

6.3. Reaktionstechnische Optimierung & Katalysatormodifikation

Abschließend wurde das Anwendungsspektrum für die zweiphasige Suspensionskatalyse erweitert. Bislang wurden ausschließlich gut wasserlösliche Reaktanden und Reaktionen in der wässrigen Phase betrachtet. Bei schlecht wasserlöslichen Reaktanden könnten Transportwege aber verkürzt und Triebkräfte gestärkt werden, wenn der Katalysator in der organischen Phase vorgelegt wird, wo die Reaktanden unmittelbar gelöst sind.

Dieser Ansatz wird auf zwei Wegen überprüft. Zum einen wird die Hydrolyse von Methylformiat mit der von Estern verglichen, die hohe Verteilungskoeffizienten besitzen (Butylacetat, Hexylacetat). Der Katalysator wird dabei wahlweise in der wässrigen, organischen Phase und an der fl./fl.-Grenzschicht vorgelegt. Zum anderen wird die MF-Hydrolyse bei 80 °C untersucht, um mögliche Stofftransporteffekte bei den unterschiedlichen Katalysatormodifikationen und beschleunigter Reaktion aufzudecken.

6.3.1. Katalysatoroberflächenmodifikation

Zur Untersuchung der Katalysatorplatzierung werden H-ZSM-5-Mikropartikel mit einer Partikelgrößenverteilung im Bereich von $x_p = 0,5 - 20 \mu\text{m}$ eingesetzt. Diese Zeolith-Mikropartikel sind dreidimensionale, kristalline Alumosilikate mit $[\text{SiO}_4]$ und $[\text{AlO}_4]$ -Tetraedern. Sie besitzen exakt definierte Kanäle und Hohlräume, die hochselektive Diffusionsbarrieren darstellen und so für selektive Katalysen geeignet sind.²¹⁴

Das anionische Grundgerüst enthält neben Lewis-sauren, auch Brønsted-saure, katalytische Zentren²¹⁵. Nur die Brønsted-sauren Silanolgruppen $\text{Si}(\text{OH})\text{Al}$ sind bei der Esterhydrolyse katalytisch aktiv²¹⁶ und resultieren aus der Natur des dreibindigen Aluminiums. Deshalb ist ein geringes Si/Al-Verhältnis für eine hohe säurekatalytische Aktivität günstig²¹⁵. Die hier eingesetzten H-ZSM-5-Mikropartikel besitzen eine große spezifische Oberfläche von $425 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, ein Si/Al-Verhältnis von 80/1 (Herstellerangaben, Tabelle B.3) und werden gemäß Anhang B c) präpariert.

Aus bekannten Methoden zur Oberflächenmodifizierung von Zeolithen^{3, 119-121} wurde eine Prozedur entwickelt, mit der der ursprünglich hydrophile H-ZSM-5-Katalysator durch Silanisierung mit Octadecyltrichlorsilan (OTS) hydrophob oder grenzflächenaktiv gemacht werden konnte (Abbildung 6.10, Anhang B d)).

Dies war eine wichtige Voraussetzung, um die zweiphasigen Hydrolysen bei unterschiedlichem Katalysatorphasenverhalten zu vergleichen. Offen blieb aus früheren Studien aber, ob die säurekatalytischen Zentren bei der Silanisierungsreaktion erhalten bleiben.

hydrophil	hydrophob	grenzflächenaktiv
H-ZSM-5 _(aq.)	OTS-H-ZSM-5 _(org.)	OTS-H-ZSM-5 _(Grfl.)

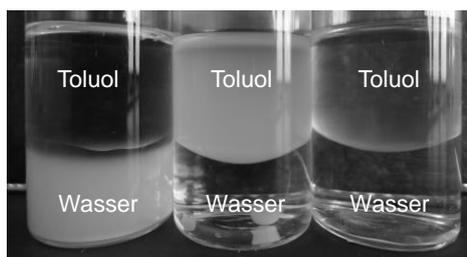


Abbildung 6.10: Modifikation von H-ZSM-5-Vorlage im Wasser/Toluol-Zweiphasensystem

Die Silanisierung erfolgt durch nucleophilen Angriff des Sauerstoffatoms der Silanolgruppe am Si-Atom des OTS und ist somit eine S_N2 -Reaktion²¹⁷:



Die sauren Zentren werden also tatsächlich durch die Silanisierung aufgezehrt. Wie groß dieser Verlust an katalytischer Aktivität ist, ließ sich zunächst durch Literaturrecherche bewerten. Demnach sind die Porenweiten von H-ZSM-5 mit $5,5 \times 5,1 \text{ \AA}$ zwar groß genug für die Diffusion der Ester, Alkohole, Carbonsäuren und Wasser bei der Hydrolyse. Sie stellen aber eine Diffusionsbarriere für OTS dar. Die Silanisierung findet also nur an der äußeren Oberfläche statt. Zhao et al.²¹⁸ beziffern den Anteil externer saurer Zentren, die potenziell durch die Silanisierung aufgezehrt werden können, mit ca. 10%. Eine belastbarere Aussage ist aber nur unter Berücksichtigung der Katalysatorpräparation und -modifikation möglich. Deshalb wurden die Brønsted-sauren Zentren durch Titration ermittelt (Abbildung B.4). Bei den drei H-ZSM-5-Modifikationen werden Säure-Kapazitäten von $\bar{c}_0 = 0,61$ (hydrophil, aq.), 0,55 (grenzflächenaktiv, grfl.) und 0,53 (hydrophob, org.) meq·g⁻¹ ermittelt. Das bestätigt das zu erwartende Verhalten. Mit zunehmender Silanisierung sinkt die Zahl der sauren Zentren um bis zu 10%. Ob diese Einbußen für die Wahl der optimalen Platzierung relevant sind, ist aber an dieser Stelle noch nicht zu bewerten.

6.3.2. Verschiedene Esterhydrolysen bei Katalysatormodifikation

Das Wechselspiel von Katalysator- und Reaktanden-Phasenverteilung wurde mit dem Vergleich von Methylformiat-, Butylacetat- und Hexylacetat-Hydrolyse untersucht. Entsprechend der Verteilungskoeffizienten (Abbildung 6.11) unterscheiden sich die drei Ester-Hydrolysen darin, dass die Methylformiat-Hydrolyse durch das Vorliegen von Ester und korrespondierendem Alkohol in der wässrigen Phase gekennzeichnet ist. Bei der Butylacetat- und Hexylacetat-Hydrolyse liegen Ester und Alkohol hingegen zunehmend bis praktisch vollständig in der organischen Phase vor. Nach den Untersuchungen von Ogawa, die eine zweiphasige Hydrolyse-Kinetik 1. Ordnung bzgl. der Esterkonzentration finden, sollte der Katalysator also bei der MF-Hydrolyse in der wässrigen und bei Butyl- und Hexylacetat in der Toluol-Phase vorgelegt werden.

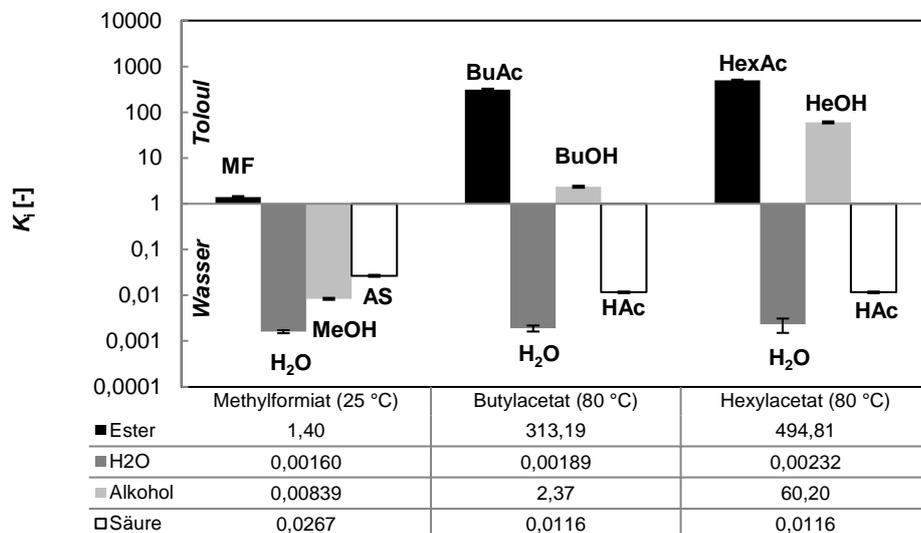


Abbildung 6.11: Verteilungskoeffizienten K_i für drei Ester-Hydrolysen mit unterschiedlicher Phasenverteilungen der Reaktanden bei 25 und 80 °C

Diese Überlegung wurde experimentell mit den Hydrolysen von Methylformiat bei 25 °C und Butylacetat sowie Hexylacetat bei 80 °C (da bei 25 °C innerhalb 24 Std. keine Reaktion beobachtet wurde) in vorgesättigten Wasser/Toluol-Zweiphasen-Rührflaschenexperimenten und dem Einsatz der drei Katalysatormodifikationen H-ZSM-5_(aq.), OTS-H-ZSM-5_(Grfl.) und OTS-H-ZSM-5_(org.) nachgebildet. Bei allen Messungen wurde der Ester mit 1,0 mol·L⁻¹ in Toluol vorgelegt. Die wässrige Phase wurde vortemperiert und die Reaktion entweder durch Zugabe der Toluollösung zur wässrigen H-ZSM-5_(aq.)-Suspension oder durch zweistufige Zugabe, zuerst der Toluollösung und dann von OTS-H-ZSM-5_(Grfl.) oder OTS-H-ZSM-5_(org.) gestartet. Die Katalysatorbeladung betrug stets $w_{\text{Kat}} = 5,0$ Gew.-%. Eine homogen katalysierte Reaktion von BuAc und HexAc vor Zugabe des Katalysators wurde mit einer Blind-Messreihe ohne Katalysator zweifelsfrei ausgeschlossen (Abbildung 6.12). Gleiches gilt für Nebenreaktionen der MF-, BuAc- und HexAc-Hydrolyse, wie durch gaschromatografische Analyse bestätigt. Die gaschromatografische Analyse von $c_{\text{MF,org}}(t)$, $c_{\text{BuAc,org}}(t)$ und $c_{\text{HexAc,org}}(t)$ sowie Details zur Durchführung sind in Anhang D b) und c) beschrieben. Bei der BuAc- und HexAc-Hydrolyse wurde vorab außerdem $K_{\text{eq,aq}}$ aus zweiphasigen Gleichgewichtsmessungen bei gleichen Versuchsbedingungen ermittelt. Aus den kinetischen Messungen zur MF-, BuAc- und HexAc-Kinetiken wurde $k_{\text{het},0}$ für jede Katalysatormodifikation mit dem Zwei-Zellen-Hydrolyse-Modell bestimmt (Anhang D i)) und die zweiphasige Hydrolysekinetik simuliert.

Beim Vergleich von MF-, BuAc- und HexAc-Hydrolyse fällt zunächst auf, dass sich die Abstufung von Alkylgruppengröße der Ester und Affinität zur Toluol-Phase (MF < BuAc < HexAc) bei der Reaktionszeit und der Unvollständigkeit des Gleichgewichtsumsatzes wiederfinden. Außerdem sind die Reaktionszeiten mit $\gg 20.000$ s so groß, dass ST-Effekte keine Rolle mehr spielen. Der bereits gezeigte Konzentrationsverlauf zur MF-Hydrolyse mit H-ZSM-5_(aq.) (Abbildung 6.3) belegt, dass die Extraktion demgegenüber schnell ist und von sehr schnellem Erreichen des Fl./fl.-Gleichgewicht ausgegangen werden kann. Damit ist eine wichtige Annahme zur aktivitätsbasierten Modellierung von Reaktionskinetik und -gleichgewicht erfüllt.

Reaktionstechnisch überraschender ist aber, dass die Umsatz-Verweilzeit-Kurven nahezu unabhängig von der Katalysatorplatzierung sind. Intuitiv wäre (beispielsweise bei der MF-Hydrolyse) zu erwarten gewesen, dass die Hydrolyse in der organischen Phase mit *in-situ*-Extraktion der Produkte MeOH und AS vollständig abläuft und in der wässrigen Phase durch den Gleichgewichtsumsatz limitiert ist. Weiter wären auch verschiedene Hydrolyse-Raten naheliegend gewesen, z.B. durch große Konzentrationen von BuAc und HexAc in organischer Phase gegenüber kleinen in der wässrigen Phase.

Die Gleichgewichtslage aber ist wegen des simultanen Reaktions- und Phasengleichgewichtes bei nichtidealen Reaktionssystemen mit $a_{i,\text{org}} = a_{i,\text{aq}}$ unabhängig von der Art des Katalysators. Hier wird die Gleichgewichtslage bei unterschiedlicher Katalysatormodifikation aber mit dem aktivitätsbasierten Ansatz $a_{i,\text{org}} = a_{i,\text{aq}}$ (Kap. 6.1.2) zur Umrechnung von $K_{\text{eq,aq}}$ sehr gut experimentell bestätigt.

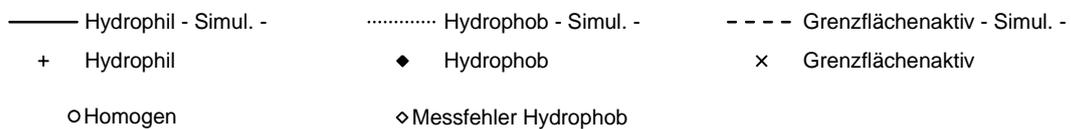
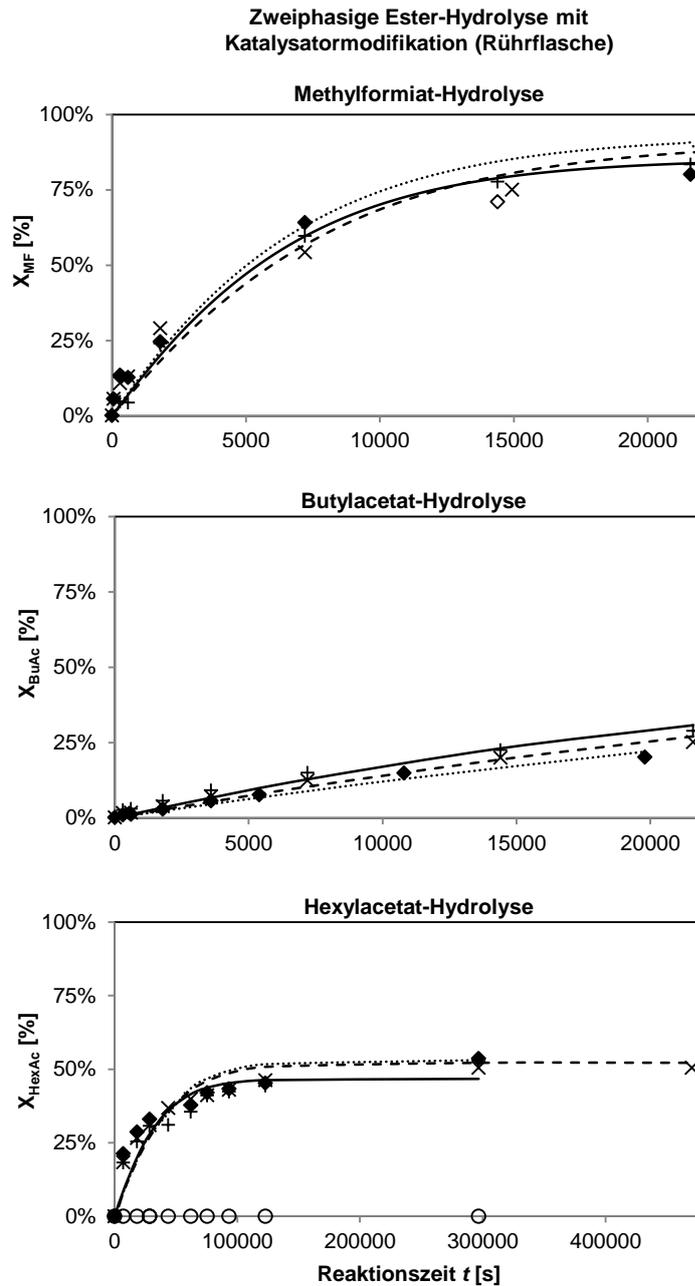


Abbildung 6.12: Zweiphasige Methylformiat-, Butylacetat- und Hexylacetat-Hydrolyse – Umsatz-Verweilzeitverläufe beim Einsatz von H-ZSM-5_(aq.) (hydrophil), OTS-H-ZSM-5_(Grfl.), OTS-H-ZSM-5_(org.)

Dies gilt auch für die Kinetik. Sie ist nicht-ideal und wird durch die Aktivitäten a_i statt Konzentrationen c_i beschrieben. Beim momentanen Fl./fl.-Gleichgewicht bedingt die Gleichheit aller Aktivitäten $a_{i,org} = a_{i,aq}$ gleiche Reaktionsgeschwindigkeiten in wässriger und organischer Phase.

Tatsächlich sind Gleichgewichtsumsatz und Kinetik also unabhängig von der Katalysatorvorlage. Dieses Prinzip ist thermodynamisch leicht zu erklären. Es ist aber überraschenderweise in der Literatur (Kap. 2.4.4) noch nicht explizit nachgewiesen. Die Katalysatorvorlage ist also ein neuer reaktionstechnischer Freiheitsgrad und diese Erkenntnis stellt einen signifikanten Beitrag zum Forschungsgebiet „Reaktivextraktion“ dar!

Diese Folgerung gilt, solange die drei Katalysatormodifikationen als gleichwertig betrachtet werden. Die Modifikation reduziert jedoch die Zahl aktiver Zentren und in der Literatur sind Adsorptions- und Aktivitätsunterschiede zwischen wässriger und organischer Phase beschrieben^{119, 147}. Zur detaillierteren Analyse wurden daher die Anfangsreaktionsgeschwindigkeiten als Maß für die Katalysatoraktivität bzw. *turnover rate* (TOR) ermittelt (basierend auf den Simulationen bei $t = 100s$, relativ zum H-ZSM-5_(aq.), bezogen auf den gemessenen Katalysatorgehalt).

Bei dem Vergleich der katalytischen Aktivitäten spiegelt sich die um ca. 10% geringere Anzahl Brønsted-saurer Zentren bei grenzflächenaktivem und hydrophobem Katalysator nicht wider (Abbildung 6.13). Lediglich bei der BuAc-Hydrolyse, die im Gegensatz zu MF und HexAc bei kurzen Reaktionszeiten vermessen wurde, zeigt sich ein Abfall mit zunehmender Intensität der Oberflächenmodifikation. Das Wechselspiel zwischen Katalysator-Aktivität und Solventeinfluss ist also noch nicht endgültig aufgeklärt. Und die Adsorptionskinetik spielt bei derart langsamen Reaktionen keine Rolle.

Hier ist also nachgewiesen worden, dass die Katalysatorvorlage keinen Einfluss auf Gleichgewicht und Kinetik nichtidealer, zweiphasiger Reaktionen hat (sofern die Reaktanden in beiden Phasen vorliegen und sich keine scharfe Reaktionsfront ausbildet). Damit bleibt weiterhin die Frage, ob sich Veränderungen am Katalysator durch Oberflächenmodifikation bei erhöhter Reaktionsgeschwindigkeit bemerkbar machen (Kap. 6.3.3) und welche Vorteile dieser neue Freiheitsgrad bei dem verfahrenstechnischen Prozessdesign bietet (Kap. 6.3.4).

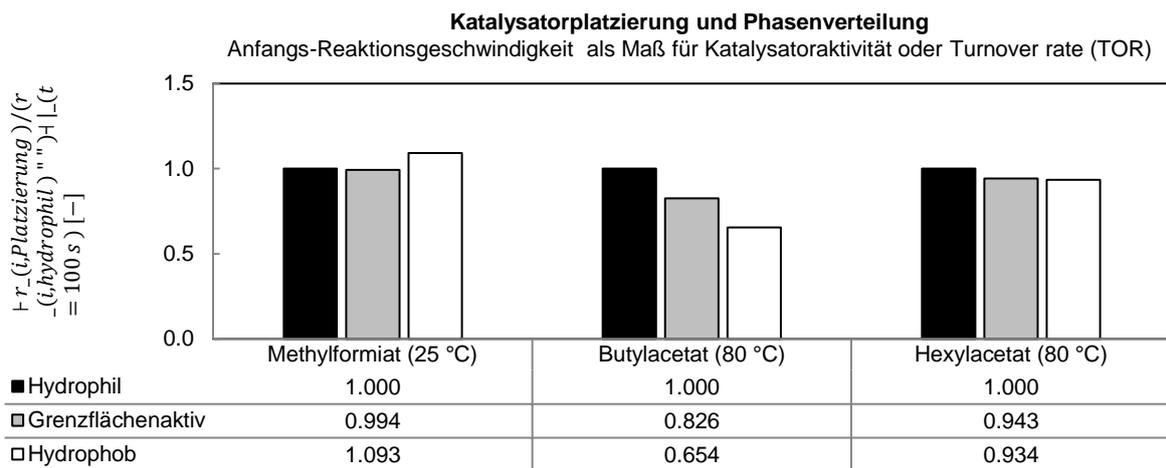


Abbildung 6.13: Vergleich der relativen anfänglichen Reaktionsgeschwindigkeit bei zweiphasiger Methylformiat-, Butylacetat- und Hexylacetat-Hydrolyse und dem Einsatz von H-ZSM-5_(aq.), OTS-H-ZSM-5_(Grf.), OTS-H-ZSM-5_(org.)-Katalysatoren

6.3.3. Katalysatormodifikation bei schneller Methylformiat-Hydrolyse

Zum Abschluss wurde die Methylformiat-Hydrolyse bei erhöhter Temperatur von 80 °C im Pfropfenströmungsreaktor durchgeführt, um

- seine Eignung für Reaktionen auf 10 - 100 s Zeitskalen ohne Stofftransportwiderstände nachzuweisen (bei zwei $u_{\text{Pfpfropfen}} = 2,5 / 4,5 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$ und zwei $c_{\text{MF,org,0}}/w_{\text{Kat}}$ -Verhältnissen 1,0 / 5,0 und 0,5 / 10,0 [$\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}/\text{Gew.}\%$])
- Einflüsse der Katalysatormodifikation bei beschleunigter Reaktion aufzuklären (jeweils mit H-ZSM-5_(aq.) und OTS-H-ZSM-5_(org.))

Die MF-Hydrolyse ist bei 80 °C sehr schnell. Der Umsatz beträgt nach $t = 100 \text{ s}$ bereits $X_{\text{MF}} = 12,9\%$. Unter diesen Bedingungen sind die Rührflaschenversuche mit Probennahme und Offline-GC-Analyse nicht möglich.

Die experimentelle Durchführung und die Simulation sind in Anhang D f) und h) beschrieben. In Abbildung 6.14 sind die Verweilzeiten in der beheizten Strecke aufgetragen (zum Aufbau vgl. Abbildung 3.12). Wegen der kurzen, 3,5 cm langen vorgeschalteten Verweilzeit auf der unbeheizten Strecke laufen die Messwerte nicht durch den Ursprung. Die Messfehler wurden durch Wiederholungsmessungen ermittelt.

Die erste Frage, ob der Stofftransport in der Suspensionspfropfenströmung selbst bei schnellen Reaktionen auf einer Zeitskala von 10 - 100 s ausreichend schnell ist, wurde nach bekanntem Muster durch Simulation und Experiment beantwortet.

Die Resultate in Abbildung 6.14 a) zeigen, dass die Simulation selbst bei unpräzise definierten Parametern K_S , $K_{\text{eq,aq}}$, K_i , \dot{V} , k_{LS} und $k_{\text{L,a}}$, die von 25 °C auf 80 °C übertragen wurden, noch hinreichend exakt ist. Beispielsweise scheinen die Änderung der Verteilungskoeffizienten von Ameisensäure (Anstieg zwischen 30°C und 50 °C um den Faktor 2,6²¹⁹) oder von Methanol (Faktor 8,0 zwischen 25 °C und 50 °C²²⁰) nur einen geringen Einfluss zu

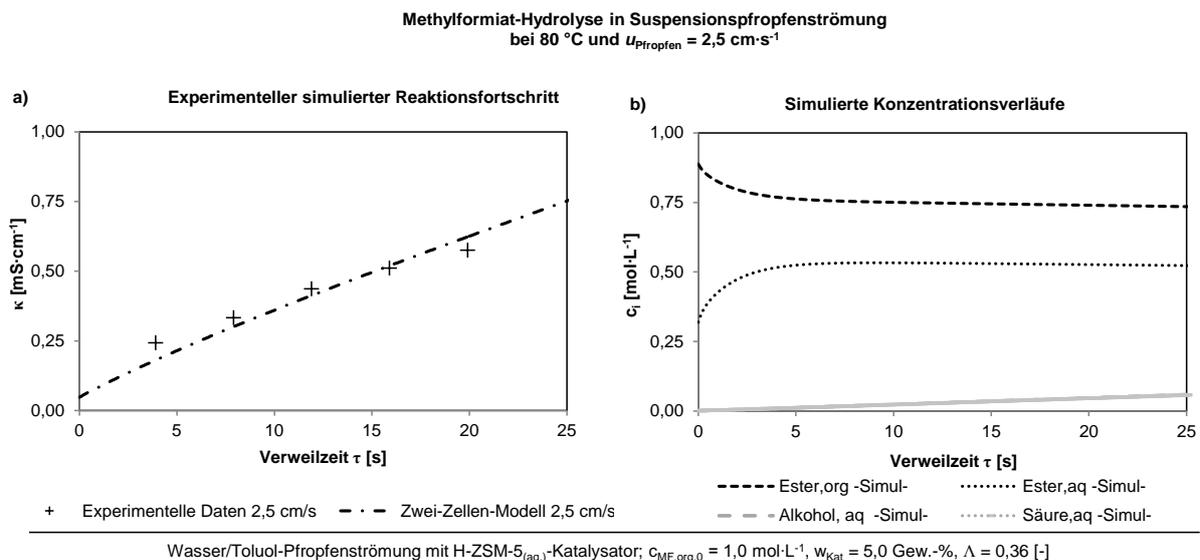


Abbildung 6.14: Methylformiat-Hydrolyse bei 80 °C in Pfropfenströmung

haben. Das indiziert bereits, dass weiterhin allein die Mikrokinetik entscheidend ist und diese mit E_A sinnvoll auf 80 °C extrapoliert wird.

Weitere Belege für die Überwindung von Stofftransportwiderständen bei schnellen Reaktionen sind die simulierten Konzentrationsverläufe in Abbildung 6.14 b), mit der getrennten Zeitskala von Extraktion innerhalb der ersten 5 s und anschließender Reaktion, die Unabhängigkeit des Reaktionsfortschrittes von $u_{\text{Pfropfen}} = 2,5$ und $4,5 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$ in Abbildung 6.16 und die modellbasierte Bestimmung der Parametersensitivität in Abbildung 6.15.

Dazu wurde der jeweilige Modellparameter gegenüber dem Wert aus der Simulation zu Abbildung 6.14, Tabelle D.8 um 50% variiert und die relative Änderung des Reaktionsfortschrittes bzw. von κ nach $t=20 \text{ s}$ berechnet. Demnach können die ST-Koeffizienten um die Hälfte reduziert werden, ohne dass die Makrokinetik beeinflusst wird. Der Stofftransport ist gegenüber der Reaktionskinetik also immer noch schnell. Für den Reaktionsablauf bestimmend sind allein die kinetischen Parameter und der Katalysatorgehalt.

Somit ist abschließend auch experimentell validiert, dass der SP-MR zur Durchführung oder *flow chemistry*-Analyse schneller Reaktionen ohne Maskierung durch ST-Widerstände geeignet ist. Ein wichtiger Bestandteil für das Potenzial der zweiphasigen Suspensionskatalyse in Mikrokanälen ist also erfüllt.

Die zweite Frage nach dem Einfluss der Katalysatormodifikation wurde rein experimentell beantwortet, da die oberflächigen Adsorptions- und Aktivitätseffekte am Katalysator noch unbekannt und somit im Modell nicht zu implementieren sind. Zum Vergleich der Messreihen mit H-ZSM-5_(aq.) oder dem oberflächenmodifizierten OTS-H-ZSM-5_(org.) wurde der Messwert κ auf die experimentell ermittelte Katalysatorbeladung in der katalysatortragenden Phase mit dem Volumenanteil Λ normiert. Somit ist die aufgetragene spezifische Leitfähigkeit κ_{spez} beladungsunabhängig.

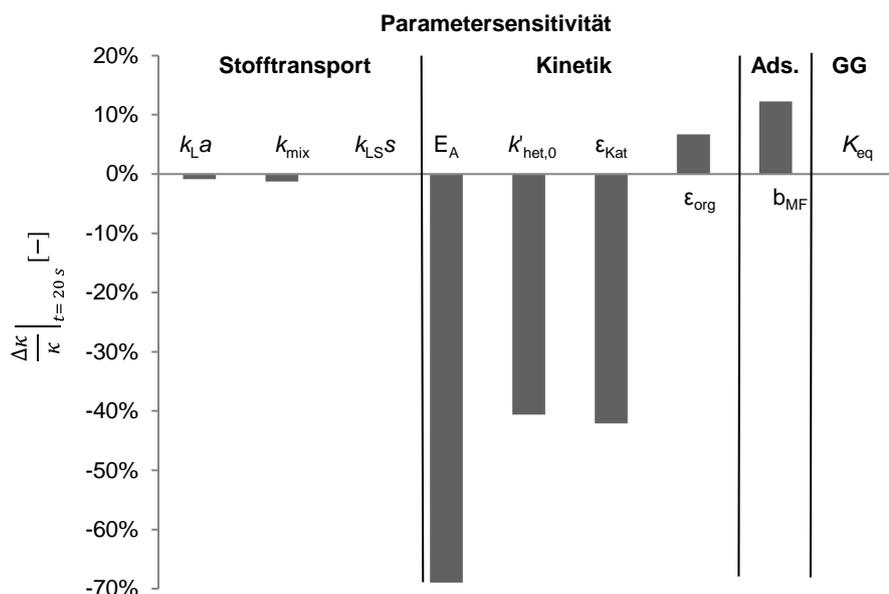


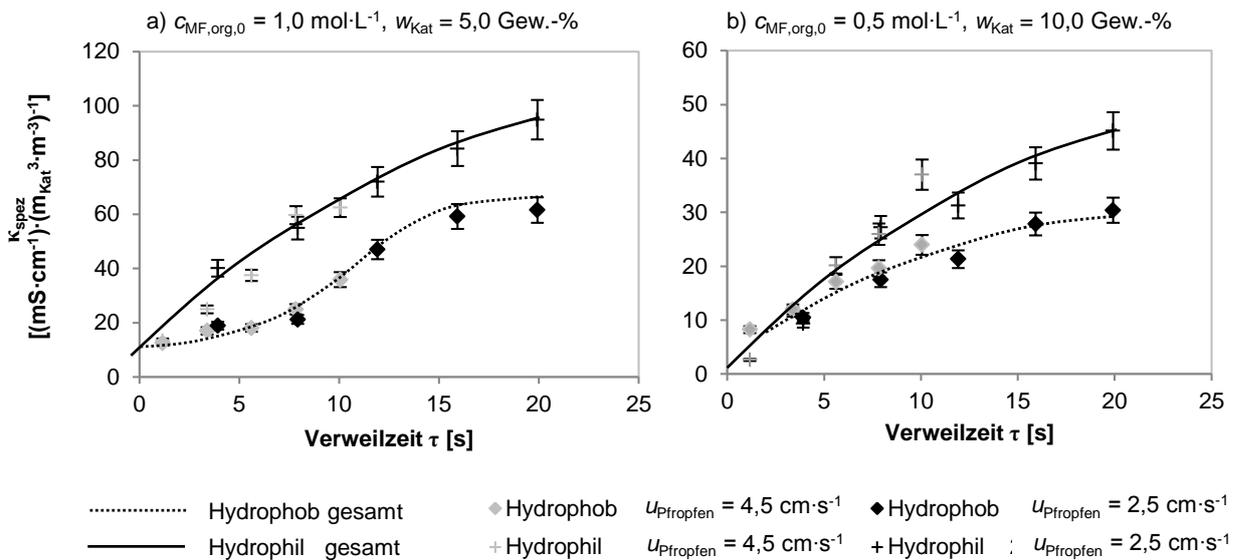
Abbildung 6.15: Einfluss von Stofftransport und Kinetik auf Methylformiat-Hydrolyse bei 80 °C; modellbasierte Bestimmung mit experimentell validierter Simulation aus Abbildung 6.14

$$K_{spez} = \frac{\kappa}{\Lambda \frac{(1-\varepsilon_{Kat})}{\varepsilon_{Kat}}} \tag{6.34}$$

Analog zur BuAc-Hydrolyse bei kurzen Reaktionszeiten zeigt Abbildung 6.16 a), dass nun auch die beschleunigte MF-Hydrolyse mit hydrophobisiertem Katalysator bei geringer Konzentration langsamer als mit unmodifiziertem abläuft. Wie erwähnt könnte hierfür die Zerstörung der katalytischen Zentren bei der Silanisierung oder solventabhängige Aktivitäten verantwortlich sein.

Noch auffälliger ist hingegen das Start-Anlaufverhalten des hydrophoben Katalysators bei hohen Anfangskonzentrationen und geringerer Katalysatorbeladung in Abbildung 6.16 a). Dieses transiente Verhalten war reproduzierbar, aber auf den Fall beschränkt, wo Methylformiat mit höherer Konzentration ($c_{MF,org,0} = 1,0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) zusammen mit den OTS-H-ZSM-5_(org.)-Partikeln geringer Beladung ($w_{Kat} = 5,0 \text{ Gew.-%}$) in der toluolhaltigen Spritze vorgelegt wurde. Diese Einschränkung lässt folgenden Erklärungsansatz zu: Sofern in höherer Konzentration vorgelegt, adsorbiert das gemeinsam vorgelegte Methylformiat bereits vorab am hydrophobisierten Katalysator. Die Hydrolyse setzt dann langsam mit dem Fl./fl.- und Fl./fe.-Stofftransport von Wasser ein. Die Reaktion ist aber zunächst wegen der hohen Oberflächenbedeckung mit Methylformiat langsam und wird erst mit deren Abbau schneller. Dieser Erklärungsansatz deckt sich mit anderen Studien (Kap. 2.4.4), die Effekte der Katalysatormodifikation sind ebenfalls auch auf Adsorptionseffekte zurückführen.

Damit ist gezeigt, dass die Katalysatorvorlage ein Freiheitsgrad ist, der das Gleichgewicht gar nicht und die Kinetik nur geringfügig beeinflusst. Lediglich unterschiedliche katalytische Aktivitäten und Solventeinflüsse stehen prozesstechnischen Abwägungen bei der Katalysatorplatzierung gegenüber.



Wasser/Toluol-Pfropfenströmung, $\Lambda = 0,37$ [-]

Abbildung 6.16: Methylformiat-Hydrolyse in Suspensionspfropfenströmung bei 80 °C - Vergleich von H-ZSM-5_(aq.) und OTS-H-ZSM-5_(org.)

6.3.4. Pfropfenströmungs-*Flow chemistry* & technisches Prozessdesign

An einem letzten, theoretischen Beispiel lässt sich demonstrieren, dass der SP-MR die Anforderungen der *Flow chemistry* erfüllt und damit ein potenzielles Werkzeug zur effizienten modellbasierten Prozess-Synthese ist.

Das Konzept erfüllt zunächst die apparativen Anforderungen der *Flow chemistry* mit hinreichend präzise definierten Betriebsparametern und hoher Flexibilität (Kap. 3.5). In Kap. 6 ist am Beispiel der MF-Hydrolyse gezeigt worden, dass die Anforderungen auch für reaktive Messungen, die empfindlich gegenüber Temperatur und Konzentration sind, erfüllt werden. Lediglich der Katalysatorgehalt musste zusätzlich messtechnisch kontrolliert werden. Unter dieser Voraussetzung konnten schnelle, transiente Effekte bei kurzer Verweilzeit aufgeklärt werden, die andernfalls schwer zugänglich sind. Bei der MF-Hydrolyse war dies der Einfluss der Katalysatormodifikation auf seine Aktivität. Selbst bei schnellen Reaktionen im Zeitfenster von 10 - 100 s ist die Mikrokinetik messbar. Sie ist nicht durch eine stofftransportdominierte Makrokinetik maskiert.

Weiter wurden die Wechselwirkungen von Fluidodynamik, Stofftransport und Reaktion im Pfropfen weitestgehend aufgeklärt und können in einem numerischen Modell abgebildet werden. Damit war die quantitative Bestimmung reaktionskinetischer Parameter für unterschiedliche Katalysatormodifikationen möglich.

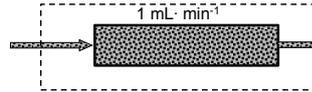
Für zukünftige Anwendungen könnten diese Werkzeuge vorteilhaft bei der Prozessentwicklung sein. Ein Anwendungsbeispiel wäre die MF-Hydrolyse, bzw. allgemeiner eine zweiphasige Reaktion, bei der zwei verschiedene Katalysatoren mit hydrophilem oder hydrophobem Verhalten zur Auswahl stehen.

Ausgehend von mikrokinetischen Messungen in der SPS und dem parallel verfügbaren numerischen Modell, lässt sich das Modell zunächst validieren sowie parametrisieren und damit anschließend eine modellbasierte Prozess-Entwicklung durchführen.

Am Beispiel der MF-Hydrolyse, d.h. der industriellen Herstellung von Ameisensäure, ist dies in Abbildung 6.17 und Abbildung 6.18 dargestellt. Basierend auf der Simulation zur MF-Hydrolyse bei 25 °C mit $c_{\text{MF,org},0} = 1,0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ und $w_{\text{Kat}} = 5,0 \text{ Gew.}\%$ wurden die einphasige (wässrige) und zweiphasige Reaktionsführung simuliert. Bei der zweiphasigen Reaktionsführung wurde zudem das optimale Phasenverhältnis bei der Reaktion mit H-ZSM-5_(aq.) ermittelt und mit OTS-H-ZSM-5_(org.) die Rückführung der organischen Katalysatorträgerphase oder die dreistufige Kreuzstromschaltung simuliert. Die dargestellten Stoffströme beziehen sich auf den Gleichgewichtsumsatz. Weitere Randbedingungen waren die Startkonzentration von $1,0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ und ein Gesamtvolumenstrom von $1,0 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ in jedem Reaktorelement.

a) Einphasig (aq.)

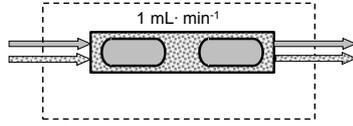
H₂O 0,94 mL · min⁻¹
 H-ZSM-5_(aq.)
 MF 1 mmol · min⁻¹



MF 0,21 mmol · min⁻¹
 MeOH 0,79 mmol · min⁻¹
 AS 0,79 mmol · min⁻¹

b) Zweiphasig

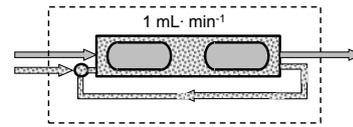
H₂O 0,47 mL · min⁻¹
 MF 0,5 mmol · min⁻¹
 Toluol 0,5 mL · min⁻¹
 OTS-H-ZSM-5_(org.)



H₂O 0,47 mL · min⁻¹
 MF 0,04 mmol · min⁻¹
 MeOH 0,41 mmol · min⁻¹
 AS 0,41 mmol · min⁻¹
 Toluol 0,5 mL · min⁻¹
 MF 0,05 mmol · min⁻¹
 MeOH 0,04 mmol · min⁻¹
 AS 0,01 mmol · min⁻¹

c) Rückführung

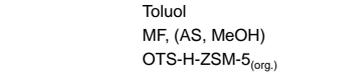
H₂O 0,5 mL · min⁻¹
 MF 0,47 mmol · min⁻¹



H₂O 0,5 mL · min⁻¹
 MF 0,02 mmol · min⁻¹
 MeOH 0,44 mmol · min⁻¹
 AS 0,44 mmol · min⁻¹

d) Kreuzstrom

H₂O 1,58 mL · min⁻¹
 Toluol 0,47 mL · min⁻¹
 MF 0,5 mmol · min⁻¹
 OTS-H-ZSM-5_(org.)



Toluol 0,47 mL · min⁻¹
 MF 0,03 μmol · min⁻¹
 MeOH 1,4 μmol · min⁻¹
 AS 4,5 μmol · min⁻¹
 H₂O 0,5 mL · min⁻¹
 MF 0,02 mmol · min⁻¹
 MeOH 0,48 mmol · min⁻¹
 AS 0,48 mmol · min⁻¹

Abbildung 6.17: Modellbasierte Evaluation von Prozesskonzepten für die Methylformiat-Hydrolyse

Ohne auf die Details der optimalen Prozessstruktur einzugehen, sollen diese Studien zeigen, dass die Simulation in Kombination mit der SPS ein leistungsstarkes Werkzeug ist. Zuletzt bestätigt sich auch das Potenzial des zweiphasigen Suspensionskatalysekonzeptes mit integrierter Feststoffrückführung. Mit einer zweiten Katalysatorträgerphase ist die vereinfachte Katalysatorrückführung ohne Filtration oder Zentrifugation möglich. Dies erlaubt kleinere Partikeldurchmesser, die die üblichen Filmtransportlimitierungen verringern.

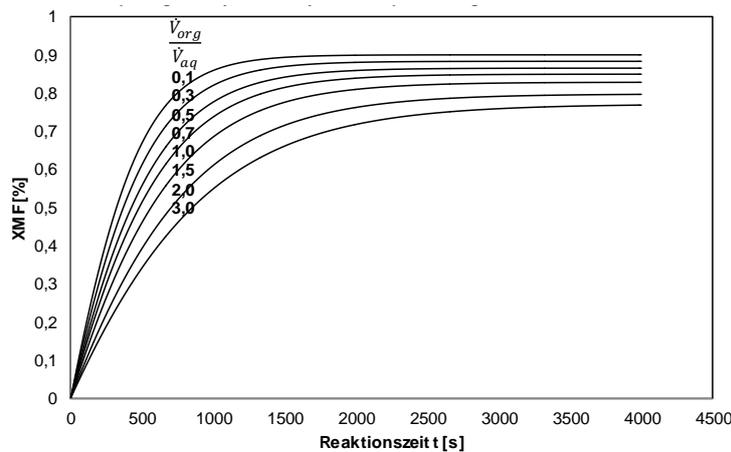


Abbildung 6.18: Modellbasierte Optimierung des Phasenverhältnisses bei zweiphasiger MF-Hydrolyse

7. Zusammenfassung

Das angestrebte Suspensionspfropfenströmungs-Mikroreaktor-Konzept zur Intensivierung der Suspensionskatalyse und als Laborwerkzeug zur Untersuchung heterogen katalysierter Flüssigreaktionen ist mit dieser Arbeit geschlossen entwickelt und bewertet.

Es wurde gezeigt, dass dieses Konzept gerade für schnelle Reaktionen interessant ist, die auf einer Zeitskala von 10 - 100 s ablaufen, sofern sich damit die üblichen Filmtransportwiderstände verringern lassen. Der Überblick über den Stand der Technik hat jedoch gezeigt, dass dieses Mikroreaktor-Konzept von Grunde auf neu entwickelt werden muss. Apparativ ungelöst waren die Dosierung, Handhabung und Rückgewinnung der Mikro-katalysatorpartikel in Mikrokanälen. Das Verständnis über das Partikelverhalten in der Pfpfenströmung fehlte ebenfalls. Dieses ist aber zur Bewertung der gekoppelten Stofftransport- und Reaktionsvorgänge in der Pfpfenströmung essentiell. Dafür waren aus früheren Forschungsarbeiten lediglich der Flüssig/flüssig- und konvektive Misch-Transport bekannt. Die Wechselwirkung von Konvektion mit der Partikelbewegung war ebenso ungeklärt wie die Bedeutung von Film-, Partikel-Transport und heterogen katalysierter Reaktion an den Mikropartikeln.

Deswegen war die erfolgreiche Entwicklung des Laborversuchsstands eine wichtige Grundlage für das Konzept im Gesamten. Es konnte gezeigt werden, dass die Partikel-dosierung durch Verdrängen aus einem gerührten Vorlagevolumen mit vertikalem Austrag und einem Kanal-zu-Partikel-Durchmesser-Verhältnis $d_{\text{Kap}} / x_{\text{P}} \geq 9 - 100$ unempfindlich gegenüber Zusetzen und Blockieren der Mikrokanäle ist. Die Mikropartikel sind dann in allen Teilen des Suspensionspfropfenströmungs-Mikrokanals sicher und robust handhabbar. Ohne Einschränkungen war die Suspendierung in der dispersen oder kontinuierlichen Phase sowie an der Phasengrenze möglich. Wie anhand von CFD-Strömungssimulationen ersichtlich, schränkt die periodische Pfpfenerzeugung die Robustheit nicht ein.

Experimentell wurde nachgewiesen, dass die Benetzungs- und Kapillardruck-Flüssig/flüssig-Phasentrennung auf Suspensionen mit bis zu 5 Gew.-% und relativ großen Kapillardurchmessern von 1,6 mm übertragbar ist. Zufriedenstellende Trennleistungen waren allerdings auf niedrige Volumenströme begrenzt. Erstmals wurde die Phasentrennung an einer injizierten Stahl-nadel aber auch durch CFD-Simulationen abgebildet. Die Verunreinigungen bei höheren Volumenströmen konnten reproduziert und die Forderung möglichst geringer Austrittsdruckverluste als Optimierungsmaßnahme abgeleitet werden.

Somit ist ein Mikroreaktor entworfen worden, der von der Phasentrennung abgesehen über weite Betriebsbereiche flexibel betrieben werden kann ($x_{\text{P}} = 0,5 - 160 \mu\text{m}$, $w_{\text{Kat}} = 0,5 - 36 \text{ Gew.-%}$, $d_{\text{Kap}} = 0,75 - 3,175 \text{ mm}$, $T = 25 - 80 \text{ °C}$) und in dem Reaktionsparameter für Laborstudien hinreichend exakt kontrollierbar sind.

Die experimentelle fluoreszenzmikroskopische Untersuchung zur Partikel- und Fluid-dynamik hat jedoch gezeigt, dass die physikalischen Vorgänge im dispersen, partikelbeladenen Pfpfen wesentlich komplexer als zunächst vermutet sind. Bei der pfpfen-internen Zirkulation bilden sich komplexe Wirbel- und Subwirbelmuster aus, die besonders durch die Fluideigenschaften und Strömungsgeschwindigkeit determiniert sind. Diese bedingen eine inhomogene Partikelverteilung im dispersen Pfpfen. Zusätzlich zur bekannten,

schwerkraftbedingten Akkumulation von Partikeln im hinteren Subwirbel zeigte die neuartige, semiquantitative Untersuchung der lokalen Verteilung konventioneller Katalysatorträgermaterialien SiO_2 und Al_2O_3 einen zweiten, unbekanntem Effekt. Die Partikel segregieren auch bei hoher Strömungsgeschwindigkeit in der hinteren Pfropfenkappe. Zusammen mit der experimentellen und theoretischen Einzelpartikelbetrachtung konnten hierfür Zentrifugal- und Saffman-Kraft verantwortlich gemacht werden. Dieser Effekt hat weitreichende Konsequenzen, da eine homogene Suspension im dispersen Pfropfen damit nur noch in einem engen, mittleren Geschwindigkeitsbereich möglich ist. Die theoretischen Analysen stimmten überraschend gut mit den experimentellen Befunden überein. Sie zeigten dann auch, dass die optimale Suspendierung nur mit Feinabstimmung von Fluid-, Partikel- und Strömungseigenschaften oder mit der ohnehin geforderten Reduzierung der Partikelgröße möglich ist. Bei ca. $1 \mu\text{m}$ großen Zeolith-Partikeln sind fluiddynamische Kräfte, die die inhomogene Verteilung verursachen, nicht mehr dominant.

Die experimentelle Bestimmung des Flüssig/fest-Stofftransportes hat gezeigt, dass diese Effekte tatsächlich essentiell für die Mikroreaktorleistung sind. Dazu wurde erstmalig eine experimentelle Methode zur Flüssig/fest-Stofftransportcharakterisierung in Mikrokanälen mit Onlineanalytik entwickelt. Der Ionenaustausch mit instantaner Neutralisationsreaktion wurde zur Bestimmung des Flüssig/fest-Stofftransportkoeffizienten k_{LS} verwendet. Bei der schwerkraftbedingten Segregation in träger Wasser/Toluol-Pfropfenströmung blieb er mit $k_{\text{LS}} = 1 \cdot 10^{-5} \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ weit hinter dem Rührkessel-Benchmark von $20 \cdot 10^{-5} \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ zurück. Unter gleichen Strömungsbedingungen lieferte die annähernd homogene Suspension in der Wasser/*n*-Hexanol-Strömung mit $k_{\text{LS}} = 10 \cdot 10^{-5} \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ aber einen konkurrenzfähigen Wert. Zusammen mit der numerischen Simulation konnte gezeigt werden, dass dafür neben der Intensität der Partikelbewegung auch der konvektive Transport entscheidend ist. Also wurden Maßnahmen zur Resuspendierung entwickelt, von denen besonders der periodische Wandbenetzungswechsel geeignet war eine Stofftransportrate von $k_{\text{LS}} = 18 \cdot 10^{-5} \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ zu erreichen und die träge Wasser/Toluol zu kompensieren. Bei den homogen suspendierten $1 \mu\text{m}$ Katalysatorpartikeln ergab sich schließlich sogar ein Wert der über dem Benchmark des Rührkessels mit minimal möglicher Partikelgröße von $10 \mu\text{m}$ lag. Somit wurde eine Anforderung an das Reaktorkonzept erfüllt. Die Reduzierung der Partikelgröße erschließt neue Bereiche für die Filmtransportgeschwindigkeit.

Die vollständige Bewertung der gekoppelten Stofftransport- und Reaktionsvorgänge wurde abschließend experimentell und durch numerische Simulation am Beispiel der Methylformiat-, Butylacetat- und Hexylacetat-Hydrolysen in Wasser/Toluol-Systemen bei 25 und 80 °C vorgenommen. Die gute Übereinstimmung von Experiment und Simulation zeigte, dass die wesentlichen Vorgänge in der Pfropfenströmung mit den Vorarbeiten der vorherigen Kapitel gut erfasst wurden. Mit der Verbindung aus Experiment und Modell ließ sich schnell nachweisen, dass die Methylformiat-Hydrolyse selbst bei erhöhter Reaktionstemperatur von 80 °C auf Zeitskalen von 10 – 100 s rein mikrokinetisch limitiert ist. Zudem wurde mit der Oberflächenmodifizierung des H-ZSM-5-Katalysators gezeigt, dass das Katalysatorphasenverhalten ein neuer prozesstechnischer Freiheitsgrad ist, der nur geringfügig durch Adsorptions- und Aktivitätseffekte eingeschränkt wird.

Der Suspensionspfropfenströmungs-Reaktor schließt also tatsächlich die Lücke bei flexiblen Reaktorkonzepten für schnelle heterogen katalysierte Flüssigreaktionen. Ob dieses Konzept

tatsächlich Eingang in die *Flow chemistry* oder chemische Industrie findet, ist jedoch damit noch nicht gesagt. Dafür müssen mittelfristig erst die historisch gewachsenen Vorbehalte gegenüber dem neuen Feld der Mikroreaktionstechnik überwunden werden. Dazu bedarf es konkreter Pilotprojekte, die von akademischer Forschung und Industrie gleichermaßen vorangetrieben werden und die Leistungsfähigkeit der Mikroreaktionstechnik an industriell relevanten Anwendungsbeispielen demonstrieren.

Literaturverzeichnis

1. Tundo, P.; Perosa, A., Multiphasic heterogeneous catalysis mediated by catalyst-philic liquid phases. *Chemical Society Reviews* **2007**, 36 (3), 532-550.
2. Ufer, A.; Sudhoff, D.; Mescher, A.; Agar, D. W., Suspension catalysis in a liquid-liquid capillary microreactor. *Chemical Engineering Journal* **2010**, 167 (2-3), 468-474.
3. Nur, H.; Ikeda, S.; Ohtani, B., Phase-Boundary Catalysis of Alkene Epoxidation with Aqueous Hydrogen Peroxide Using Amphiphilic Zeolite Particles Loaded with Titanium Oxide. *Journal of Catalysis* **2001**, 204 (2), 402-408.
4. Bhaumik, A.; Mukherjee, P.; Kumar, R., Triphase Catalysis over Titanium-Silicate Molecular Sieves under Solvent-free Conditions: I. Direct Hydroxylation of Benzene. *Journal of Catalysis* **1998**, 178 (1), 101-107.
5. Bhattacharya, S.; Drews, A.; Lyagin, E.; Kraume, M.; Ansorge-Schumacher, M. B., Efficient Chemo-Enzymatic Epoxidation Using silcoat-Novozym®435: Characterizing the Multiphase System. *Chemical Engineering & Technology* **2012**, 35 (8), 1448-1455.
6. Glatzer, H. J.; Doraiswamy, L. K., Rate enhancements due to autocatalysis and heterogenization in phase transfer catalysis: a comparative study. *Chemical Engineering Science* **2000**, 55 (21), 5149-5160.
7. Hernandez-Justiz, O.; Fernandez-Lafuente, R.; Terreni, M.; Guisan, J. M., Use of aqueous two-phase systems for in situ extraction of water soluble antibiotics during their synthesis by enzymes immobilized on porous supports. *Biotechnology and Bioengineering* **1998**, 59 (1), 73-79.
8. Andersson, E.; Hahn-Haegerdal, B., Bioconversions in aqueous two-phase systems. *Enzyme and Microbial Technology* **1990**, 12 (4), 242-254.
9. Olivon, K.; Sarrazin, F., Heterogeneous Reaction With Solid Catalyst in Droplet-Flow Millifluidic Device. *Chemical Engineering Journal* **2013**, 227, 97-102.
10. Castell, O. K.; Allender, C. J.; Barrow, D. A., Novel biphasic separations utilising highly selective molecularly imprinted polymers as biorecognition solvent extraction agents. *Biosensors and Bioelectronics* **2006**, 22 (4), 526-533.
11. Ehrfeld, W.; Hessel, V.; Löwe, H., State of the Art of Microreaction Technology. In *Microreactors*, Wiley-VCH: Weinheim (Deutschland), 2004; pp 1-14.
12. Hessel, V., Mirroring the evolution of microreaction technology: the vast contributions of IMRET. *Green Processing and Synthesis* **2012**, 1 (4), 313-314.
13. Stankiewicz, A.; Moulijn, J. A., Process intensification: transforming chemical engineering. *Chemical Engineering Progress* **2000**, 96, 22-33.
14. Kiwi-Minsker, L.; Renken, A., Microstructured reactors for catalytic reactions. *Catalysis Today* **2005**, 110 (1-2), 2-14.
15. Kockmann, N., Micro Process Engineering - An Interdisciplinary Approach. In *Transport Phenomena in Micro Process Engineering*, Springer Berlin Heidelberg (Deutschland), 2008; pp 1-40.
16. Hessel, V., Novel Process Windows – Gate to Maximizing Process Intensification via Flow Chemistry. *Chemical Engineering & Technology* **2009**, 32 (11), 1655-1681.
17. Mendorf, M.; Agar, D. W., Scale-up of Capillary Extraction Equipment. *Chemie Ingenieur Technik* **2011**, 83 (7), 1120-1124.
18. Wiles, C.; Watts, P., Recent advances in micro reaction technology. *Chemical Communications* **2011**, 47 (23), 6512-6535.
19. Hessel, V.; Angeli, P.; Gavriilidis, A.; Loewe, H., Gas-Liquid and Gas-Liquid-Solid Microstructured Reactors: Contacting Principles and Applications. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2005**, 44 (25), 9750-9769.
20. Klemm, E.; Döring, H.; Geisselmann, A.; Schirrmeyer, S., Microstructured Reactors in Heterogeneous Catalysis. *Chemical Engineering & Technology* **2007**, 30 (12), 1615-1621.
21. Frost, C. G.; Mutton, L., Heterogeneous catalytic synthesis using microreactor technology. *Green Chemistry* **2010**, 12 (10), 1687-1703.
22. Kashid, M. N.; Kiwi-Minsker, L., Microstructured Reactors for Multiphase Reactions: State of the Art. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2009**, 48 (14), 6465-6485.
23. McGovern, S.; Harish, G.; Pai, C. S.; Mansfield, W.; Taylor, J. A.; Pau, S.; Besser, R. S., Multiphase flow regimes for hydrogenation in a catalyst-trap microreactor. *Chemical Engineering Journal* **2008**, 135, Supplement 1, S229-S236.
24. Losey, M. W.; Schmidt, M. A.; Jensen, K. F., Microfabricated Multiphase Packed-Bed Reactors: Characterization of Mass Transfer and Reactions. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2001**, 40 (12), 2555-2562.
25. Haas-Santo, K.; Dittmeyer, R., Batch to conti: Modulare Mikrostrukturreaktoren für die Suspensionskatalyse [Vortrag]. In *Jahrestreffen der Fachgruppe Mikroverfahrenstechnik*, Frankfurt a.M. (Deutschland), 28.10.2013.
26. Huang, J.; Weinstein, J.; Besser, R. S., Particle loading in a catalyst-trap microreactor: Experiment vs. simulation. *Chemical Engineering Journal* **2009**, 155 (1-2), 388-395.

27. Enache, D. I.; Hutchings, G. J.; Taylor, S. H.; Natividad, R.; Raymahasay, S.; Winterbottom, J. M.; Stitt, E. H., Experimental Evaluation of a Three-Phase Downflow Capillary Reactor. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2005**, *44* (16), 6295-6303.
28. Buisson, B.; Donegan, S.; Wray, D.; Parracho, A.; Gamble, J.; Caze, P.; Jorde, J.; Guermeur, C., Slurry hydrogenation in a continuous flow reactor for pharmaceutical application. *Chemistry today* **2009**, *27* (6), 12-16.
29. Liedtke, A.-K.; Bornette, F.; Philippe, R.; de Bellefon, C., Gas-liquid-solid "slurry Taylor" flow: Experimental evaluation through the catalytic hydrogenation of 3-methyl-1-pentyn-3-ol. *Chemical Engineering Journal* **2013**, *227*, 174-181.
30. Kurup, G. K.; Basu, A. S., Field-free particle focusing in microfluidic plugs. *Biomicrofluidics* **2012**, *6* (2), 22008-2200810.
31. Ufer, A.; Mendorf, M.; Ghaini, A.; Agar, D. W., Liquid/Liquid Slug Flow Capillary Microreactor. *Chemical Engineering & Technology* **2010**, *34* (3), 353-360.
32. Scheiff, F.; Agar, D. W., Solid particle handling in microreaction technology - practical challenges and application of microfluid segments for particle-based processes In *Micro-Segmented Flow - Application in Chemistry and Biology*, 1st ed.; Koehler, J. M.; Cahill, B.-P., Eds. Springer: Berlin Heidelberg (Deutschland), 2014; pp 103-148.
33. Datsevich, L. B., *Conventional Three-Phase Fixed-Bed Technologies: Analysis and Critique*. 2012 ed.; Springer: Berlin Heidelberg (Deutschland), 2012; p 1-122.
34. Hagen, J., *Industrial Catalysis: A Practical Approach*. 2. ed.; Wiley-VCH: Weinheim (Deutschland), 2006; p 1-525.
35. Sheldon, R. A.; van Bekkum, H., *Fine Chemicals through Heterogeneous Catalysis*. Wiley-VCH: Weinheim (Deutschland), 2007; p 12-60.
36. Cornils, B., Exciting Results from the Field of Homogeneous Two-Phase Catalysis. *Angewandte Chemie International Edition* **1995**, *34* (15), 1575-1577.
37. Cornils, B., Bulk and fine chemicals via aqueous biphasic catalysis. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **1999**, *143* (1-3), 1-10.
38. Obrecht, L.; Kamer, P. C. J.; Laan, W., Alternative approaches for the aqueous-organic biphasic hydroformylation of higher alkenes. *Catalysis Science & Technology* **2013**, *3* (3), 541-551.
39. Sarrazin, F.; Loubière, K.; Prat, L.; Gourdon, C.; Bonometti, T.; Magnaudet, J., Experimental and numerical study of droplets hydrodynamics in microchannels. *AIChE Journal* **2006**, *52* (12), 4061-4070.
40. Jovanovic, J.; Zhou, W.; Rebrov, E. V.; Nijhuis, T. A.; Hessel, V.; Schouten, J. C., Liquid-liquid slug flow: Hydrodynamics and pressure drop. *Chemical Engineering Science* **2011**, *66* (1), 42-54.
41. Burns, J. R.; Ramshaw, C., The intensification of rapid reactions in multiphase systems using slug flow in capillaries. *Lab on a Chip* **2001**, *1* (1), 10-15.
42. Kashid, M. N.; Agar, D. W., Hydrodynamics of liquid-liquid slug flow capillary microreactor: Flow regimes, slug size and pressure drop. *Chemical Engineering Journal* **2007**, *131* (1-3), 1-13.
43. Ghaini, A.; Kashid, M. N.; Agar, D. W., Effective interfacial area for mass transfer in the liquid-liquid slug flow capillary microreactors. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification* **2010**, *49* (4), 358-366.
44. Koehler, J. M.; Cahill, B.-P., *Micro-Segmented Flow*. 1st ed.; Springer: Berlin Heidelberg (Deutschland), 2013.
45. Kashid, M. N.; Harshe, Y. M.; Agar, D. W., Liquid-Liquid Slug Flow in a Capillary: An Alternative to Suspended Drop or Film Contactors. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2007**, *46* (25), 8420-8430.
46. Wang, W.; Shao, T.; Zhao, S.; Jin, Y.; Cheng, Y., Experimental and numerical study of mixing behavior inside droplets in microchannels. *AIChE Journal* **2013**, *59* (5), 1801-1813.
47. Aubin, J.; Ferrando, M.; Jirichny, V., Current methods for characterising mixing and flow in microchannels. *Chemical Engineering Science* **2010**, *65* (6), 2065-2093.
48. Tanthapanichakoon, W.; Aoki, N.; Matsuyama, K.; Mae, K., Design of mixing in microfluidic liquid slugs based on a new dimensionless number for precise reaction and mixing operations. *Chemical Engineering Science* **2006**, *61* (13), 4220-4232.
49. Dummann, G.; Quittmann, U.; Groschel, L.; Agar, D. W.; Worz, O.; Morgenschweis, K., The capillary-microreactor: a new reactor concept for the intensification of heat and mass transfer in liquid-liquid reactions. *Catalysis Today* **2003**, *79-80* (0), 433-439.
50. Koehler, J. M.; Henkel, T.; Grodrian, A.; Kirner, T.; Roth, M.; Martin, K.; Metze, J., Digital reaction technology by micro segmented flow-components, concepts and applications. *Chemical Engineering Journal* **2004**, *101* (1-3), 201-216.
51. Mark, D.; Haeberle, S.; Roth, G.; von Stetten, F.; Zengerle, R., Microfluidic lab-on-a-chip platforms: requirements, characteristics and applications. *Chemical Society Reviews* **2010**, *39* (3), 1153-1182.
52. Ravi Kumar, D. V.; Prasad, B. L. V.; Kulkarni, A. A., Segmented flow synthesis of Ag nanoparticles in spiral microreactor: Role of continuous and dispersed phase. *Chemical Engineering Journal* **2012**, *192*, 357-368.
53. Knauer, A.; Csaki, A.; Moeller, F.; Huehn, C.; Fritzsche, W.; Koehler, J. M., Microsegmented Flow-Through Synthesis of Silver Nanoprisms with Exact Tunable Optical Properties. *The Journal of Physical Chemistry C* **2012**, *116* (16), 9251-9258.
54. N. Kashid, M.; Renken, A.; Kiwi-Minsker, L., Influence of Flow Regime on Mass Transfer in Different Types of Microchannels. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2011**, *50* (11), 6906-6914.

55. Kiwi-Minsker, L.; Renken, A., Microstructured reactors. In *Handbook of heterogeneous catalysis*, 2nd ed.; Ertl, G.; Knözinger, H.; Schüth, F.; Weitkamp, J., Eds. Wiley-VCH: Weinheim (Deutschland), 2008; Vol. 4, pp 2248-2264.
56. Ghaini, A.; Mescher, A.; Agar, D. W., Hydrodynamic studies of liquid-liquid slug flows in circular microchannels. *Chemical Engineering Science* **2010**, *66* (6), 1168-1178.
57. Marchessault, R. N.; Mason, S. G., Flow of Entrapped Bubbles through a Capillary. *Industrial & Engineering Chemistry* **1960**, *52* (1), 79-84.
58. Irandoust, S.; Andersson, B., Liquid film in Taylor flow through a capillary. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **1989**, *28* (11), 1684-1688.
59. Aussillous, P.; Quere, D., Quick deposition of a fluid on the wall of a tube. *Physics of Fluids* **2000**, *12* (10), 2367-2371.
60. Kashid, M. N.; Gerlach, I.; Goetz, S.; Franzke, J.; Acker, J. F.; Platte, F.; Agar, D. W.; Turek, S., Internal Circulation within the Liquid Slugs of a Liquid-Liquid Slug-Flow Capillary Microreactor. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2005**, *44* (14), 5003-5010.
61. Yue, J.; Luo, L.; Gonthier, Y.; Chen, G.; Yuan, Q., An experimental study of air-water Taylor flow and mass transfer inside square microchannels. *Chemical Engineering Science* **2009**, *64* (16), 3697-3708.
62. Dessimoz, A.-L.; Cavin, L.; Renken, A.; Kiwi-Minsker, L., Liquid-liquid two-phase flow patterns and mass transfer characteristics in rectangular glass microreactors. *Chemical Engineering Science* **2008**, *63* (16), 4035-4044.
63. Cherlo, S. K. R.; Kariveti, S.; Pushpavanam, S., Experimental and Numerical Investigations of Two-Phase (Liquid-Liquid) Flow Behavior in Rectangular Microchannels. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2009**, *49* (2), 893-899.
64. Zhao, Y.; Chen, G.; Yuan, Q., Liquid-liquid two-phase flow patterns in a rectangular microchannel. *AIChE Journal* **2006**, *52* (12), 4052-4060.
65. Harries, N.; Burns, J. R.; Barrow, D. A.; Ramshaw, C., A numerical model for segmented flow in a microreactor. *International Journal of Heat and Mass Transfer* **2003**, *46* (17), 3313-3322.
66. Scheiff, F.; Holbach, A.; Agar, D. W., Slug Flow of Ionic Liquids in Capillary Microcontactors: Fluid Dynamic Intensification for Solvent Extraction. *Chemical Engineering & Technology* **2013**, *36* (6), 975-984.
67. Hodges, S. R.; Jensen, O. E.; Rallison, J. M., The motion of a viscous drop through a cylindrical tube. *Journal of Fluid Mechanics* **2004**, *501*, 279-301.
68. Kurup, G. K.; Basu, A. S. In *Shape dependent Laplace vortices in deformed liquid-liquid slug flow*, Annual International Conference of the IEEE, Aug. 30.-Sept. 3. 2011; Engineering in Medicine and Biology Society: 2011; pp 4034-4037.
69. Che, Z.; Wong, T. N.; Nguyen, N.-T., An analytical model for a liquid plug moving in curved microchannels. *International Journal of Heat and Mass Transfer* *53* (9-10), 1977-1985.
70. Malsch, D.; Kielpinski, M.; Merthan, R.; Albert, J.; Mayer, G.; Köhler, J. M.; Süße, H.; Stahl, M.; Henkel, T., μ PIV-Analysis of Taylor flow in micro channels. *Chemical Engineering Journal* **2008**, *135*, Supplement 1, S166-S172.
71. Miessner, U.; Lindken, R.; Westerweel, J., 3D - Velocity measurements in microscopic two-phase flows by means of micro PIV. In *14th Int Symp on Applications of Laser Techniques to Fluid Mechanics*, Lissabon (Portugal), 07-10 Juli 2008.
72. Kinoshita, H.; Kaneda, S.; Fujii, T.; Oshima, M., Three-dimensional measurement and visualization of internal flow of a moving droplet using confocal micro-PIV. *Lab on a Chip* **2007**, *7* (3), 338-346.
73. Fang, W.-F.; Ting, S.-C.; Hsu, C.-W.; Chen, Y.-T.; Yang, J.-T., Locally enhanced concentration and detection of oligonucleotides in a plug-based microfluidic device. *Lab on a Chip* **2012**, *12* (5), 923-931.
74. Kashid, M. N.; Renken, A.; Kiwi-Minsker, L., CFD modelling of liquid-liquid multiphase microstructured reactor: Slug flow generation. *Chemical Engineering Research and Design* **2010**, *88* (3), 362-368.
75. Raj, R.; Mathur, N.; Buwa, V. V., Numerical Simulations of Liquid-Liquid Flows in Microchannels. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2010**, *49* (21), 10606-10614.
76. Kashid, M. N.; Agar, D. W.; Turek, S., CFD modelling of mass transfer with and without chemical reaction in the liquid-liquid slug flow microreactor. *Chemical Engineering Science* **2007**, *62* (18-20), 5102-5109.
77. Di Miceli Raimondi, N.; Prat, L.; Gourdon, C.; Cognet, P., Direct numerical simulations of mass transfer in square microchannels for liquid-liquid slug flow. *Chemical Engineering Science* **2008**, *63* (22), 5522-5530.
78. Dittmar, I.; Ehrhard, P., Numerical study of a liquid/liquid slug flow in a capillary microreactor. In *PAMM, 82th Annual Meeting of the International Association of Applied Mathematics and Mechanics*, Graz, 18.-21. April 2011.
79. Shearer, C. J., Mixing of highly viscous liquids: flow geometrics for streamline subdivision and redistribution. *Chemical Engineering Science* **1973**, *28* (4), 1091-1098.
80. Fraenkel, L. E., On Kelvin-Stuart vortices in a viscous fluid. *Philosophical transactions. Series A, Mathematical, physical, and engineering sciences* **2008**, *366* (1876), 2717-2728.
81. Lindken, R.; Rossi, M.; Gro; Westerweel, J., Micro-Particle Image Velocimetry (μ PIV): Recent developments, applications, and guidelines. *Lab on a Chip* **2009**, *9* (17), 2551-2567.
82. Brackbill, J. U.; Kothe, D. B.; Zemach, C., A continuum method for modeling surface tension. *Journal of Computational Physics* **1992**, *100* (2), 335-354.
83. Benz, K.; Jäckel, K. P.; Regenauer, K. J.; Schiewe, J.; Drese, K.; Ehrfeld, W.; Hessel, V.; Löwe, H., Utilization of Micromixers for Extraction Processes. *Chemical Engineering & Technology* **2001**, *24* (1), 11-17.

84. Wojcik, A.; Marr, R., Mikroverfahrenstechnische Prinzipien in der Flüssig/Flüssig-Extraktion. *Chemie Ingenieur Technik* **2005**, *77* (6), 653-668.
85. Kumar, S.; Kumar, B.; Sampath, M.; Sivakumar, D.; Kamachi Mudali, U.; Natarajan, R., Development of a micro-mixer-settler for nuclear solvent extraction. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* **2012**, *291* (3), 797-800.
86. Petty, C. A.; Parks, S. M., Flow structures within miniature hydrocyclones. *Minerals Engineering* **2004**, *17* (5), 615-624.
87. Zhu, G.; Liow, J.-L.; Neely, A., Computational study of the flow characteristics and separation efficiency in a mini-hydrocyclone. *Chemical Engineering Research and Design* **2012**, *90*, 2315-2147.
88. Wengeler, R.; Nirschl, H.; Herbstritt, F.; Ehrfeld, W., Studies on a micro hydrocyclone for liquid-liquid separation. *Filtration* **2006**, *6* (1), 21-26.
89. Bhardwaj, P.; Bagdi, P.; Sen, A. K., Microfluidic device based on a micro-hydrocyclone for particle-liquid separation. *Lab on a Chip* **2011**, *11* (23), 4012-4021.
90. Ookawara, S.; Ishikawa, T.; Ogawa, K., Applicability of a Miniaturized Micro-Separator/Classifier to Oil-Water Separation. *Chemical Engineering & Technology* **2007**, *30* (3), 316-321.
91. Kralj, J. G.; Sahoo, H. R.; Jensen, K. F., Integrated continuous microfluidic liquid-liquid extraction. *Lab on a Chip* **2007**, *7* (2), 256-263.
92. Kolehmainen, E.; Turunen, I., Micro-scale liquid-liquid separation in a plate-type coalescer. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification* **2007**, *46* (9), 834-839.
93. Angelescu, D. E.; Mercier, B.; Siess, D.; Schroeder, R., Microfluidic Capillary Separation and Real-Time Spectroscopic Analysis of Specific Components from Multiphase Mixtures. *Analytical Chemistry* **2010**, *82* (6), 2412-2420.
94. Gaakeer, W. A.; de Croon, M. H. J. M.; van der Schaaf, J.; Schouten, J. C., Liquid-liquid slug flow separation in a slit shaped micro device. *Chemical Engineering Journal* **2012**, *207-208*, 440-444.
95. Scheiff, F.; Mendorf, M.; Agar, D.; Reis, N.; Mackley, M., The separation of immiscible liquid slugs within plastic microchannels using a metallic hydrophilic sidestream. *Lab on a Chip* **2011**, *11*, 1022-1029.
96. Castell, O. K.; Allender, C. J.; Barrow, D. A., Liquid-liquid phase separation: characterisation of a novel device capable of separating particle carrying multiphase flows. *Lab on a Chip* **2009**, *9* (3), 388-396.
97. Nelson, R. D., *Dispersing powders in liquids*. 7 ed.; Elsevier: Amsterdam (Niederlande), 1988; p 1-264.
98. Wen, D.; Zhang, L.; He, Y., Flow and migration of nanoparticle in a single channel. *Heat and Mass Transfer* **2009**, *45* (8), 1061-1067.
99. Min, Y.; Akbulut, M.; Kristiansen, K.; Golan, Y.; Israelachvili, J., The role of interparticle and external forces in nanoparticle assembly. *Nat Mater* **2008**, *7* (7), 527-538.
100. Song, H.; Chen, D. L.; Ismagilov, R. F., Reactions in Droplets in Microfluidic Channels. *Angewandte Chemie International Edition* **2006**, *45* (44), 7336-7356.
101. Weibel, D. B.; Whitesides, G. M., Applications of microfluidics in chemical biology. *Current Opinion in Chemical Biology* **2006**, *10* (6), 584-591.
102. Horie, T.; Sumino, M.; Tanaka, T.; Matsushita, Y.; Ichimura, T.; Yoshida, J.-i., Photodimerization of Maleic Anhydride in a Microreactor Without Clogging. *Organic Process Research & Development* **2010**, *14* (2), 405-410.
103. Kuhn, S.; Noel, T.; Gu, L.; Heider, P. L.; Jensen, K. F., A Teflon microreactor with integrated piezoelectric actuator to handle solid forming reactions. *Lab on a Chip* **2011**, *11* (15), 2488-2492.
104. Hartman, R. L.; Naber, J. R.; Zaborenko, N.; Buchwald, S. L.; Jensen, K. F., Overcoming the Challenges of Solid Bridging and Constriction during Pd-Catalyzed C-N Bond Formation in Microreactors. *Organic Process Research & Development* **2010**, *14* (6), 1347-1357.
105. Dittmar, I.; Ehrhard, P., Numerische Untersuchung einer Flüssig/flüssig-Pfropfenströmung in einem Mikrokapillarreaktor. *Chemie Ingenieur Technik* **2013**, *85* (10), 1612-1618.
106. Geiser, M.; Quaille, O.; Wenk, A.; Wigge, C.; Eigeldinger-Berthou, S.; Hirn, S.; Schaffler, M.; Schleh, C.; Moller, W.; Mall, M.; Kreyling, W., Cellular uptake and localization of inhaled gold nanoparticles in lungs of mice with chronic obstructive pulmonary disease. *Particle and Fibre Toxicology* **2013**, *10* (1), 19.
107. Grover, W. H.; Bryan, A. K.; Diez-Silva, M.; Suresh, S.; Higgins, J. M.; Manalis, S. R., Measuring single-cell density. *Proceedings of the National Academy of Sciences* **2011**, *108* (27), 10992-10996.
108. Kirby, B. J., *Micro- and Nanoscale Fluid Mechanics: Transport in Microfluidic Devices*. 1st ed.; Cambridge University Press: Cambridge (England), 2010; p 1-404.
109. Takemura, F.; Magnaudet, J., Lateral migration of a small spherical buoyant particle in a wall-bounded linear shear flow. *Physics of Fluids* **2009**, *21* (8), 083303-7.
110. Cherukat, P.; McLaughlin, J. B.; Dandy, D. S., A computational study of the inertial lift on a sphere in a linear shear flow field. *International Journal of Multiphase Flow* **1999**, *25* (1), 15-33.
111. Saffman, P. G., The lift on a small sphere in a slow shear flow. *Journal of Fluid Mechanics* **1965**, *22* (2), 385-400.
112. Pamme, N., Continuous flow separations in microfluidic devices. *Lab on a Chip* **2007**, *7* (12), 1644-1659.
113. Bhagat, A.; Kuntaegowdanahalli, S.; Papautsky, I., Inertial microfluidics for continuous particle filtration and extraction. *Microfluidics and Nanofluidics* **2009**, *7* (2), 217-226.
114. Takagi, M.; Maki, T.; Miyahara, M.; Mae, K., Production of titania nanoparticles by using a new microreactor assembled with same axle dual pipe. *Chemical Engineering Journal* **2004**, *101* (1-3), 269-276.
115. Poe, S. L.; Cummings, M. A.; Haaf, M. P.; McQuade, D. T., Solving the Clogging Problem: Precipitate-Forming Reactions in Flow. *Angewandte Chemie International Edition* **2006**, *45* (10), 1544-1548.

116. Pieranski, P., Two-Dimensional Interfacial Colloidal Crystals. *Physical Review Letters* **1980**, *45* (7), 569-572.
117. Bresme, F.; Oettel, M., Nanoparticles at fluid interfaces. *Journal of Physics: Condensed Matter* **2007**, *19* (41), 413101.
118. Hidehiro, K.; Motoyuki, I., Surface modification and characterization for dispersion stability of inorganic nanometer-scaled particles in liquid media. *Science and Technology of Advanced Materials* **2010**, *11* (4), 044304-7.
119. Zapata, P. A.; Faria, J.; Ruiz, M. P.; Jentoft, R. E.; Resasco, D. E., Hydrophobic Zeolites for Biofuel Upgrading Reactions at the Liquid-Liquid Interface in Water/Oil Emulsions. *Journal of the American Chemical Society* **2012**, *134* (20), 8570-8578.
120. Nur, H.; Ikeda, S.; Ohtani, B., Phase-boundary catalysis: A new approach in alkene epoxidation with hydrogen peroxide by zeolite loaded with alkylsilane-covered titanium oxide. *Chemical Communications* **2000**, (22), 2235-2236.
121. Ogawa, H.; Koh, T.; Taya, K.; Chihara, T., Catalysis at the Toluene/Water Interface: Octadecyl Immobilized H-ZSM-5 Catalyst Promoted Hydrolysis of Water-Insoluble Esters. *Journal of Catalysis* **1994**, *148* (2), 493-500.
122. Elghobashi, S., On predicting particle-laden turbulent flows. *Applied Scientific Research* **1994**, *52* (4), 309-329.
123. Shields, I. A.; Ott, W. P.; Van Uchelen, J. C., *Application of Similarity Principles and Turbulence Research to Bed-load Movement*. Soil Conservation Service Cooperative Laboratory: California Institute of Technology, 1936.
124. Miller, M. C.; McCave, I. N.; Komar, P. D., Threshold of sediment motion under unidirectional currents. *Sedimentology* **1977**, *24* (4), 507-527.
125. Kataoka, T.; Yoshida, H., Kinetics of ion exchange accompanied by neutralization reaction. *AIChE Journal* **1988**, *34* (6), 1020-1026.
126. Rodriguez, J. F.; Valverde, J. L.; Rodrigues, A. E., Measurements of Effective Self-diffusion Coefficients in a Gel-Type Cation Exchanger by the Zero-Length-Column Method. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **1998**, *37* (5), 2020-2028.
127. Valverde, J. L.; Lucas, A. D.; Carmona, M.; Gonzalez, M.; Rodriguez, J. F., A generalized model for the measurement of effective diffusion coefficients of heterovalent ions in ion exchangers by the zero-length column method. *Chemical Engineering Science* **2004**, *59* (1), 71-79.
128. Valverde, J. L.; De Lucas, A.; Carmona, M.; Gonzalez, M.; Rodriguez, J. F., Model for the determination of diffusion coefficients of heterovalent ions in macroporous ion exchange resins by the zero-length column method. *Chemical Engineering Science* **2005**, *60* (21), 5836-5844.
129. Hekmatzadeh, A. A.; Karimi-Jashani, A.; Talebbeydokhti, N.; Klave, B., Modeling of nitrate removal for ion exchange resin in batch and fixed bed experiments. *Desalination* **2012**, *284*, 22-31.
130. Wesselingh, J. A.; Krishna, R., *Mass transfer in multicomponent mixtures*. 1st ed.; Delft University Press: Delft (Niederlande), 2006; p 1-329.
131. Pangarkar, V. G.; Yawalkar, A. A.; Sharma, M. M.; Beenackers, A. A. C. M., Particle-Liquid Mass Transfer Coefficient in Two-/Three-Phase Stirred Tank Reactors. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2002**, *41* (17), 4141-4167.
132. Scala, F., Particle-fluid mass transfer in multiparticle systems at low Reynolds numbers. *Chemical Engineering Science* **2013**, *91*, 90-101.
133. Harriott, P., Mass transfer to particles: Part I. Suspended in agitated tanks. *AIChE Journal* **1962**, *8* (1), 93-101.
134. Friedlander, S. K., Mass and heat transfer to single spheres and cylinders at low Reynolds numbers. *AIChE Journal* **1957**, *3* (1), 43-48.
135. Harland, C. E.; Grimshaw, R. W., *Ion exchange : theory and practice*. 2nd ed.; Royal Society of Chemistry: Cambridge (England), 1994; p 1-276.
136. Sarrazin, F.; Prat, L.; Di Miceli, N.; Cristobal, G.; Link, D. R.; Weitz, D. A., Mixing characterization inside microdroplets engineered on a microcoalescer. *Chemical Engineering Science* **2007**, *62* (4), 1042-1048.
137. Assmann, N.; Ładosz, A.; Rudolf von Rohr, P., Continuous Micro Liquid-Liquid Extraction. *Chemical Engineering & Technology* **2013**, *36* (6), 921-936.
138. Kashid, M. N.; Renken, A.; Kiwi-Minsker, L., Gas-liquid and liquid-liquid mass transfer in microstructured reactors. *Chemical Engineering Science* **2011**, *66* (17), 3876-3897.
139. Whitman, W. G., The two film theory of gas absorption. *International Journal of Heat and Mass Transfer* **1962**, *5* (5), 429-433.
140. Xu, B.; Cai, W.; Liu, X.; Zhang, X., Mass transfer behavior of liquid-liquid slug flow in circular cross-section microchannel. *Chemical Engineering Research and Design* **2013**, *91* (7), 1203-1211.
141. Aoki, N.; Tanigawa, S.; Mae, K., A new index for precise design and advanced operation of mass transfer in slug flow. *Chemical Engineering Journal* **2011**, *167* (2-3), 651-656.
142. Assmann, N.; von Rohr, P. R., Extraction in microreactors: Intensification by adding an inert gas phase. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification* **2011**, *50* (8), 822-827.
143. Walzel, P., Effects and New Applications of Pulsed Flow. *Chemical Engineering & Technology* **2013**, *36* (1), 15-21.
144. Xu, J. H.; Tan, J.; Li, S. W.; Luo, G. S., Enhancement of mass transfer performance of liquid-liquid system by droplet flow in microchannels. *Chemical Engineering Journal* **2008**, *141* (1-3), 242-249.
145. Fernandes, J. B.; Sharma, M. M., Effective interfacial area in agitated liquid-liquid contactors. *Chemical Engineering Science* **1967**, *22* (10), 1267-1282.

146. Ikeda, S.; Nur, H.; Sawadaishi, T.; Ijro, K.; Shimomura, M.; Ohtani, B., Direct Observation of Bimodal Amphiphilic Surface Structures of Zeolite Particles for a Novel Liquid-Liquid Phase Boundary Catalysis. *Langmuir* **2001**, *17* (26), 7976-7979.
147. Nur, H.; Ran, N. H. M.; Attan, N.; Ikeda, S.; Ohtani, B., On effective localisation of catalytic active sites in phase boundary catalysis *Journal of Mathematical and Fundamental Science* **2012**, *44* (2), 152-163.
148. Yang, S.; Evans, J. R. G., Metering and dispensing of powder; the quest for new solid freeforming techniques. *Powder Technology* **2007**, *178* (1), 56-72.
149. Yong, Y.; Xiaochun, L., Experimental and analytical study of ultrasonic micro powder feeding. *Journal of Physics D: Applied Physics* **2003**, *36* (11), 1349.
150. Lu, X.; Yang, S.; Evans, J. R. G., Microfeeding with different ultrasonic nozzle designs. *Ultrasonics* **2009**, *49* (6-7), 514-521.
151. Thygs, F. B. Verfahrenstechnische und apparative Konzeption eines Mikro-/Milli-Kapillarreaktors für Flüssig-flüssig-fest-Systeme sowie Untersuchung der Flüssig-flüssig-Pfropfenentstehung mittels CFD-Simulationen. Diplomarbeit, Fakultät Bio- und Chemieingenieurwesen, TU Dortmund, 2012, pp. 1-114.
152. Ramachandran, V.; Fogler, Plugging by hydrodynamic bridging during flow of stable colloidal particles within cylindrical pores. *Journal of Fluid Mechanics* **2000**, *385* (1), 129-156.
153. Wyss, H. M.; Blair, D. L.; Morris, J. F.; Stone, H. A.; Weitz, D. A., Mechanism for clogging of microchannels. *Physical Review E* **2006**, *74* (6), 061402.
154. Georgieva, K.; Dijkstra, D. J.; Fricke, H.; Willenbacher, N., Clogging of microchannels by nano-particles due to hetero-coagulation in elongational flow. *Journal of Colloid and Interface Science* **2010**, *352* (2), 265-277.
155. Sharp, K.; Adrian, R., On flow-blocking particle structures in microtubes. *Microfluidics and Nanofluidics* **2005**, *1* (4), 376-380.
156. Gothsch, T.; Finke, J. H.; Beinert, S.; Lesche, C.; Schur, J.; Büttgenbach, S.; Müller-Goymann, C.; Kwade, A., Effect of Microchannel Geometry on High-Pressure Dispersion and Emulsification. *Chemical Engineering & Technology* **2010**, *34* (3), 335-343.
157. Koos, P.; Browne Duncan, L.; Ley Steven, V., Continuous stream processing: a prototype magnetic field induced flow mixer. *Green Processing and Synthesis* **2012**, *1*, 11-18.
158. Mustin, B.; Stoeber, B., Design considerations for robust suspension-based microfluidic systems for biomedical applications. In *14th IEEE International Mixed-Signals, Sensors, and Systems Test Workshop*, Vancouver (Kanada), 18-20 Juni 2008.
159. Kashid, M. N.; Platte, F.; Agar, D. W.; Turek, S., Computational modelling of slug flow in a capillary microreactor. *Journal of Computational and Applied Mathematics* **2007**, *203* (2), 487-497.
160. Ufer, A. Untersuchung zu neuartigen Reaktionsführungen von flüssig-flüssig-Pfropfenströmungen im Kapillarmikrokontakt. Ph. D. Thesis (Vorabkopie), Fakultät Bio- und Chemieingenieurwesen, TU Dortmund, 2014, pp. 1-111.
161. Li, X.-B.; Li, F.-C.; Yang, J.-C.; Kinoshita, H.; Oishi, M.; Oshima, M., Study on the mechanism of droplet formation in T-junction microchannel. *Chemical Engineering Science* **2012**, *69* (1), 340-351.
162. Wu, J.; Gu, M., Microfluidic sensing: state of the art fabrication and detection techniques. *Journal of Biomedical Optics* **2011**, *16* (8), 080901-12.
163. Stümmler, D. Experimentelle Untersuchung der Feststoffbewegung in flüssig-flüssig-fest Strömungen in Mikrokapillaren. BA Thesis, Fakultät Bio- und Chemieingenieurwesen, TU Dortmund, 2012, pp. 1-68.
164. Keller, N. K. G.; Bai, W.; Fox, R. O.; Heindel, T. J., Quantifying mixing in 3D binary particulate systems. *Chemical Engineering Science* **2013**, *93*, 412-422.
165. Nietfeld, J. Untersuchung zur Kopplung von Partikelbewegung und Flüssig-fest-Stofftransport in Mikrokatalysatorsuspensionen im Pfropfenströmungs-Kapillarmikroreaktor. BA Thesis, TU Dortmund, Fakultät Bio- und Chemieingenieurwesen, Dortmund, 2013, pp. 1-56.
166. Burgmann, S.; Van der Schoot, N.; Asbach, C.; Wartmann, J.; Lindken, R., Analysis of tracer particle characteristics for micro PIV in wall-bounded gas flows. *La Houille Blanche* **2011**, *4*, 55-61.
167. Schütz, S.; Piesche, M.; Gorbach, G.; Schilling, M.; Seyfert, C.; Kopf, P.; Deuschle, T.; Sautter, N.; Popp, E.; Warth, T., CFD in der mechanischen Trenntechnik. *Chemie Ingenieur Technik* **2007**, *79* (11), 1777-1796.
168. Di Carlo, D., Inertial microfluidics. *Lab on a Chip* **2009**, *9* (21), 3038-3046.
169. Johnson, R. W., *Handbook of Fluid Dynamics*. 1998 ed.; CRC Press: Boca Raton (USA), 1998; p 1-2487.
170. Rudyak, V.; Belkin, A.; Tomilina, E., Force acting on a nanoparticle in a fluid. *Technical Physics Letters* **2008**, *34* (1), 76-78.
171. Asmolov, E. S., The inertial lift on a spherical particle in a plane Poiseuille flow at large channel Reynolds number. *Journal of Fluid Mechanics* **1999**, *381*, 63-87.
172. McLaughlin, J. B., Inertial migration of a small sphere in linear shear flows. *Journal of Fluid Mechanics* **1991**, *224*, 261-274.
173. McLaughlin, J. B., The lift on a small sphere in wall-bounded linear shear flows. *Journal of Fluid Mechanics* **1993**, *246*, 249-265.
174. Mei, R., An approximate expression for the shear lift force on a spherical particle at finite Reynolds number. *International Journal of Multiphase Flow* **1992**, *18*, 145-147.
175. Dandy, D. S.; Dwyer, H. A., A sphere in shear flow at finite Reynolds number: effect of shear on particle lift, drag, and heat transfer. *Journal of Fluid Mechanics* **1990**, *216*, 381-410.
176. Zhu, T.; Nozaki, T.; Xie, Y. H.; Han, J.; Jiang, J., Numerical simulation and visualization experiment of solid particle motion affected by parameters of flow in tapered drum rotating type separator. In *7th*

- International Conference on System Simulation and Scientific Computing*, Peking (China), 2008; pp 867-871.
177. Abarbanel, Z. I.; Viner, I. Y., Sedimentation of particles in a centrifugal force field. *Russian Physics Journal* **1969**, *12* (5), 566-570.
178. Rubinow, S. I.; Keller, J. B., The transverse force on a spinning sphere moving in a viscous fluid. *Journal of Fluid Mechanics* **1961**, *11* (03), 447-459.
179. Kuntaegowdanahalli, S. S., Inertial microfluidics for continuous particle separation in spiral microchannels. *Lab on a Chip* **2009**, *9*, 2973-2980.
180. Dietrich, P.; Lerche, K.; Reusch, J.; Nitzsche, R., The characterization of silica microparticles by electrophoretic mobility measurements. *Chromatographia* **1997**, *44* (7), 362-366.
181. Dürr, M.; Kentsch, J.; Müller, T.; Schnelle, T.; Stelzle, M., Microdevices for manipulation and accumulation of micro- and nanoparticles by dielectrophoresis. *Electrophoresis* **2003**, *24* (4), 722-731.
182. Kawano, M.; Watarai, H., Two-dimensional flow magnetophoresis of microparticles. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* **2012**, *403* (9), 2645-2653.
183. Muller, P. B.; Barnkob, R.; Jensen, M. J. H.; Bruus, H., A numerical study of microparticle acoustophoresis driven by acoustic radiation forces and streaming-induced drag forces. *Lab on a Chip* **2012**, *12* (22), 4617-4627.
184. Li, W.; James Davis, E., Measurement of the thermophoretic force by electrodynamic levitation: Microspheres in air. *Journal of Aerosol Science* **1995**, *26* (7), 1063-1083.
185. Hinderliter, P.; Minard, K.; Orr, G.; Chrisler, W.; Thrall, B.; Pounds, J.; Teeguarden, J., ISDD: A computational model of particle sedimentation, diffusion and target cell dosimetry for in vitro toxicity studies. *Particle and Fibre Toxicology* **2010**, *7* (1), 36.
186. Fede, P.; Simonin, O., Effect of Particle-Particle Collisions on the Spatial Distribution of Inertial Particles Suspended in Homogeneous Isotropic Turbulent Flows. In *Turbulence and Interactions*, Deville, M.; Lê, T.-H.; Sagaut, P., Eds. Springer Berlin Heidelberg, 2009; pp 119-125.
187. Zoetewij, M. L.; van der Donck, J. C. J.; Versluis, R., Particle Removal in Linear Shear Flow: Model Prediction and Experimental Validation. *Journal of Adhesion Science and Technology* **2009**, *23* (6), 899-911.
188. Adamczyk, Z.; Weronki, P., Application of the DLVO theory for particle deposition problems. *Advances in Colloid and Interface Science* **1999**, *83* (1-3), 137-226.
189. Dittmar, I. Numerische Untersuchung einer Flüssig/flüssig-Pfropfenströmung in einem Mikrokapillarreaktor. Ph. D. Thesis, Fakultät Bio- und Chemieingenieurwesen, TU Dortmund, 2015, pp. 1-122.
190. Zeng, L.; Najjar, F.; Balachandar, S.; Fischer, P., Forces on a finite-sized particle located close to a wall in a linear shear flow. *Physics of Fluids* **2009**, *21* (3), 033302-18.
191. Magnaudet, J.; Takagi, S.; Legendre, D., Drag, deformation and lateral migration of a buoyant drop moving near a wall. *Journal of Fluid Mechanics* **2003**, *476*, 115-157.
192. Bagchi, P.; Balachandar, S., Effect of free rotation on the motion of a solid sphere in linear shear flow at moderate Re. *Physics of Fluids* **2002**, *14* (8), 2719-2737.
193. DOW, DOWEX TM Fine Mesh Spherical IonExchange Resins. Company, T. D. C., Ed. DOW Liquid Separations: 2002; pp 1-9.
194. Smith, T. G.; Dranoff, J. S., Film Diffusion-Controlled Kinetics in Binary Ion Exchange. *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals* **1964**, *3* (3), 195-200.
195. Scheiff, F.; Neemann, F.; Tomasiak, S. J.; Agar, D. W., Suspensionskatalyse im Pfropfenströmungs-Mikroreaktor - experimentelle und numerische Stofftransportbewertung. *Chemie Ingenieur Technik* **2014**, *86* (4), 1-16.
196. Helfferich, F., Ion-Exchange Kinetics. V. Ion Exchange Accompanied by Reactions. *The Journal of Physical Chemistry* **1965**, *69* (4), 1178-1187.
197. Borba, C. E.; Silva, E. A.; Spohr, S.; Santos, G. H. F.; Guirardello, R., Application of the mass action law to describe ion exchange equilibrium in a fixed-bed column. *Chemical Engineering Journal* **2011**, *172* (1), 312-320.
198. Slater, M. J., *Principles of ion exchange technology*. Butterworth Heinemann: Oxford [England], 1991; p 1-182.
199. Gupta, A. K.; Rao, M. G.; Mann, R. S., Isotopic ion-exchange studies in heteroionic systems. *Chemical Engineering Science* **1979**, *34* (2), 279-283.
200. Coltro, W. K. T.; Lima, R. S.; Segato, T. P.; Carrilho, E.; de Jesus, D. P.; do Lago, C. L.; da Silva, J. A. F., Capacitively coupled contactless conductivity detection on microfluidic systems-ten years of development. *Analytical Methods* **2012**, *4* (1), 25-33.
201. Reichenberg, D., Properties of Ion-Exchange Resins in Relation to their Structure. III. Kinetics of Exchange. *Journal of the American Chemical Society* **1953**, *75* (3), 589-597.
202. Armenante, P. M.; Kirwan, D. J., Mass transfer to microparticles in agitated systems. *Chemical Engineering Science* **1989**, *44* (12), 2781-2796.
203. Neemann, F. Experimentelle Untersuchung und Modellierung der Kopplung von Stofftransport und Reaktionskinetik im Pfropfenströmungs-Kapillarmikroreaktor zur Bewertung seiner Leistungsfähigkeit bei heterogenkatalysierten Reaktionen. MA Thesis, Fakultät Bio- und Chemieingenieurwesen, TU Dortmund, 2013, pp. 1-108.
204. Schlinkert, A. Entwicklung einer Impulsmethode zur Ermittlung thermodynamischer und reaktionskinetischer Parameter in der heterogenen Katalyse. Ph. D. Thesis, Fakultät für Verfahrens- und Systemtechnik, Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg, 2007, 1-198.

205. Kumler, W. D.; Eiler, J. J., The Acid Strength of Mono and Diesters of Phosphoric Acid. The n-Alkyl Esters from Methyl to Butyl, the Esters of Biological Importance, and the Natural Guanidine Phosphoric Acids. *Journal of the American Chemical Society* **1943**, 65 (12), 2355-2361.
206. Halling, P. J., Effects of water on equilibria catalysed by hydrolytic enzymes in biphasic reaction systems. *Enzyme and Microbial Technology* **1984**, 6 (11), 513-516.
207. Datta, D.; Kumar, S., Equilibrium and Kinetic Studies of the Reactive Extraction of Nicotinic Acid with Tri-n-octylamine Dissolved in MIBK. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2014**, 52 (41), 14680-14686.
208. Bart, H. J., *Reactive Extraction*. 2001 ed.; Springer: Berlin Heidelberg, 2001; p 1-209.
209. Valivety, R. H.; J. Halling, P.; Macrae, A. R., Reaction rate with suspended lipase catalyst shows similar dependence on water activity in different organic solvents. *Biochimica et Biophysica Acta* **1992**, 1118 (3), 218-222.
210. Poepken, T.; Goetze, L.; Gmehling, J., Reaction Kinetics and Chemical Equilibrium of Homogeneously and Heterogeneously Catalyzed Acetic Acid Esterification with Methanol and Methyl Acetate Hydrolysis. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2000**, 39 (7), 2601-2611.
211. Bhattarai, A.; Neupane, S., Effect of concentration and solvent composition on the electrical conductivity of sodium bromide in pure water and ethanol-water mixed solvent media. *Kathmandu University Journal of Science, Engineering and Technology* **2012**, 8 (2), 1-6.
212. Rubino, J. T.; Berryhill, W. S., Effects of solvent polarity on the acid dissociation constants of benzoic acids. *Journal of Pharmaceutical Sciences* **1986**, 75 (2), 182-186.
213. Mandal, A. K.; Lahiri, S. C., Studies on the dissociation constants of benzoic acid and substituted benzoic acids in ethanol-water mixtures by conductometric methods. *Journal für Praktische Chemie* **1977**, 319 (3), 377-382.
214. Roland, E.; Kleinschmit, P., Zeolites. In *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH: Weinheim, 2000; pp 687-716.
215. Nau, A. Grundlegende Aspekte zur Spaltung von Ethern und deren Auswirkung auf die grosstechnische Anwendung. Ph. D. Thesis, Fakultät Bio- und Chemieingenieurwesen, TU Dortmund, 2012, pp. 1-172.
216. Cordes, E. H.; Bull, H. G., Mechanism and catalysis for hydrolysis of acetals, ketals, and ortho esters. *Chemical Reviews* **1974**, 74 (5), 581-603.
217. Zhang, K.; Zuo, Y., Pitfalls and solution for simultaneous determination of estrone and 17 α -ethinylestradiol by gas chromatography-mass spectrometry after derivatization with N,O-bis(trimethylsilyl)trifluoroacetamide. *Analytica Chimica Acta* **2005**, 554 (1-2), 190-196.
218. Zhao, Q.; Chen, W.-H.; Huang, S.-J.; Wu, Y.-C.; Lee, H.-K.; Liu, S.-B., Discernment and Quantification of Internal and External Acid Sites on Zeolites. *The Journal of Physical Chemistry B* **2002**, 106 (17), 4462-4469.
219. Leung, R. W. K.; Badakhshan, A., Prediction of liquid-liquid equilibria using UNIFAC for organic acid-water-toluene systems. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **1987**, 26 (8), 1593-1597.
220. Wang, B.; Ran, W.; Li, Y.; Xiong, J.; Li, S., Ternary and Quaternary Liquid-Liquid Equilibria for Systems of Water + Methanol + Methylantranilate + Toluene at Different Temperatures. *Journal of Chemical & Engineering Data* **2012**, 57 (12), 3309-3314.
221. Lee, H. S. Charakterisierung und fluiddynamische Optimierung der Extraktion mit ionischen Flüssigkeiten mi Mikrokapillarkontaktor. Studienarbeit, Fakultät Bio- und Chemieingenieurwesen, TU Dortmund, 2011, pp. 1-59.
222. Goldbeck, M. Experimentelle Aufklärung der Stofftransportvorgänge in Pfropfenströmungen reaktiver Mikropartikelsuspensionen im Millikapillarreaktor. BA Thesis, Fakultät Bio- und Chemieingenieurwesen, TU Dortmund, 2012, pp. 1-53.
223. Crocker, M.; Herold, R. H. M.; Sonnemans, M. H. W.; Emeis, C. A.; Wilson, A. E.; Van der Moolen, J. N., Studies on the acidity of mordenite and ZSM 5. 1. Determination of Broensted acid site concentrations in mordenite and ZSM 5 by conductometric titration. *The Journal of Physical Chemistry* **1993**, 97 (2), 432-439.
224. Kasnavia, T.; Vu, D.; Sabatini, D. A., Fluorescent Dye and Media Properties Affecting Sorption and Tracer Selection. *Ground Water* **1999**, 37 (3), 376-381.
225. Tomasiak, S. J. Experimentelle Quantifizierung und Optimierung des Flüssig-fest-Stofftransportes an Mikrokatalysatoren im Suspensionspfropfenströmungs-Mikrokapillarreaktor. BA Thesis, Fakultät Bio- und Chemieingenieurwesen, TU Dortmund, 2013, pp. 1-64.

A. Anhang: Numerisches Design des Mikrokanals

Die CFD-Pfropfenströmungssimulationen in Kap. 3.3 basieren auf der Finite-Volumen-Methode (FVM) implementiert in *OpenFOAM* 1.7.1 (kurz *OpenFOAM*) und dem *interFoam*-Solver für mehrphasige Strömungen inkompressibler Fluide. Die numerische Methode basiert auf der *Volume-of-Fluid*-Methode und dem *continuous surface force*-Ansatz von Brackbill (vgl. Kapitel 2.2.2). Dafür wird der Satz folgender Gleichungen mit einem impliziten Eulerverfahren gelöst⁵⁶:

$$\text{Kontinuitätsgleichung: } \frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla(\rho \vec{u}) = 0 \quad (\text{A.1})$$

$$\text{Impulserhaltung: } \frac{\partial(\rho \vec{u})}{\partial t} + \nabla(\rho \vec{u} \vec{u}) = -\nabla p + \nabla[\mu(\nabla \vec{u} + \nabla \vec{u}^T)] + \rho \vec{g} + \vec{F} \quad (\text{A.2})$$

Phasenbeschreibung (Transportfunktion):

$$\frac{\partial \alpha}{\partial t} + \nabla(\alpha \vec{u}) = 0 \quad (\text{A.3})$$

$$\text{mit } \alpha = \begin{cases} 0 & \text{organische Phase} \\ 1 & \text{wässrige Phase} \\ 0 - 1 & \text{Grenzfläche} \end{cases}$$

und

$$\rho = \alpha_{org} \rho_{org} + \alpha_{aq} \rho_{aq} \quad \text{sowie} \quad \mu = \alpha_{org} \mu_{org} + \alpha_{aq} \mu_{aq} \quad (\text{A.4})$$

Die Courantzahl beträgt bei der Lösung $Co \leq 0,5$ [-]. Als Randbedingungen werden die Strömungsgeschwindigkeiten u_{Einlass1} und u_{Einlass2} sowie der Austrittsdruck $p_{\text{Auslass}} = 0$ Pa vorgegeben. Die verwendeten Stoffeigenschaften sind in Tabelle B.1 aufgelistet. Das O-Gitter besteht aus 364280 Punkten. Die Gitterweite im Wandbereich beträgt in $6 \cdot 10^{-5}$ m in radialer Richtung. Damit eignet es sich nicht zur detaillierten Auflösung des Wandfilms oder Wirbelmusters.

Das Modell gibt jedoch die Vorgänge am T-Mischer sinnvoll wieder (Abbildung A.1). Zwar führt die Vorgabe von $\alpha_{\text{Wand}} = 0$ [-] zu einer fehlerhaften Massenbilanz. Der Abstand und die Geschwindigkeit wässriger Pfropfen steigen entlang des Strömungsweges mit zunehmendem Volumen der kontinuierlichen Phase an. Bereits an der Mischstelle ($l_{\text{Kap}} = 0$ m) ist die Strömungsgeschwindigkeit höher als in den Randbedingungen definiert. Der Massenbilanzfehler beträgt bei der gezeigten Simulation 400%. Ein ähnliches Verhalten wird bei der Simulation der Wasser/Toluol-Pfropfenströmung und unterschiedlichen Strömungsgeschwindigkeiten beobachtet.

Trotzdem stimmt die simulierte Länge des wässrigen Pfropfens sehr gut mit dem experimentell durch Videoaufnahmen beobachteten Wert überein. Außerdem bleibt die Pfropfenlänge über die gesamte Kapillare konstant. Deshalb erscheint die CFD-Simulation zur Analyse der Pfropfenerzeugung und die Auswertung der Pfropfenlänge in deren Nähe geeignet. Für die Studie der internen Zirkulation entlang des Strömungsweges sind jedoch detaillierte Simulationen wie von Dittmar und Ehrhard¹⁰⁵ nötig.

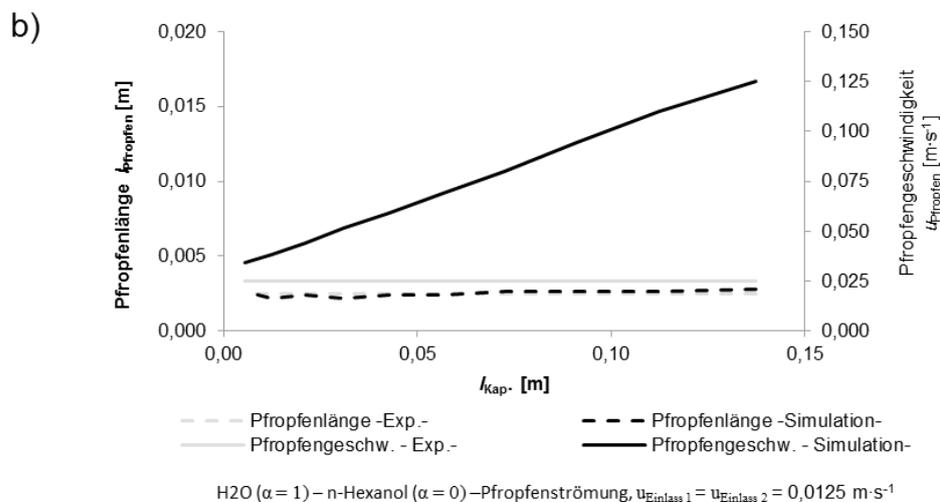
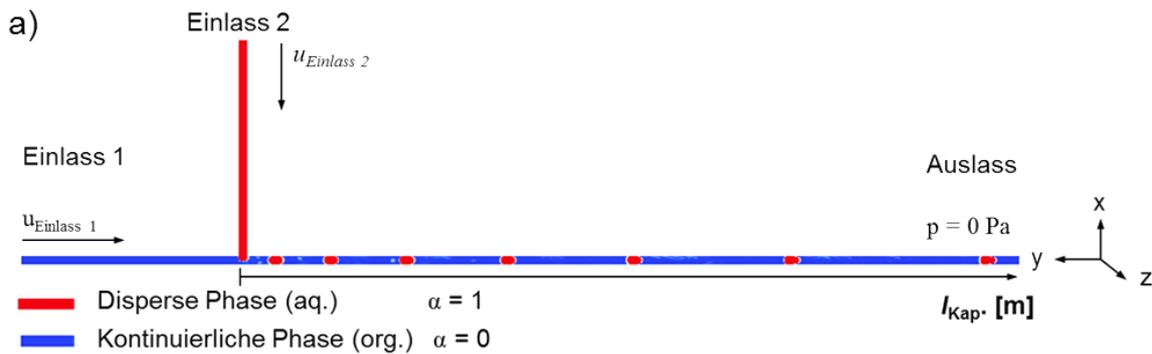
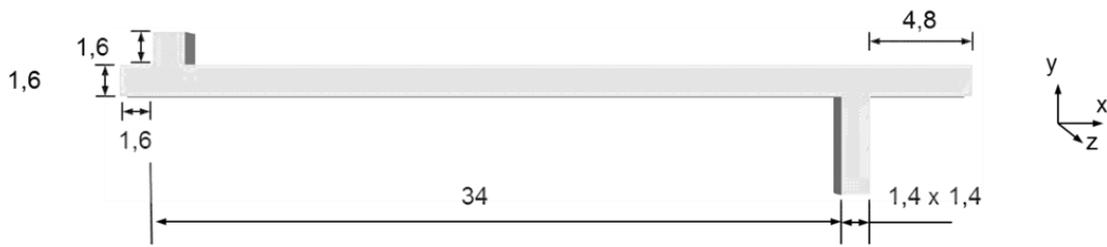


Abbildung A.1: Validierung der 3D-Simulation in runder Kapillare mit Wandfilmvorgabe

Zur Simulation der Fl./fl.-Phasentrennung wird der experimentelle Aufbau, bei dem eine Stahlkapillare mittig in den horizontalen Mikrokanal hineinragt, mit einer 3D-Rechteckstruktur gleichen hydraulischen Durchmessers von 1,6 mm abgebildet (erstellt von F. Thygs¹⁵¹, Abbildung A.2). Da die beschriebenen experimentellen Ergebnisse auch mit einer kommerziellen Stahlnadel (BD General Use Needles 18G) erhalten wurden, ist diese Geometrie mit dem Gittererzeugungswerkzeug *blockMesh* in *OpenFOAM* 1.7.1 erstellt worden. Dazu wird ein H-Gitter mit 1.978.079 Punkten und einer Gitterweite von $5 \cdot 10^{-5} \text{ m}$ verwendet. Als zusätzliche Randbedingungen für den zweiten Auslass wird der Austrittsdruck zu null gesetzt und die Materialeigenschaften des Stahls mit Vorgabe von $\alpha_{\text{Auslass 2}} = 1 [-]$ berücksichtigt. Zur Untersuchung des Druckeinflusses werden drei Geometrien mit unterschiedlicher Länge des horizontalen Auslasses erstellt.

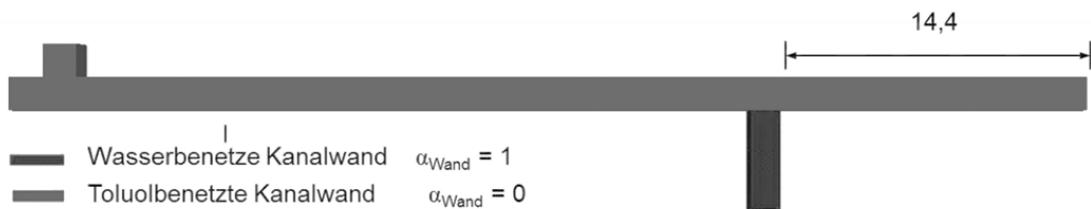
a) Gitterskizze & mittlere Auslass-Strecke



b) Randbedingungen & kurze Auslass-Strecke



c) Vorgabe Wandbenetzung (lange Auslass-Strecke)



d) Gitterstruktur

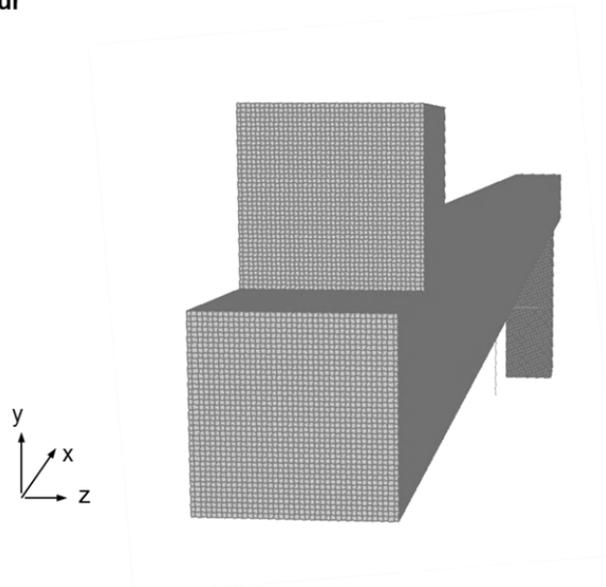


Abbildung A.2: Geometrie und Randbedingungen zur CFD-Simulation der FI./fl.-Phasentrennung

B. Anhang: Fluid- & Partikelcharakterisierung sowie Katalysatorpräparation

a) Physikalische Eigenschaften

Die angegebenen Fluide wurden ohne weitere Vorbehandlung eingesetzt. Die Fluideigenschaften wurden überwiegend experimentell ermittelt¹⁹⁵, u.a. im Rahmen betreuter studentischer Arbeiten^{163, 221}.

Tabelle B.1: Physikalische Eigenschaften der Fluide

Fluide		Wasser	Paraffinöl (dünnflüssig)	Toluol	n-Hexanol
Identifikation (CAS-Nr.)		7732-18-5	8012-95-1	108-88-3	111-27-3
Reinheit		nach bidest.	reinst Ph. Eur. 1	technisch	zur Synthese
Lieferant		-	APPLICHEM	VWR BD Prolabo	Merck
Molare Masse	M [kg·kmol ⁻¹]	18,02	-	92,14	102,18
Dichte (22 °C)	ρ_F [kg·m ⁻³]	998	816	870	816
Viskosität (22 °C)	μ [10 ⁻³ Pa·s]	1,0	28,35	0,62	4,52
Grenzflächenspannung zu Wasser (22 °C)	γ [10 ⁻³ N·m ⁻¹]	-	31,67	26,88	6,80 ^a

^a 1-Hexanol, CAS: 111-27-3 [Online]; NAOO:Silver Spring (USA), Juni 1999. <http://cameochemicals.noaa.gov/chris/HXN.pdf> (Zugriff 26.03.2014).

Dazu wurden folgende Methoden angewendet:

- Molare Masse M: Herstellerinformationen
- Dichte ρ_F : *Pyknometermethode* (5 mL, BRAND), rel. Standardabw. 2%
- Viskosität μ : *Kapillarviskosimetermessung* (KPG Ubbelohde Kapillarviskosimeter 501 10, SCHOTT,), rel. Standardabweichung 6%
- Grenzflächenspannung γ : *Pendant drop-Methode* (OCA 15, DataPhysics Instruments), rel. Standardabweichung 0,3%

Darüber hinaus wurden die in Tabelle B.2 aufgeführten fluiden Chemikalien verwendet. Weiter wurden wässrige 1 M Standardlösungen von Natriumhydroxid (NaOH, CAS: 1310-73-2, Fluka (SA)), Kaliumhydroxid (KOH, CAS: 1310-58-3, Merck) und Chlorwasserstoff (HCl, CAS: 7647-61-0, Fluka) zur Verdünnung auf die gewünschten Konzentrationen eingesetzt. Zur Einfärbung wässriger Lösungen oder Partikel-Fluoreszenzmarkierung wurden folgende Farbstoffe eingesetzt:

- Uranin (Di-Natrium-Fluorescein) C. I. 45350, CAS: 518-47-8, Merck
- Säurefuchsin (Di-Natriumsalz) C.I. 42685, CAS 3244-88-0, Merck
- Rhodamin B: C. I. 45170, CAS 81-88-9, Merck

Tabelle B.2: Identifikation weiterer fluider Chemikalien

Fluide	Summenformel	Abk.	CAS	Reinheit	Lieferant	Molare Masse M [kg·kmol ⁻¹]	Dichte ρ_F (22 °C) [kg·m ⁻³]
Methylformiat	HCOOCH ₃	MF	107-31-3	97%	Merck	60,05	970
Ameisensäure	HCO ₂ H	AS	64-18-6	95 - 97%	Aldrich	46,03	1220 ^a
Methanol	CH ₃ OH	MeOH	67-56-1	95 - 97%	VWR	32,04	790 ^a
Ethylacetat	CH ₃ COO(CH ₂)CH ₃	EtAc	141-78-6	95 - 97%	VWR	88,11	902
Butylacetat	CH ₃ COO(CH ₂) ₃ CH ₃	BuAc	123-86-4	95 - 97%	Merck	116,16	876
Essigsäure	CH ₃ COOH	HAc	64-19-7	99,7%	VWR	60,05	1050
Butanol	CH ₃ (CH ₂) ₃ OH	BuOH	71-56-3	99%	Alfa Aesar	75,12	810 ^a
Hexylacetat	CH ₃ CO ₂ (CH ₂) ₅ CH ₃	HexAc	142-92-7	99%	Alfa Aesar	144,21	869
Hexanol	CH ₃ (CH ₂) ₅ OH	HeOH	111-27-3	98%	Merck	102,18	816 ^a
2-Propanol	CH ₃ HC(OH)CH ₃	-	67-63-0	technisch	VWR	60,10	780 ^a
Ethanol	CH ₃ CH ₂ OH	EtOH	64-17-5	99%	APPLICHEM	46,07	790 ^a
Octadecyltrichlorsilan	C ₁₈ H ₃₇ Cl ₃ Si	OTS	112-04-9	95%	Alfa Aesar	387,94	980

^aGESTIS Stoffdatenbank: Sankt Augustin (Deutschland). <http://www.dguv.de/ifa/Gefahrstoffdatenbanken/GESTIS-Stoffdatenbank/index.jsp> (Zugriff 01.08.2013).

Die eingesetzten Mikropartikel sind in Tabelle B.3 aufgelistet. DOWEX 50W X8-Mikropartikel sind aus der ursprünglichen Klasse von ca. 50 - 200 µm Partikeln durch Nasssiebung in die angegebenen Korngrößenklassen fraktioniert worden. Die Angaben beziehen sich auf den Ionenaustauscher in H⁺-Form im nassen Zustand (Quellung in Wasser 50 - 58 Vol.-% Wasseraufnahme, die Korngröße ist in H⁺ und Na⁺-Form identisch²²²).

Tabelle B.3: Physikalische Eigenschaften verwendeter Mikropartikel

Partikel	Abk.	Lieferant	Größe	Dichte	Zeta-Pot.	Kapazität	Fluoreszenzmarkierung
			x_p [µm]	ρ_p [kg·m ⁻³]	ξ [V]	\bar{c}_0 [meq·mL _{feucht} ⁻¹]	
Siliziumdioxid	SiO ₂	Micromod	10 +/- 2,5	2320	-0,025	-	SiO ₂ 10 µm fluorescent red, fluorescent green (TMS-modifiziert)
Aluminiumoxid	Al ₂ O ₃	Alfa Aesar	15 +/- 2,3 40 +/- 4,8	3920	0,044	-	Rhodamin B-markiert
Aktivkohle (Glassy carbon)	-	Alfa Aesar	0,4 -12	-	-	-	-
DOWEX 50W X8	-	Merck	63 - 80 80 - 90 90 - 125 125 - 160	1139,3 (feucht) 1501,39 (trocken)	-	1,89	-
ZSM-5,Si/Al-Verhältnis 80/1	H-ZSM-5	Zeolyst International	0,5 – 20 $X_{p32} = 1,68$	2091,3	-	ca. 0,5	-

Die Fluoreszenzmarkierung der Al₂O₃-Partikel ist in Kap. 4.2.1 beschrieben. DOWEX 50W X8 und H-ZSM-5-Katalysatorpartikel sind im präparierten Zustand charakterisiert worden (s. nachfolgenden Abschnitt).

Die aufgeführten Partikeleigenschaften wurden auf folgende Weise meist experimentell ermittelt (nur soweit nicht anders angegeben, sind in Tabelle B.3 Herstellerangaben verwendet worden):

- x_p :
 - SiO_2 :
Korngrößenverteilungsmessung mit *COULTER® Multisizer AccuComp® 1.15* (Beckmann Coulter) durch Hersteller
 - Al_2O_3 , DOWEX 50 W X8, H-ZSM-5:
Malvern Spraytec Laserbeugung (Malvern Instr. Ltd.),
grafische Darstellung der Korngrößenverteilungsdichte von DOWEX 50W X8 und ZSM-5 in Abbildung B.1 und Abbildung B.2
- ρ_p :
 - DOWEX 50 W X8, ZSM-5:
Pyknometermethode (5 mL, BRAND), rel. Standardabw. 2% mit bidest. Wasser & *n*-Heptan zur Messung von $\rho_{\text{DOWEX 50W X8, trocken}}$
- ξ
 - SiO_2 , Al_2O_3 :
gemessen mit *Zetasizer Nano ZS 90* (Malvern Instr.) bei pH = 7, 22 °C in bidest. Wasser, rel. Standardabw. 15%,
- \bar{c}_0
 - DOWEX 50W X8, ZSM-5
ermittelt durch konduktometrische Titration von 1,0 g Feststoffprobe mit $0,01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaOH (aq.) bei 22 °C gemäß^{135, 223}, Leitfähigkeitsmessgerät GMH 3430 (GREISINGER electronic)

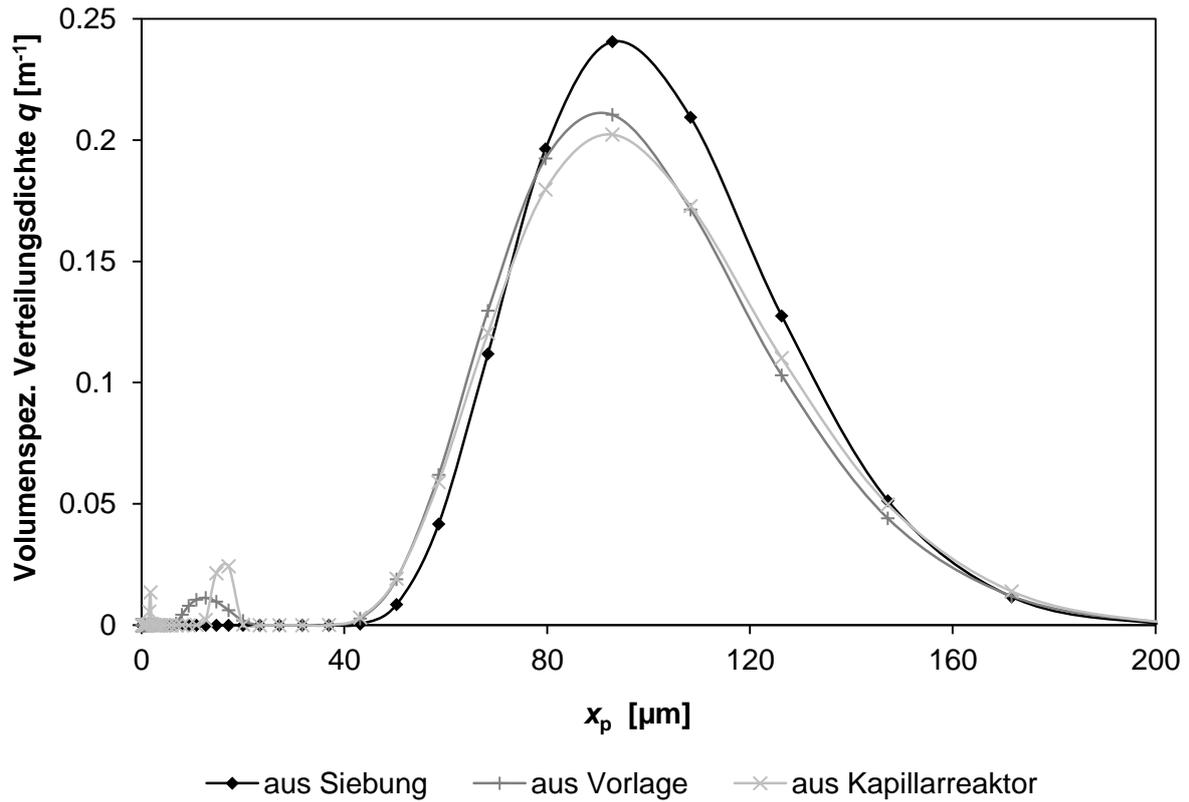


Abbildung B.1: Korngrößenverteilung von DOWEX 50W X8 in nasser H⁺-Form vor Einsatz (aus Siebung), nach Vorlage in Suspensionsdosierorgan, nach Austritt aus Kapillarreaktor (Grafik modifiziert aus ¹⁹⁵)

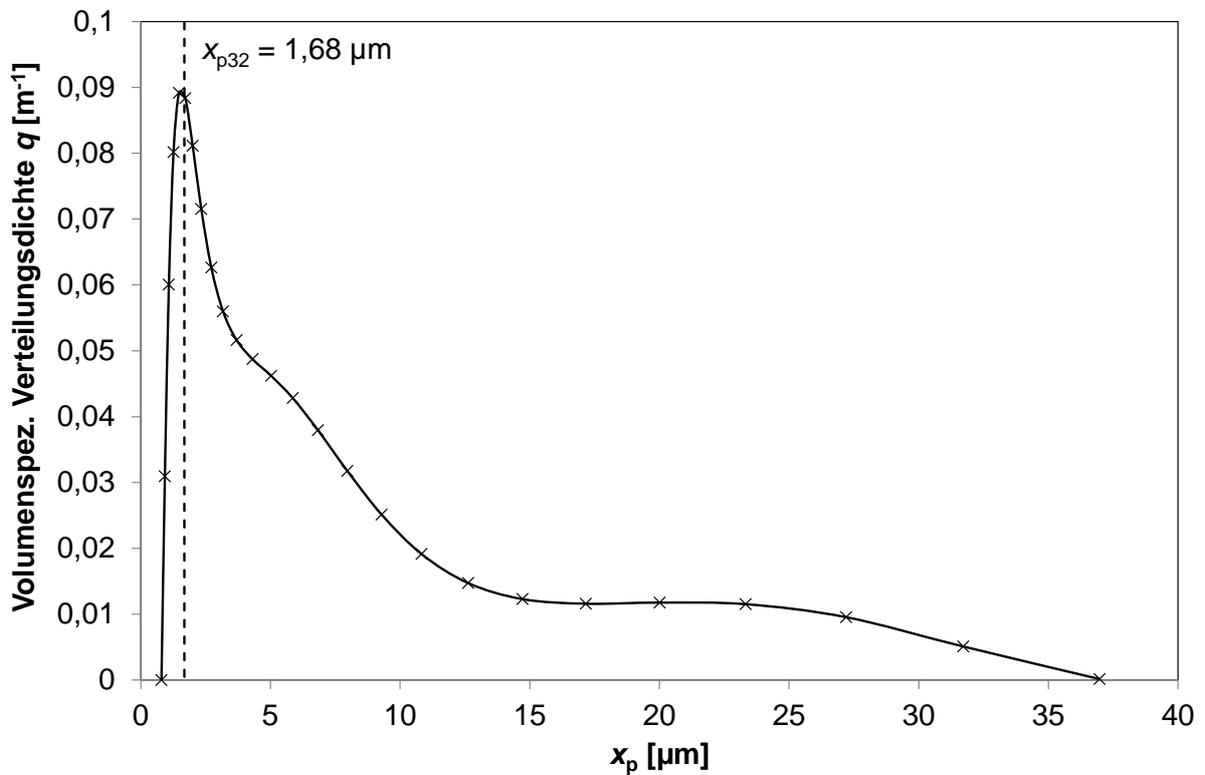


Abbildung B.2: Korngrößenverteilung von H-ZSM-5(aq.) vor Einsatz (Agglomeration herausgerechnet)

b) Partikelfluoreszenzmarkierung

Um Al_2O_3 -Mikropartikel für eine fluoreszenzmikroskopische Untersuchung zugänglich zu machen, wird nach umfangreichen Tests eine geeignete Prozedur zur Fluoreszenzmarkierung entwickelt: Es wurde vermutet, dass das Zwitterion Rhodamin B in organischen Lösemitteln auf der positiv geladenen Partikeloberfläche (Tabelle B.3) adsorptiv gebunden werden kann und die deutlich höheren Löslichkeit von Rhodamin B in organischen Lösemitteln (wie 2-Propanol) als in Wasser²²⁴ eine Desorption beim Suspendieren in Wasser verhindert. Deswegen wurden die Partikel wie folgt zunächst in organischen Lösemitteln mit Rhodamin B markiert und getrocknet, um anschließend in Wasser suspendiert zu werden:

In einem Laborkolben werden ca. 5 g $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Mikropartikel in 25 g 2-Propanol suspendiert und mit ca. 0,005 g Rhodamin B versetzt. Die Suspension wird 24 Std. bei Raumtemperatur mit einem Magnetrührer gerührt. Dann werden die Partikel auf einer Glasfritte mit bidest. Wasser so lange gewaschen bis die abfließende Waschflüssigkeit klar ist und schließlich getrocknet (70 °C, 24 Std.).

Die fluoreszenzmarkierten Partikel konnten anschließend stabil in Wasser suspendiert werden. Das Zeta-Potenzial ξ von + 43,7 mV bestätigt dies (ab $|\xi| \geq 30$ mV gelten Suspensionen als stabil). Die Markierung mit Rhodamin B war während der Versuchsdauer von 1 Std. und bei pH-Werten von 4,5 - 10 stabil. Die Homogenität der Fluoreszenzmarkierung wurde fluoreszenzmikroskopisch geprüft. Die relative Standardabweichung der Graustufen-Intensität betrug 6,19% und erfüllt damit die experimentellen Anforderungen.

c) Ionenaustauscher- und Katalysatorpräparation

Der stark saure Ionenaustauscher DOWEX 50W X8 muss vor seinem Einsatz in die H^+ -Form gebracht werden, d. h. die Sulfonsäuregruppen müssen mit H^+ beladen werden. Gemäß DIN 54403 „Prüfung von Ionenaustauschern“ werden dazu ca. 10 g des Ionenaustauschers in einer Glasfritte zuerst mit 80 mL 2 molarer $\text{HCl}_{(\text{aq.})}$ -Lösung und anschließend mit bidest. Wasser gespült, bis die Leitfähigkeit des abfließenden Wassers $\leq 10 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ beträgt. Danach wird die Feststoffprobe für 12 Std. bei 70 °C getrocknet. Die Vollständigkeit der Trocknung wurde durch mehrfaches Wägen überprüft.

Das Regenerieren des Ionenaustauschers von der Na^+ -Form zurück in die H^+ -Form ist auf identische Weise möglich. Bei einem Versuch zur Langzeitstabilität (wiederholter Ionenaustausch mit je 80 mL 5 vol.-%iger $\text{NaCl}_{(\text{aq.})}$ - oder 2 molarer $\text{HCl}_{(\text{aq.})}$ -Lösung in der Glasfritte) wurde jedoch eine Degeneration des Ionenaustauschers beobachtet. Deswegen wurden bei den experimentellen Untersuchungen zum Fl./fe -Stofftransport nur frische Ionenaustauscherchargen eingesetzt. Die Austauschkapazität \bar{c}_0 schwankt zwar zwischen den Chargen, ist jedoch für jede individuell ermittelt worden.

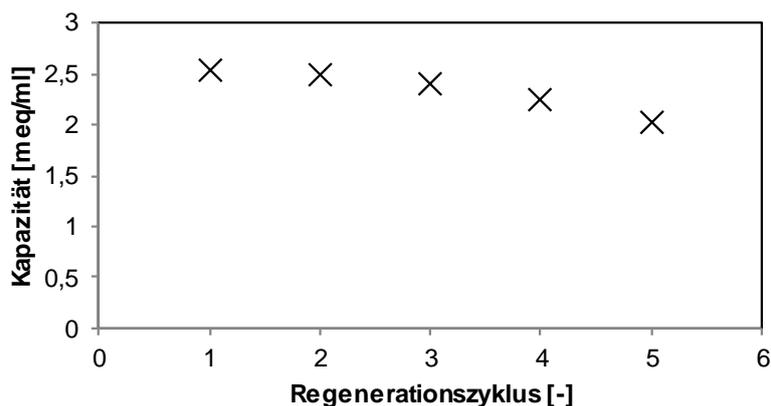


Abbildung B.3: Desaktivierung von DOWEX 50W X8 bei der Regeneration²²²

Der Zeolithkatalysator ZSM-5 liegt im Lieferzustand in NH_4^+ -Form vor und ist nicht säurekatalytisch aktiv. Durch Kalzinieren (500°C , 16 Std., Ofen Ney Vulkan 3-130) wird er in die aktive H^+ -Form überführt²²³. Es wird kein Recycling oder Regenerieren des Katalysators durchgeführt, sondern durchweg frischer Katalysator verwendet.

d) Katalysatoroberflächenmodifikation

Der H-ZSM-5_(aq.)-Katalysator wird durch Silanisierung mit Octadecyltrichlorsilan (OTS) wie folgt oberflächenmodifiziert, um ihn von der hydrophilen in die grenzflächenaktive oder hydrophobe Form zu überführen.

Durchführung der Silanisierung:

Zur Darstellung hydrophober OTS-H-ZSM-5_(org.)-Mikropartikel werden 15 g des kalzinierten Katalysators mit 150 mL Toluol in eine verschraubbare 1000 mL Glasflasche gegeben. Parallel werden 375 mL einer 20 millimolaren OTS-Lösung in Toluol in einem 500 mL Glasgefäß angesetzt. Wegen der Dimerisierung von OTS unter HCl-Freisetzung bei Wasserkontakt ist auf trockenes Arbeiten zu achten. Anschließend werden beide Lösungen zusammengeführt und unter einer N_2 -Schutzatmosphäre für 24 Std. bei Raumtemperatur mit einem Magnetrührer gerührt. Nach der Silanisierung wird die Suspension in 50 mL PP-Zentrifugenröhrchen überführt, zentrifugiert (1 min. bei 4400G, *ependorf Centrifuge 5702R*, Eppendorf AG) und dreifach mit Ethanol gewaschen. Danach erfolgt die abschließende Trocknung (80°C , 24 Std.).

Zur gezielten Darstellung grenzflächenaktiver Partikel OTS-H-ZSM-5_(Grfl) wird die Prozedur modifiziert. Indem 30 g des kalzinierten H-ZSM-5-Katalysator zunächst kräftig mit 15 g bidest. Wasser verrührt werden, sind einige Oberflächenstellen mit Wasser bedeckt und nicht mehr für die Silanisierung zugänglich. Anschließend wird das pastöse Gemisch mit 300 mL einer 50 mmolaren OTS-Lösung in einem 500 mL-Gefäß vermischt und mit einem Spatel gerührt. Nach 20 min. wird die Silanisierung bei Raumtemperatur abgebrochen, und die Partikel werden wie zuvor beschrieben zentrifugiert, gewaschen und getrocknet. Es wurde experimentell festgestellt, dass weder das Volumen der OTS-Lösung noch die Silanisierungszeit (5 - 20 min.) einen Einfluss auf die Oberflächenmodifikation haben.

Experimentelle Charakterisierung der katalytischen Aktivität:

Zur Ermittlung der katalytischen Aktivität wurden die Brønsted-sauren Stellen im H-ZSM-5-Katalysator durch konduktometrische Titration ermittelt (Methode von Crocker et al.²²³ adaptiert). Bei Zugabe einer Base bleibt die Leitfähigkeit so lange konstant, bis alle sauren Zentren zur Neutralisation aufgezehrt sind. Dann steigt die Leitfähigkeit durch Zugabe von KOH linear an (Abbildung B.4). Aus dem Schnittpunkt beider Äste ergibt sich der Äquivalenzpunkt, der die Zahl saurer Zentren pro Gramm Katalysator in $[\text{meq}\cdot\text{g}^{-1}]$ angibt. Eine methodische Hürde ist hierbei die Wahl eines Lösemittels, das die homogene Suspendierung aller drei Partikelmodifikationen und eine Leitfähigkeitsmessung erlaubt. Ethanol wurde als geeignetes Lösemittel und Kaliumhydroxid (KOH) als gut lösliche Base identifiziert.

Es wurden jeweils zwei mal je 0,5 g des hydrophilen, hydrophoben oder grenzflächenaktiven H-ZSM-5-Katalysators konduktometrisch mit $0,01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ KOH}_{(\text{Ethanol})}$ in Ethanol titriert (Leitfähigkeitsmessgerät GMH 3430, GREISINGER electronic). Die Zugabe erfolgte in 1 mL-Schritten und zwischen den Zugaben wurde 1 min. gewartet. Es zeigte sich jedoch bei längeren Wartezeiten, dass die Leitfähigkeit bei den hydrophilen Partikeln um $3,17 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ und bei den anderen Partikelmodifikationen um $17,09 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ absank. Dafür könnten Stofftransporteffekte bei der Neutralisation verantwortlich sein. Deswegen wurden die dargestellten Titrationskurven um den entsprechenden Wert korrigiert.

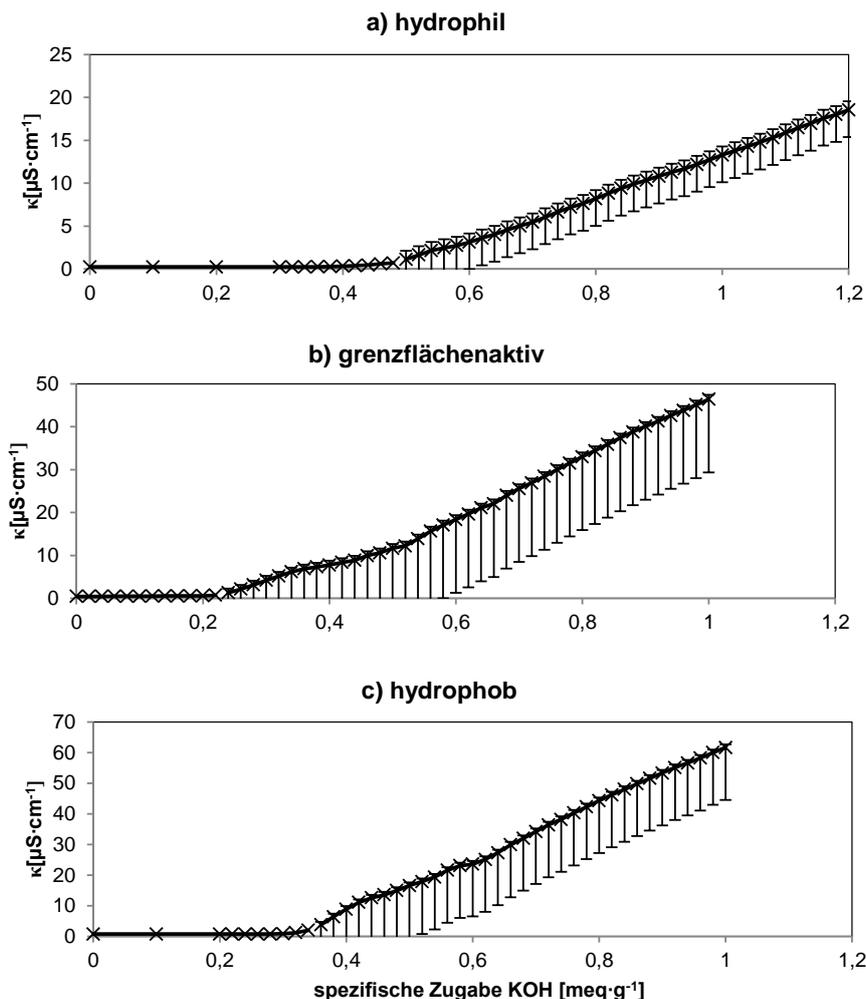


Abbildung B.4: Konduktometrische Titration (un-) modifizierter H-ZSM-5 Mikropartikel (0,5 g H-ZSM-5 in Ethanol mit $0,01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ KOH}_{(\text{Ethanol})}$ -Lösung titriert)

e) Experimentelle Methode zur Bestimmung der Feststoffbeladung

Die effektive Feststoffbeladung w_{Kat} oder w_{IE} in der Pfropfenströmung wird mit drei verschiedenen Methoden experimentell bestimmt.

- *Pyknometermethode*: In Anlehnung an DIN EN 725-7, eignet sich für Al_2O_3 -Mikropartikel hoher Dichte ($\rho_P = 3920 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$) selbst bei geringer Beladung (Abbildung 3.2).
- *Gravimetrische Messung*: Eignet sich für H-ZSM-5-Mikropartikel ($\rho_P = 2091,3 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$) und Beladungen ≥ 1 Gew.-%. Dazu wird das Pfropfenströmungsgemisch am Kapillarausgang in 20 mL Probengläsern aufgefangen, die katalysatorfreie Phase mit einer Spritze sorgfältig entfernt, gewogen, die übrige fluide Phase ausgedampft (80 °C, 24 Std.) und erneut gewogen. Zur Kontrolle, ob die Verdampfung vollständig war, wurde eine zusätzliche Trocknung bei 500°C, 20 Std. durchgeführt. Der Fehler lag jedoch innerhalb des Fehlerbereiches von $\leq 6\%$.
- *Titrimetrische Bestimmung*: Der Ionenaustauscher DOWEX 50W X8 ist mit seiner geringen Dichte von $\rho_P = 1139,3 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ und der geringen Beladung von üblicherweise $w_{IE} = 0,5$ Gew.-% nicht gravimetrisch oder volumetrisch zu bestimmen. Stattdessen wurde hier eine nasschemische Methode zur Bestimmung des Feststoffgehaltes entworfen und erstmals in ²²⁵ beschrieben: Die Probennahme aus der Pfropfenströmung wurde analog zur gravimetrischen Methode durchgeführt. Statt des Ausdampfens wurden die verbliebenen sauren Stellen dann jedoch mit $0,01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaOH (aq.) bei 22 °C gemäß ^{135, 223} (Leitfähigkeitsmessgerät GMH 3430 (GREISINGER electronic)) titriert. Der Äquivalenzpunkt zeigt die vollständige Erschöpfung saurer Stellen an und ist durch einen linearen Anstieg der zunächst konstanten Leitfähigkeit (durch Neutralisation der NaOH) zu erkennen (vgl. Abbildung B.4). Aus der bekannten massenspezifischen Austauschkapazität \bar{c}_0 kann somit der Feststoffgehalt errechnet werden. Dabei ist zu berücksichtigen, dass ein Teil der sauren Stellen bereits durch die Zuführung von 10 millimolarer $NaOH_{(aq.)}$ -Lösung mit der Suspension im Verhältnis 1/1 bei der Pfropfenerzeugung am 3-Wege-T-Mischer neutralisiert wurde. Dann ergibt sich folgende Bestimmungsgleichung für Ionenaustauscherbeladung w_{IE} [$\text{g}_{trocken}\cdot\text{g}^{-1}$] im wässrigen Pfropfen:

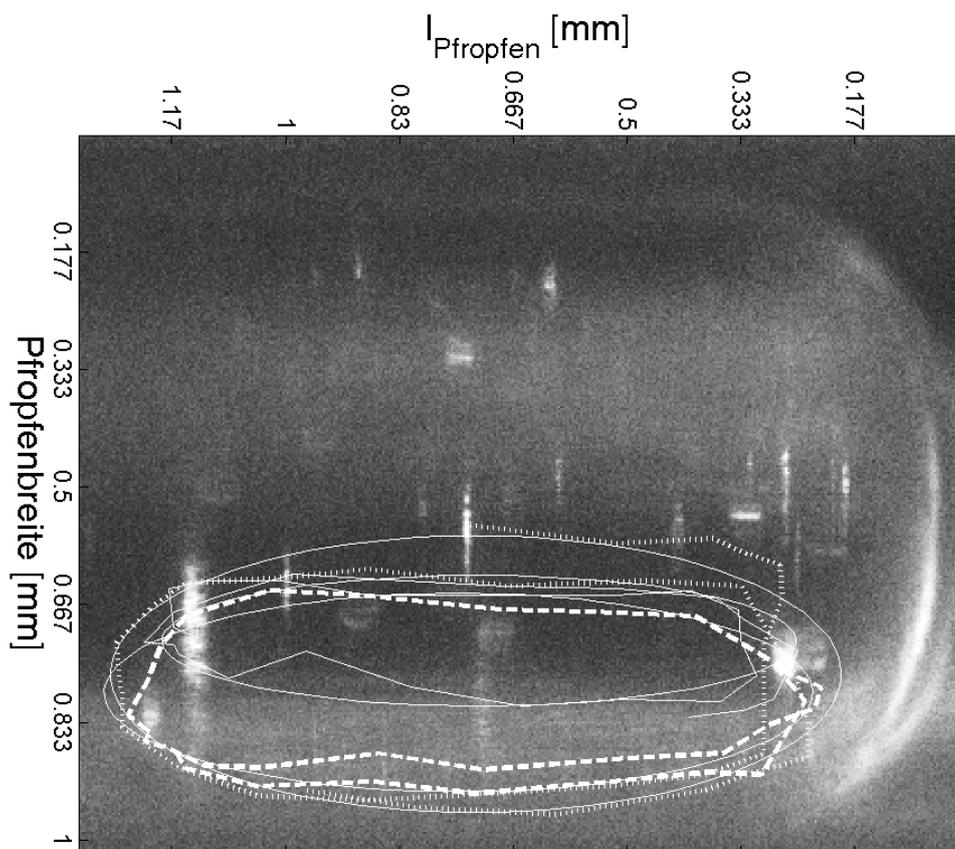
$$w_{IE} = \frac{m_{IE,trocken}}{m_{H_2O}} \frac{\frac{c_{\text{maß}} \cdot V_{\text{NaOH,eq}}}{\bar{c}_0} + \frac{m_{p,v} - m_{p,l}}{\rho_{H_2O}} \frac{c_{\text{NaOH,B,0}}}{\bar{c}_0}}{\left(1 + \frac{c_{\text{NaOH,B,0}}}{\bar{c}_0 \cdot \rho_{H_2O}}\right) \cdot \left(m_{p,v} - m_{p,l} - \frac{\frac{c_{\text{maß}} \cdot V_{\text{NaOH,eq}}}{\bar{c}_0} + \frac{m_{p,v} - m_{p,l}}{\rho_{H_2O}} \frac{c_{\text{NaOH,B,0}}}{\bar{c}_0}}{1 + \frac{c_{\text{NaOH,B,0}}}{\bar{c}_0 \cdot \rho_{H_2O}}}\right)} \quad (\text{B.1})$$

$c_{\text{maß}}$	= 0,01	[$\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$]	Titerkonzentration
$V_{\text{NaOH,eq}}$	titrimetrisch ermittelt	[m^3]	Zugabe $NaOH_{(aq.)}$ -Lösung bis Äquivalenzpunkt
\bar{c}_0	separat titrimetr. ermittelt	[$\text{meq}\cdot\text{g}_{trocken}^{-1}$]	Austauschkapazität bezogen auf trockenen Katalysator
$m_{p,v} - m_{p,l}$	gravimetrisch ermittelt	[kg]	Suspensionsprobenmasse
$c_{\text{NaOH,B,0}}$	aus Online- κ -Messung	[$\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$]	Effektive NaOH-Startkonzentration im wässrigen Pfropfen

C. Anhang: Numerische Rekonstruktion der Partikeltrajektorien zur Kräftebewertung

Nachdem mindestens ein geschlossener Wirbeldurchlauf eines Partikels mit *ImageJ 1.46r* in Form von binären Bildsequenzen herausgefiltert wurde, konnten die Partikeltrajektorien mit dem dafür programmierten Code „*PTracker_Particle2*“ in *MATLAB® R2006a* rekonstruiert, die Geschwindigkeits-Zeit-Verläufe auf gleiche Stromlinien projiziert und schließlich die Bewegungsparameter extrahiert werden:

1. Die Bildsequenzen wurden eingelesen, die Partikelpositionen identifiziert, vektoriell gespeichert und wie in Abbildung C.1 dargestellt. Aus der Verschiebung zwischen zwei Bildern wurde die scheinbare Geschwindigkeit ermittelt.



Wasser/Paraffinöl-Strömung, drei SiO_2 10 μm fluorescent red-Mikropartikel
 ($u_{\text{Pfortropfen}} = 12,3 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$, $\Lambda = 0,5$ [-], $d_{\text{Kap}} = 1,0 \text{ mm}$)

Abbildung C.1: Filterung & Identifikation der Partikeltrajektorie mit *MATLAB® R2006a*-Bildanalyse-Code

2. Die Wirbelebenen können aber wie in Abbildung C.2 angedeutet geneigt sein, so dass der scheinbare Wirbelradius r_F' in der 2D-Projektion vom echten Wirbelradius $r_{F,Pr'}$ abweicht. Um dies zu korrigieren, wurde in dem Code eine Hilfsfunktion implementiert, die eine Ellipse an die Partikeltrajektorie anpasst und aus dieser geometrischen Form die Werte r_F , r_F' bzw. r_P und r_P' (für ein strömungsvisualisierendes, „Fluid“-beschreibendes SiO_2 - und „echtes“ Al_2O_3 -Partikel) ermittelt.

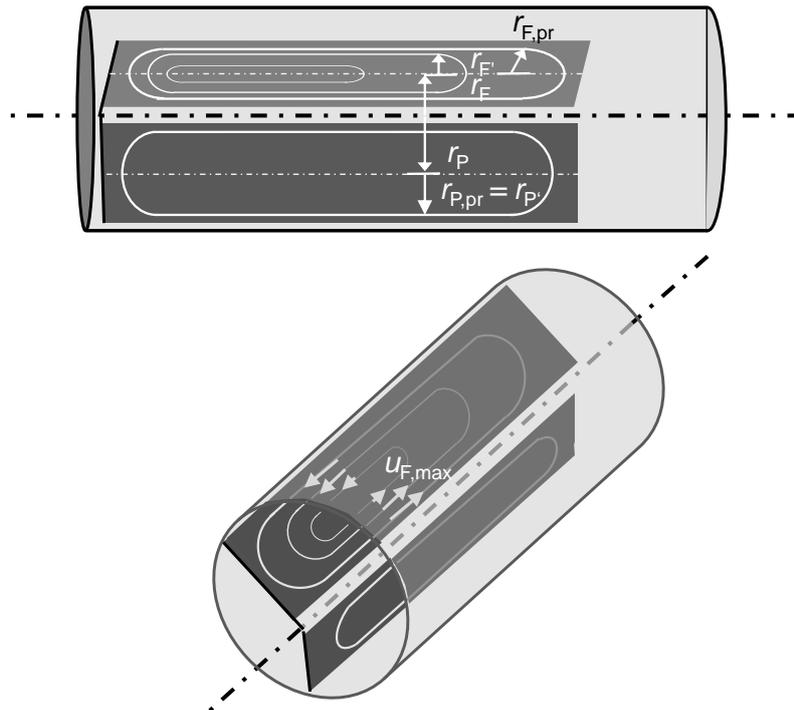


Abbildung C.2: Prinzip geometrischer Rekonstruktion der Wirbelebene

3. Mit Hilfe einfacher geometrischer Zusammenhänge wurde der „Fluid“-Partikelradius auf die Wirbelebene des „Partikel“-Radius projiziert und als relativer Radius r_{red} dargestellt:

$$r_{red} = \frac{r_{F,pr}}{r_{P,pr}} = \frac{r_{F,φ} r_P}{r_{P,φ} r_F} \quad (C.1)$$

4. Damit konnte der Verlauf von $u_{F,max}$ auf den geraden Abschnitten und $u_{F,φ}$ in den Umlenkungen über den Radius aufgetragen werden (Abbildung C.3)

Tabelle C.1: Radiusabhängigkeit der Kurven-Fluidgeschwindigkeit in Wasser/Paraffinöl-Strömung ($d_{Kap} = 1,0 \text{ mm}$, $\Lambda = 0,5 [-]$)

$$u_{P\text{tropfen}} = 4,24 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1} \quad u_{F,\varphi} = 1,57 r_{F,Pr}^{0,0735} \quad (C.5)$$

$$u_{P\text{tropfen}} = 12,31 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1} \quad u_{F,\varphi} = 3,94 r_{F,Pr}^{0,4129} \quad (C.6)$$

$$u_{P\text{tropfen}} = 21,22 \text{ mm}\cdot\text{s} \quad u_{F,\varphi} = 527,8 r_{F,Pr}^{1,650} \quad (C.7)$$

5. Mit diesen Gleichungen wurden die Fluidgeschwindigkeiten auf die Partikelstromlinie, d.h. $r_{P,Pr}$ oder r_{red} , umgerechnet.

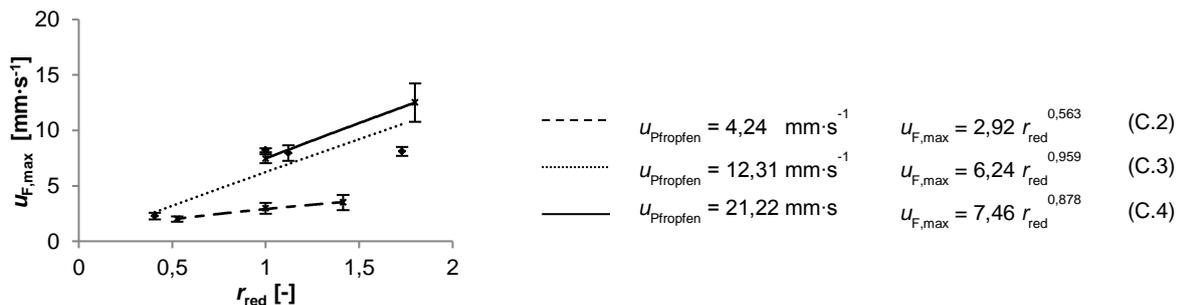


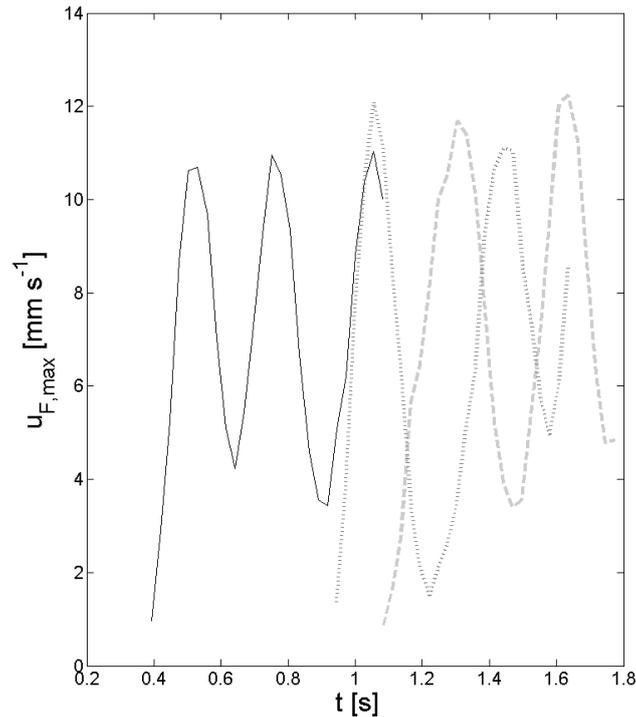
Abbildung C.3: Radiusabhängigkeit der Geraden-Fluidgeschwindigkeit in Wasser/Paraffinöl-Strömung ($d_{Kap} = 1,0 \text{ mm}$, $\Lambda = 0,5 [-]$)

6. Schließlich wurden noch die Fluktuationen in $u_{\text{Ptfropfen}}$ eliminiert, indem die Partikelgeschwindigkeit $u_{p,\text{max}}$ und $u_{p,\varphi}$ linear auf $u_{\text{Ptfropfen},F}$ angepasst wurde:

$$u_{p,\text{max, korrr}} = u_{p,\text{max}} \cdot (u_{\text{Ptfropfen},p} / u_{\text{Ptfropfen},F}) \quad (\text{C.8})$$

$$u_{p,\varphi, \text{korrr}} = u_{p,\varphi} \cdot (u_{\text{Ptfropfen},p} / u_{\text{Ptfropfen},F}) \quad (\text{C.9})$$

7. Mit diesen Daten wurde der korrigierte Geschwindigkeits-Zeit-Verlauf wie in Abbildung C.4 geplottet und daraus die Strömungsparameter abgelesen (in der Abbildung ist nur $u_{F,\text{max}}$ korrigiert. Die Minima stellen die unkorrigierten Geschwindigkeiten in den Kurven dar).



Wasser/Paraffinöl-Strömung, drei SiO_2 10 μm fluorescent red-Mikropartikel

($u_{\text{Ptfropfen}} = 12,3 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$, $\Lambda = 0,5 [-]$, $d_{\text{kap}} = 1,0 \text{ mm}$)

Abbildung C.4: Zeitlicher Verlauf von Fluidgeschwindigkeit mit Korrektur von $u_{F,\text{max}}$ auf gleiche Stromlinie

D. Anhang: Experimentelle Charakterisierung und Simulationsparameter zur Esterhydrolyse

a) Leitfähigkeitsbasierte Bilanzierung der Methylformiatthydrolyse

Zur Aufstellung der Leitfähigkeitskalibrierung für das Methylformiat-Reaktionsgemisch in Gleichung (6.32) wurde folgendes maxtrixförmige Messprogramm in wässrigen Lösungen bei 25 °C im Rührkolben aufgestellt:

Tabelle D.1: Messmatrizen zur Leitfähigkeitskalibrierung

Ameisensäure (AS)	[0,01; 0,02; 0,03; 0,05; 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5]
Ameisensäure (AS) x Methylformiat (MF)	$[0,05; 0,1; 0,2; 0,5]^T \times [0,1; 0,2; 0,4; 0,5; 0,6; 0,8; 1,0; 3,0; 5,0]$
Ameisensäure (AS) x Methanol (MeOH)	$[0,05; 0,1; 0,2; 0,5]^T \times [0,05; 0,1; 0,15; 0,2; 0,5]$
Ameisensäure (AS) x Zeolith (H-ZSM-5)	$[0,03; 0,05]^T \times [2,5; 5,0; 10,0]$
Ameisensäure (AS) x Zeolith (H-ZSM-5) x Methylformiat (MF)	$[0,01; 0,03; 0,05]^T \times [5,0; 10,0] \times [0,0; 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 1,0; 1,6]$

AS, MF, MeOH = [mol·L⁻¹], Zeolith = [Gew.-%]

Im Falle der einphasigen, wässrigen Messungen mit bekannten Startkonzentrationen $c_{MF,aq,0}$, $c_{AS,aq,0}$, $c_{MeOH,aq,0}$, bekanntem w_{Kat} bzw. k_{Kat} wurde die Zusammensetzung des Reaktionsgemisches mit einfachen Bilanzen unter Annahme konstanten Volumens bestimmt:

$$c_{MF,aq} = c_{MF,aq,0} - (c_{AS,aq} - c_{AS,aq,0}) \quad (D.1)$$

$$c_{H_2O,aq} = c_{H_2O,aq,0} - (c_{AS,aq} - c_{AS,aq,0}) \quad (D.2)$$

$$c_{MeOH,aq} = c_{MeOH,aq,0} + (c_{AS,aq} - c_{AS,aq,0}) \quad (D.3)$$

Der Fehler durch Annahme konstanten Volumens bezogen auf die umgesetzte Stoffmenge beträgt:

$$\frac{1}{\Delta c_{MF,aq}} \frac{\Delta V}{V} = \sum \frac{M_i}{\rho_i} = -\frac{M_{MF}}{\rho_{MF}} - \frac{M_{H_2O}}{\rho_{H_2O}} + \frac{M_{AS}}{\rho_{AS}} - \frac{M_{MeOH}}{\rho_{MeOH}} = -0,16 \frac{\%}{mol} \quad (D.4)$$

Zur Berechnung der Konzentrationen aus dem Leitfähigkeitsmesswert und den bekannten Startwerten wird das Gleichungssystem aus den Stoffbilanzen und der Leitfähigkeitskalibrierung (6.32) numerisch gelöst. Dazu wurde von F. Neemann²⁰³ ein VBA-Makro in *Microsoft® Excel®* programmiert, das das Gleichungssystem zu jedem Zeitschritt löst und die momentanen Konzentrationen berechnet.

b) Gaschromatografische Analyse

Die gaschromatografische Analyse der Toluol-Phase bei den zweiphasigen Rührflaschen-Experimenten zur Methylformiat-, Butylacetat- und Hexylacetat-Hydrolyse wurde mit dem Gaschromatografen 890A GC System und *Autosampler 7693* (Agilent Technologies) durchgeführt. Toluol diente dabei als interner Standard.

Zur Kalibrierung wurden Konzentrationreihen mit $c_i = 0 - 5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ angesetzt und der „Response Faktor“ (RF) durch Auftragung der relativen Peakflächen A_i/A_{Toluol} über die relativen Konzentrationen c_i/c_{Toluol} ermittelt. Damit wurden die Peakflächen A_i bei schwankendem Injektionsvolumen auf die Bezugsgesamtfläche des Esters i $A'_{i,ref}$ bei

5,0 mol·L⁻¹ (ref.) zu A_i' normiert. Anhand der quadratischen oder linearen Kalibrierfunktionen konnte die Konzentration des Esters i in der Toluol-Phase c_{i,org} ermittelt werden:

$$A'_{i,ref} = A_{i,ref} \cdot RF_i + A_{Toluol,ref} \quad (D.5)$$

$$A'_i = A_i \frac{A_{i,ref}}{\sum_{i=\text{Ester,Alkohol,Carbonsäure,Toluol}} A_i \cdot RF_i} \quad (D.6)$$

$$c_{i,org} = m_i A_i'^2 + n_i A'_i + p_i \quad (D.7)$$

Tabelle D.2: Retentionszeiten und Kalibrierung der gaschromatografischen Analyse

Komponente i	Methode	Retentionszeit [s]	RF [-]	A' _{ref} [pA·s]	Kalibriergeradenparameter
Methylformiat	1	1,601	10,1375	94000	m _i = 0,0000001 n _i = 0,0008060 p _i = 0,0177885
Methanol	1	1,559	8,9905	91663	m _i = 0,0 n _i = 0,0012310 p _i = 0,0177885
Butylacetat	2	3,397	1,4928	97790	m _i = 0,0 n _i = 0,0001331 p _i = 0
Butanol	2	2,534	2,3645	100136	m _i = 0,0 n _i = 0,0002211 p _i = 0
Essigsäure	2	2,413	8,2455	98716	m _i = 0,0 n _i = 0,0008486 p _i = 0
Hexylacetat	3	1,713	0,6349	91689	m _i = 0,0 n _i = 0,0000645 p _i = 0
Hexanol	3	1,492	1,6149	115530	m _i = 0,0 n _i = 0,0001215 p _i = 0

Tabelle D.3: Betriebsparameter bei der gaschromatografischen Analyse

Allgemeine GC-Parameter			Methodenspezifische Parameter					
Inlet	Volumenstrom	204,83 mL/min (He)	Methode	Ofentemperatur	Haltezeit			
	Split Ratio	100:1				1	40 °C	5 min
	Temperatur	250 °C				2	80 °C	5 min
	Druck	0,63 bar				3	140 °C	6 min
Säule	Material	(5% Phenyl)-methylpolysiloxane						
	Typ	HP-5						
	Maße	30 m x 0.32 mm x 0.25 µm						
	Druck	0,63 bar						
FID Detektor	Volumenströme	30 mL/min H ₂ 400 mL/min synthetische Luft						
	Temperatur	250 °C						

c) Rührflaschen-Experimente zur zweiphasigen Ester-Hydrolyse



Abbildung D.1: Aufbau zur Untersuchung zweiphasiger Ester-Hydrolyse

Gleichgewichts- und Kinetikmessungen zur zweiphasigen Methylformiat-, Butylacetat- und Hexylacetat-Hydrolyse in Wasser/Toluol-Gemischen wurden in geschlossenen Borosilikat-Glas-Laborflaschen (100 mL, VWR) durchgeführt. Die Gemische wurden auf Mehrstellen-Rührplatten mit 500 rpm magnetisch gerührt und im Wasserbad auf 25 °C oder 80 °C temperiert.

Zur Versuchsdurchführung waren je 20 mL der Toluol- und Wasserlösungen getrennt anzusetzen. Die Ester (und Alkohole sowie Carbonsäuren zur K_i -Messung) wurden mit $c_{\text{Ester,org},0}$ stets in der Toluol-Phase vorgelegt. Der Katalysator H-ZSM-5 wurde je nach Oberflächenmodifikation mit w_{Kat} (= Beladung bzgl. einer Phase) in der wässrigen oder Toluol-Phase vorgelegt. Vor dem Start von Fl./fl.-Verteilungs-, Gleichgewichts- oder Kinetikmessung wurde 1 mL jeder Phase abpipettiert und in GC-Ampullen überführt. Die Toluol-Phase wurde gaschromatografisch bzw. durch Karl-Fischer-Titration auf Wasserkonzentration analysiert.

Reaktion oder Extraktion wurden zur Zeit $t=0$ s durch Zugabe der Toluol- zur vortemperierten wässrigen Lösung gestartet. Nach definierten Zeiten wurden innerhalb von 30 s weitere Proben von je 1 mL aus den separierten Phasen bei ausgeschaltetem Rührer entnommen.

Tabelle D.4: Probennahmezeiten bei Untersuchung zweiphasiger Ester-Hydrolyse

Messreihe	Messzeiten t [s]
$K_{\text{MF, MeOH}}$	0, 30, 60, 600
$K_{\text{BuAc, BuOH, HAc, HexAc, HeOH}}$	0, 234000
Methylformiat-Gleichgewicht	0, 25800
Methylformiat-Kinetik	0, 60, 300, 600, 1800, 7200, 14400, 21600
BuAc-, HexAc-Gleichgewicht	0, 300000
BuAc-, HexAc-Hydrolyse	0, 7200, 18360, 28740, 43920, 62160, 75660, 93300, 122940, 296640

d) Messung der Wasser/Toluol-Verteilungskoeffizienten

Die Wasser/Toluol-Verteilungskoeffizienten von MF, MeOH, BuAc, BuOH, HAc, HexAc und HexOH werden durch gaschromatografische Analysen ermittelt. Die Löslichkeit von Wasser wird durch Karl-Fischer-Titration (KF Ti-Touch 915, Metrohm; mind. 4 Wiederholungen) ermittelt. Die Ameisensäure lässt sich über die Leitfähigkeit der wässrigen Phase detektieren. Die Versuche werden, wie in Anhang D c) beschrieben, durchgeführt. Der zeitliche Verlauf wurde durch mehrfache Probenahme aufgeklärt. Bei dem Methylformiatreaktionssystem ist die Extraktion nach wenigen Sekunden abgeschlossen. Bei den Komponenten der Butylacetat- und Hexylacetat-Hydrolyse ist die Extraktion langsamer, aber zur Zeit der Probenahme sicher im Gleichgewicht. Die Messwerte nach Erreichen des Gleichgewichtes wurden zur Berechnung des Mittelwertes herangezogen.

Aus den Messwerten $c_{i,org,0}$ und $c_{i,org}^*$ sowie den bekannten Start-Phasenvolumina $V_{org,0}$ und $V_{aq,0}$ wird die Konzentration in der wässrigen Phase (und daraus der Verteilungskoeffizient K_i) berechnet:

$$c_{aq,i} = \frac{n_{i,org,0} - n_{i,org}}{V_{aq}} = \frac{c_{i,org,0}V_{org,0} - c_{i,org}V_{org,0} \left(\frac{1 - \frac{c_{i,org,0} \cdot M_i}{\rho_i}}{1 - \frac{c_{i,org} \cdot M_i}{\rho_i}} \right)}{V_{org,0} + V_{aq,0} - V_{org,0} \left(\frac{1 - \frac{c_{i,org,0} \cdot M_i}{\rho_i}}{1 - \frac{c_{i,org} \cdot M_i}{\rho_i}} \right)} \quad (D.8)$$

Im Falle der Ameisensäure wird die Konzentration in der wässrigen Phase direkt durch die Leitfähigkeit ermittelt. Die Ameisensäure wird im Gegensatz zu den übrigen Stoffen in der wässrigen Phase vorgelegt und somit $c_{AS,aq,0}$ und $c_{AS,aq}^*$ gemessen. Unter Vernachlässigung der Volumenänderung folgt der Verteilungskoeffizient aus:

$$K_{AS} = \frac{c_{aq,0} - c_{aq}}{c_{aq}} \quad (D.9)$$

e) Experimentelle Bestimmung der Methylformiat-Hydrolyse-Kinetik

Im Fall der einphasigen, wässrigen Methylformiat-Hydrolyse wurde die Gleichgewichtskonstante $K_{\text{eq, aq}}$ ermittelt, indem die Methylformiat-Ameisensäure-Gemische (Tabelle D.5) angesetzt und über 48 Std. bei Raumtemperatur gerührt wurden. Die Leitfähigkeit wurde zum Start und nach der Einstellung des Gleichgewichtes gemessen (verifiziert durch wiederholte Messung nach 24 und 48 Std.). Die Zusammensetzung wurde entsprechend Anhang D a) berechnet.

Tabelle D.5: Einphasige Messung des Methylformiat-Hydrolyse-Gleichgewichtes

$c_{\text{AS, aq, 0}}$ [mol·L ⁻¹]	$c_{\text{MF, aq, 0}}$ [mol·L ⁻¹]	# Messansätze	$K_{\text{eq, aq}}$ [-]
0,1	0,5	4	0,0493
0,2	0,8	2	0,076
0,25	0,25	2	0,0344
0,5	0,2	1	0,052
0,1 - 0,5	0,2 - 0,8	9	0,058 ^{+/-0,022}

Die Parameter $k_{\text{hom, 0}}$, $k'_{\text{het, 0}}$, b_{MF} und E_A der einphasigen Methylformiat-Hydrolyse-Kinetik wurden wie folgt vermessen: Zur Bestimmung von $k_{\text{hom, 0}}$ wurde die Reaktion durch Online-Leitfähigkeitsmessung in zwei gerührten Methylformiat-Ameisensäure-Gemischen ($c_{\text{MF, aq, 0}} = 1;2$ und $c_{\text{AS, aq, 0}} = 0,108;0,442$ mol·L⁻¹) bei Raumtemperatur verfolgt. Die heterogen katalysierte Reaktion wurde analog in wässrigen H-ZSM-5-Suspensionen ($w_{\text{Kat}} = 1,0$ Gew.-%) mit $c_{\text{MF, aq, 0}} = 0,4; 0,5, 1,0; 1,6; 2,0; 4,0$ mol·L⁻¹ vermessen. Zur Bestimmung der Aktivierungsenergie E_A wurde die Reaktion mit $w_{\text{Kat}} = 1$ Gew.-% und $c_{\text{MF, aq, 0}} = 2,0$ mol·L⁻¹ bei $T = 296,32; 297,70; 297,75; 302,8$ K durchgeführt.

Zur Bestimmung der kinetischen Parameter $k_{\text{hom, 0}}$, $k'_{\text{het, 0}}$, b_{MF} und E_A wurde aus dem zeitlichen Leitfähigkeitsverlauf zunächst das Konzentrationsprofil $c_i(t)$ berechnet (Anhang D a)). Mit numerischer Differentiation (Zentrale Differenzen) wurde die Reaktionsgeschwindigkeit und daraus die Aktivierungsenergie E_A ermittelt. Um $k_{\text{hom, 0}}$, $k'_{\text{het, 0}}$ und b_{MF} anhand der Reaktionsgeschwindigkeiten und Fehlerquadratminimierung zu berechnen, wurden die Reaktionsgeschwindigkeiten zudem zu jedem Zeitschritt mit der ebenfalls online aufgezeichneten Temperatur auf $T_0 = 298,15$ K normiert. Die kinetischen Parameter der einphasigen Methylformiat-Hydrolyse dienten als Startwerte für die numerische Bestimmung von $K_{\text{eq, aq}}$ und $k'_{\text{het, 0}}$ in der zweiphasigen Wasser/Toluol-Methylformiat-Hydrolyse.

Die zweiphasigen Gleichgewichts- und reaktionskinetischen Parameter wurden in oben beschriebenen Rührflaschenexperimenten ermittelt.

$K_{\text{eq, aq}}$ wurde mit zwei Messreihen ermittelt, bei ($c_{\text{MF, org, 0}}/w_{\text{Kat}}$) von (1,0/5,0) und (5,0/10,0) (mol·L⁻¹/Gew.-%), indem die gaschromatografisch ermittelten Gleichgewichtskonzentrationen $c_{\text{MF, org}}^*$ zur Parameterschätzung im Zwei-Zellen-Methylformiat-Hydrolyse-Modell verwendet wurden. Als Modellparameter wurden die zuvor bestimmten K_i , $k_{\text{hom, 0}}$, $k'_{\text{het, 0}}$, b_{MF} , E_A der einphasigen Kinetik sowie k_{LS} und $k_{\text{L}a}$ verwendet.

Gegenüber dem in Kap. 6.1.2 vorgestellten Modell wird lediglich vereinfacht, dass die Wasserkonzentration in der vorgesättigten Toluol-Phase mit $c_{\text{H}_2\text{O,org}} = c_{\text{H}_2\text{O,org},0}$ konstant ist, wie durch Messungen bei $t = 300$ und 25800 s verifiziert.

Anschließend wurden die Ergebnisse zu $K_{\text{eq,aq}}$ verwendet, um die heterogene Geschwindigkeitskonstante $k_{\text{het},0}$ auf gleiche Weise mit den Messungen in Tabelle D.9 zu schätzen.

Tabelle D.6: Zwei-Zellen-Methylformiat-Hydrolyse: Modellparameter zur Schätzung von $K_{\text{eq,aq}}$

Messreihe	$c_{\text{MF,org},0}$ w_{Kat}	$1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 5 Gew.-%	$5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 10 Gew.-%
Messwerte	w_{Kat} [Gew.-%] $c_{\text{MF,org},0}$ [$\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$] T [K]	5,00 (aq.) 0,9219 (org.) 298,15	8,99 (aq.) 5,5832 (org.) 298,15
Kinetik-Parameter	$k_{\text{hom},0}$ [$\text{L}^2\cdot\text{mol}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$] $k'_{\text{het},0}$ [$\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$] b_{MF} [$\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}$] E_{A} [$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$] $K_{\text{s,aq}}$ [$\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$] $K_{\text{s,org}}$ [$\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$]	$4,08\cdot 10^{-5}$ $31,72\cdot 10^{-5}$ 0,3215 51,2 $1,698\cdot 10^{-4}$ 0	$4,08\cdot 10^{-5}$ $31,72\cdot 10^{-5}$ 0,3215 51,2 $1,698\cdot 10^{-4}$ 0
Verteilungskoeffizienten	K_{MF} [-] K_{MeOH} [-] K_{AS} [-] $K_{\text{H}_2\text{O}}$ [-]	1,395 0,00839 0,0267 0,0016	1,951 0,00839 0,0267 0,0018
Partikel Modellgeometrie	x_{p} [m] V_1 [m^3] $\varepsilon_{\text{org},1}$ [-] V_2 [m^3] \dot{V} [$\text{m}^3\cdot\text{s}^{-1}$] $\varepsilon_{\text{org},2}$ [-] k_{LS} [$\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$] k_{La} [s^{-1}]	$1,6\cdot 10^{-6}$ 0,75 0,6666 0,25 100 $1\cdot 10^{-8}$ $155,15\cdot 10^{-5}$ 0,152	$1,6\cdot 10^{-6}$ 0,75 0,6666 0,25 100 $1\cdot 10^{-8}$ $155,15\cdot 10^{-5}$ 0,152
Startwerte	$c_{\text{H}_2\text{O,aq},0}$ [$\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$] $c_{\text{MF,aq},0}$ [$\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$] $c_{\text{MeOH,aq},0}$ [$\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$] $c_{\text{AS,aq},0}$ [$\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$] $c_{\text{H}_2\text{O,org},0}$ [$\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$] $c_{\text{MF,org},0}$ [$\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$] $c_{\text{MeOH,org},0}$ [$\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$] $c_{\text{AS,org},0}$ [$\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$]	55,4 $1,0\cdot 10^{-8}$ 0,0 0,0 0,0888 0,9219 $1,0\cdot 10^{-8}$ $1,0\cdot 10^{-8}$	55,4 $1,0\cdot 10^{-8}$ 0,0 0,0 0,0888 5,5832 $1,0\cdot 10^{-8}$ $1,0\cdot 10^{-8}$
Fit-Wert	$K_{\text{eq,aq}}$ [-]	0,18223	0,49212

f) Pfpfenströmungs-Experimente zu Fl./fl.-Stofftransport & Hydrolyse

Die Untersuchungen zu Fl./fl.-Stofftransport und Methylformiat-Hydrolyse in der Suspensionspfropfenströmung wurden mit dem Aufbau aus Abbildung 3.12 b) durchgeführt. Im Unterschied zu den Fl./fe.-Stofftransportuntersuchungen wurde hier lediglich der 3-Wege gegen einen 2-Wege-T-Mischer mit 1,6 mm ID ersetzt und eine Temperierung auf 25 °C oder 80 °C mit einem Doppelmantel installiert. Die wässrige Phase wurde vertikal über den Suspensionszulauf und die Toluol-Phase über den horizontalen Zulauf 2 zugeführt. Die Verweilzeitkapillaren unterschiedlicher Längen (1,6 mm ID, FEP) waren horizontal ausgerichtet. Der C⁴D-Sensor wurde wie zuvor am Kapillaraustritt angeschlossen (Kap. 5.1.2). Der Austritt entspricht gleichzeitig dem Ende der Heizstrecke.

Zur Untersuchung des Fl./fl.-Stofftransportes durch Extraktion von Methylformiat wurde zunächst die C⁴D-Leitfähigkeitsmessung vor jeder Versuchsreihe kalibriert. Dazu wurden wässrige Ameisensäurelösungen von $c_{AS,aq} = 0,0; 10; 20; 31$ und $43,2 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ angesetzt und die Leitfähigkeit mit dem Elektrodenmessgerät kontrolliert (SymPHony SB 90M5, VWR). Anschließend wurden zwei Spritzenpumpen mit Toluol und den jeweiligen wässrigen Lösungen befüllt, die Wasser/Toluol-Pfpfenströmung mit den Parametern $u_{Pfpfen} = 1,0$ oder $2,5 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$ und $\Lambda = 0,5 [-]$ eingestellt. Nachdem sich ein stationärer Strömungszustand eingestellt hat, wurde die Leitfähigkeit am C⁴D-Sensor über 30 s aufgezeichnet und ausgewertet (Kap. 5.1.2).

Zur anschließenden Messung der Extraktion von Methylformiat wurde eine Spritzenpumpe mit methylformiathaltiger Toluollösung ($c_{MF,org,0} = 1,0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) und die zweite Spritzenpumpe mit wässriger Ameisensäurelösung ($c_{AS,aq} = 30 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$) befüllt und die Pfpfenströmung mit $\Lambda = 0,5 [-]$ und $u_{Pfpfen} = 1,0$ oder $2,5 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$ und $T = 25 \text{ °C}$ gestartet. Die Senkung der Leitfähigkeit durch Extraktion von Methylformiat wurde durch Variation der Kapillarlänge nach Verweilzeiten $\tau = 3; 5; 10; 20; 40$ und 80 s ($1,0 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$) bzw. $1,2; 2; 4; 8; 32 \text{ s}$ ermittelt. Bei diesen Messungen wurden geringe Ameisensäure- und Methylformiat-Konzentrationen gewählt, um die Volumenänderung durch Extraktion von Methylformiat auf $\leq 2 \text{ Vol.}\%$ je Phase zu begrenzen und die autokatalytische Reaktion bei Verweilzeiten von $\leq 80 \text{ s}$ vernachlässigbar gering zu halten.

Die Untersuchung der Methylformiat-Hydrolyse in der Wasser/Toluol-Pfpfenströmung mit H-ZSM-5_(aq.) wurde unter Variation von $c_{MF,org,0}$, w_{Kat} und u_{Pfpfen} bei Raumtemperatur durchgeführt (diese Parameter wurden messtechnisch kontrolliert und in der Simulation berücksichtigt). Die Messreihen sind in Tabelle D.8 angegeben.

Wie zuvor wurde zunächst die C⁴D-Leitfähigkeitsmessung mit Ameisensäurelösungen kalibriert ($c_{AS,aq} = 0; 2,2; 4,8; 9,9; 20,7; 31,4 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$). Anschließend wurde eine wässrige Suspension des präparierten hydrophilen H-ZSM-5_(aq.)-Katalysators mit in der Suspensionsvorlage angesetzt, $w_{Kat} = 1; 5; 10 \text{ Gew.}\%$ (zur Katalysatorpräparation s. Anhang B c)). Die Toluol-Phase mit $c_{MF,org,0} = 1,0$ oder $5,0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ wurde aus einer Spritzenpumpe und die H-ZSM-5_(aq.)-Suspension aus der Vorlage gefördert der Reaktionsfortschritt in Pfpfenströmungen mit $\Lambda = 0,5 [-]$ und $u_{Pfpfen} = 1,0$ oder $2,5 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$ wie zuvor bei 3 bis 5 verschiedenen Verweilzeiten von 16 - 500 s durch Leitfähigkeitsmessung ermittelt. Die tatsächliche Katalysatorbeladung w_{Kat} wurde zu jeder Messreihe gravimetrisch ermittelt (Anhang B e)) und dabei die Volumenänderung je Phase durch Extraktion und Reaktion von

2 Vol.-% bzw. 11 Vol.-% bei K_{MF} ($c_{MF,org,0} = 1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) = 1,395 bzw. K_{MF} ($5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) = 1,951 berücksichtigt.

Die Messungen zur Methylformiat-Hydrolyse mit H-ZSM-5_(aq.)- oder OTS-H-ZSM-5_(org.)-Katalysator wurden mit der Doppelmantelbeheizung bei 80 °C durchgeführt. Um zu verhindern, dass die leicht flüchtige Komponente Methylformiat ausdampft, wurde der Gegendruck mit einer Verlängerung der 0,75 mm ID PTFE-Sensorkapillare auf eine Gesamtlänge von 250 cm erhöht.

Die Kalibrierung erfolgte wie zuvor, jedoch bei 80 °C, so dass die zuvor gemessene Leitfähigkeit der Ameisensäurelösung $\kappa_{25\text{ °C}}$ und $U_{80\text{ °C}}$ [V] zugeordnet wurden. Beim Untersuchen der Reaktion konnte dann aus der gemessenen Spannung $U_{80\text{ °C}}$ wiederum $\kappa_{25\text{ °C}}$ bestimmt werden. Da $U_{80\text{ °C}}$ bei der Kalibrierung unabhängig $u_{P\text{pfropfen}}$ und deutlich größer als der äquivalente Wert $U_{25\text{ °C}}$ lag, erscheinen Wärmeverluste auf der unbeheizten Sensorstrecke von $\tau = 0,16 - 0,40 \text{ s}$ vernachlässigbar. Nach der Kalibrierung wurden entweder

- i. Methylformiathaltige Toluollösungen ($c_{MF,org,0} = 0,5$ oder $1,0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) und wässrige H-ZSM-5_(aq.)-Suspensionen ($w_{Kat} = 5$ oder 10 Gew.-%) oder
- ii. Methylformiat- und OTS-H-ZSM-5_(org.)-haltige Toluollösungen ($c_{MF,org,0} = 0,5$ oder $1,0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $w_{Kat} = 5$ oder 10 Gew.-%) und eine reine Wasser-Phase

angesetzt. Beide Lösungen wurden mit Spritzenpumpen gefördert. Die Wasser/Toluol-Pfropfenströmung wurde mit $u_{P\text{pfropfen}} = 2,5$ oder $4,5 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$ und $\Lambda = 0,37$ [-] eingestellt. Der Reaktionsfortschritt wurde nach mindestens fünf Verweilzeiten von 4 - 32 s durch Leitfähigkeitsmessung ermittelt. Auch hier wurde w_{Kat} gravimetrisch kontrolliert.

g) Bestimmung des Fl./fl.-Stofftransportes in der Pfropfenströmung

Aus den experimentellen Leitfähigkeitsmessdaten wurde zunächst die Methylformiat-Konzentration in der wässrigen Phase berechnet (Anhang D a)). Damit konnte der Fl./fl.-Stofftransportkoeffizient $k_{L,a}$ durch numerische Parameterschätzung und mit Hilfe des folgenden Modells ermittelt werden, das von F. Neemann in *gPROMS*[®] 3.5.3 implementiert wurde²⁰³. Das Modell berücksichtigt die Extraktion von Methylformiat mit dem konzentrationsabhängigen Verteilungskoeffizienten K_{MF} sowie die Volumenbilanz.

Tabelle D.7: Numerisches Modell und Parameter zur $k_{L,a}$ -Schätzung

Fl./fl.-Transport		$r_{Extr, MF} = k_L a \left(\frac{c_{MF, org}}{K_{MF}} - c_{MF, aq} \right)$	(D.10)
Komponentenbilanz		$\frac{dc_{MF, aq}}{dt} = \frac{r_{extr, MF}}{\epsilon_{aq}} - \frac{c_{MF, aq}}{\epsilon_{aq}} \frac{d\epsilon_{aq}}{dt} - \frac{dc_{H_2O, aq}}{dt} = \frac{c_{H_2O, aq}}{\epsilon_{aq}} \frac{d\epsilon_{aq}}{dt}$	(D.11)
Phasenvolumenbilanz		$\frac{d\epsilon_{aq}}{dt} = - \frac{d\epsilon_{org}}{dt} \quad \frac{d\epsilon_{org}}{dt} = -r_{Extr, MF} \cdot M_{MF} \cdot \rho_{MF}$	(D.12)
Messreihe	$c_{MF, org, 0}$ $u_{Ppropfen}$	$1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ $1,0 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$	$1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ $2,5 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$
Messwerte	$c_{MF, org, 0} [\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}]$	1,0 (org.)	1,0 (org.)
Verteilungskoeffizienten	$K_{MF} [-]$	1,395	1,395
Startwerte	$\epsilon_{org} [-]$	0,5	0,5
	$c_{H_2O, aq, 0} [\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}]$	55,4	55,4
	$c_{MF, aq, 0} [\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}]$	0,0	0,0
	$c_{H_2O, org, 0} [\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}]$	0,0	0,0
Fit-Wert	$k_{L,a} [\text{s}^{-1}]$	0,107	0,152

h) Simulation der Methylformiat-Hydrolyse in der Pfropfenströmung

Zur Simulation der Methylformiat-Hydrolyse in der Suspensionspfropfenströmung wurden die Modellparameter in Tabelle D.8 verwendet. Dazu zählen insbesondere die Messwerte w_{Kat} und T , $k_{hom, 0}$, b_{MF} , E_A aus einphasigen Kinetikmessungen, die konzentrationsabhängigen Werte für K_i , $K_{eq, aq}$ und $k'_{het, 0}$ aus den Wasser/Toluol-Messungen, $k_{L,a}$ als Funktion von $u_{Ppropfen}$ und k_{LS} und \dot{V} aus den Fl./fe.-Stofftransportmessungen.

Tabelle D.8: Modellparameter für die Methylformiat-Hydrolyse in der Suspensionspfropfenströmung

Messreihe	$C_{MF,org,0}$	1 mol·L ⁻¹	1 mol·L ⁻¹	1 mol·L ⁻¹	1 mol·L ⁻¹	5 mol·L ⁻¹	5 mol·L ⁻¹
	w_{Kat}	5 Gew.-%	5 Gew.-%	1 Gew.-%	10 Gew.-%	5 Gew.-%	10 Gew.-%
	$U_{P\text{ropfen}}$	1,0 cm·s ⁻¹	2,5 cm·s ⁻¹	1,0 cm·s ⁻¹	1,0 cm·s ⁻¹	1,0 cm·s ⁻¹	1,0 cm·s ⁻¹
Messwerte	w_{Kat} [Gew.-%]	5,02 (aq.)	5,02 (aq.)	0,81 (aq.)	10,16 (aq.)	4,04 (aq.)	8,39 (aq.)
	$C_{MF,org,0}$ [mol·L ⁻¹]	1,0 (org.)	1,0 (org.)	1,0 (org.)	1,0 (org.)	5,0 (org.)	5,0 (org.)
	T [K]	296,65	296,65	296,65	296,65	301,15	297,65
Kinetik-Parameter	$k_{hom,0}$ [L ² ·mol ⁻² ·s ⁻¹]	4,08·10 ⁻⁵					
	$k'_{het,0}$ [L·mol ⁻¹ ·s ⁻¹]	2,813·10 ⁻⁴	2,813·10 ⁻⁴	2,813·10 ⁻⁴	2,813·10 ⁻⁴	3,578·10 ⁻⁴	3,578·10 ⁻⁴
	b_{MF} [L·mol ⁻¹]	0,3215	0,3215	0,3215	0,3215	0,3215	0,3215
	E_A [kJ·mol ⁻¹]	51,2	51,2	51,2	51,2	51,2	51,2
	$K_{eq,aq}$ [-]	0,18223	0,18223	0,18223	0,18223	0,49212	0,49212
	$K_{S,aq}$ [mol·L ⁻¹]	1,698·10 ⁻⁴					
	$K_{S,org}$ [mol·L ⁻¹]	0	0	0	0	0	0
Verteilungs-koeffizienten	K_{MF} [-]	1,395	1,395	1,395	1,395	1,951	1,951
	K_{MeOH} [-]	0,00839	0,00839	0,00839	0,00839	0,00839	0,00839
	K_{AS} [-]	0,0267	0,0267	0,0267	0,0267	0,0267	0,0267
	K_{H_2O} [-]	0,0016	0,0016	0,0016	0,0016	0,0018	0,0018
Partikel Modell-geometrie	x_p [m]	1,6·10 ⁻⁶					
	V_1 [m ³]	0,75	0,75	0,75	0,75	0,75	0,75
	$\epsilon_{org,1}$ [-]	0,6666	0,6666	0,6666	0,6666	0,6666	0,6666
	V_2 [m ³]	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25
	\dot{V} [m ³ ·s ⁻¹]	0,145	0,145	0,145	0,145	0,145	0,145
	$\epsilon_{org,2}$ [-]	1·10 ⁻⁸					
	k_{LS} [m·s ⁻¹]	155,15·10 ⁻⁵					
	k_{La} [s ⁻¹]	0,107	0,152	0,107	0,107	0,107	0,107
Startwerte	$C_{H_2O,aq,0}$ [mol·L ⁻¹]	55,4	55,4	55,4	55,4	55,4	55,4
	$C_{MF,aq,0}$ [mol·L ⁻¹]	1,0·10 ⁻⁸					
	$C_{MeOH,aq,0}$ [mol·L ⁻¹]	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
	$C_{AS,aq,0}$ [mol·L ⁻¹]	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
	$C_{H_2O,org,0}$ [mol·L ⁻¹]	0,0888	0,0888	0,0888	0,0888	0,10146	0,10146
	$C_{MF,org,0}$ [mol·L ⁻¹]	1,0	1,0	1,0	1,0	5,0	5,0
	$C_{MeOH,org,0}$ [mol·L ⁻¹]	1,0·10 ⁻⁸					
	$C_{AS,org,0}$ [mol·L ⁻¹]	1,0·10 ⁻⁸					

Analog wurde die Methylformiat-Hydrolyse bei 80 °C mit $T = 353,15$ K, $w_{Kat} = 3,35$ Gew.-% simuliert. Hier wurden die Parameter K_S , $K_{eq,aq}$, K_i , \dot{V} , k_{LS} , k_{La} aus den Messungen bei 25 °C übertragen.

Die Simulation verlief zweistufig. Zunächst wurde der Reaktionsverlauf bis zur Zuleitung in den beheizten Abschnitt und zur Aufheizung auf 80 °C bei 25 °C simuliert. Die Verweilzeit in diesem Abschnitt setzt sich aus der Verweilzeit in der 35 mm langen Zuleitung und der Aufheizzeit zusammen. Die Aufheizzeit wurde folgendermaßen zu 2,59 s ermittelt: Die Abkühlzeit wurde als näherungsweise gleich angenommen und durch Abkühlen ausgegasteten Methylformiats ohne die Gegendruck-Kapillare (0,75 mm PTFE-Kapillare, 250 cm Länge, Anhang D f)) identifiziert. Dazu wurde die Kontraktion der Gasblasen am Beheizungsaustritt in der 1,6 mm Kapillare durch CCD-Kameraaufnahmen zeitlich verfolgt. Nach durchschnittlich 2,59 s war die Kontraktion abgeschlossen. Die Simulationsergebnisse aller Konzentrationen und Volumenanteile wurden anschließend als Startwert für die Simulation mit $T = 353,15$ K verwendet.

i) Simulation der Methylformiat-, Butylacetat- und Hexylacetat-Hydrolysen mit modifiziertem Katalysator

Die experimentelle Durchführung zur Untersuchung von Methylformiat-, Butylacetat- und Hexylacetat-Hydrolyse mit hydrophilem, hydrophobem und grenzflächenaktivem H-ZSM-5-Katalysator in der Rührflasche ist in Anhang D c) beschrieben.

Die quantitative Charakterisierung der Methylformiat-Hydrolyse mit hydrophilem, hydrophobem und grenzflächenaktivem Katalysator war analog zu dem in Anhang D e). Wie für den hydrophilen H-ZSM-5-Katalysator, wurde $k'_{\text{het},0}$ auch für die Hydrolyse mit modifiziertem Katalysator durch numerischen Fit an den experimentellen Konzentrationsverlauf bestimmt.

Im Fall der Butylacetat und Hexylacetat-Hydrolysen musste zudem vorher noch die Gleichgewichtskonstante $K_{\text{eq,aq}}$ analog zum Vorgehen bei Methylformiat ermittelt werden. Anschließend wurden die kinetischen Rührflaschenexperimente zur Parameterschätzung von $k'_{\text{het},0}$ mit dem Zwei-Zellen-Hydrolyse-Modell genutzt.

Dazu wurden die Parameter aus Tabelle D.10 und Tabelle D.11 verwendet. Da einige Parameter allerdings von der MF-Hydrolyse übertragen wurden (E_A , K_S) ist ein Vergleich der verschiedenen Esterhydrolysen nur eingeschränkt möglich. Außerdem wird $k'_{\text{het},0}$ für den jeweiligen Ester nur bei einer Konzentration unter der Annahme $b_{\text{MF}} = 0$ ermittelt und die Konzentrationsabhängigkeit des kinetischen Faktors im Langmuir-Hinshelwood-Ansatz somit vernachlässigt. $k'_{\text{het},0}$ kann also nur bei den Messreihen gleichen Esters und gleicher Konzentration, aber unterschiedlicher Katalysatormodifikation verglichen werden.

Gegenüber dem in Kap. 6.1.2 vorgestellten Modell wird wiederum vereinfacht, dass die Wasserkonzentration in der vorgesättigten Toluol-Phase mit $c_{\text{H}_2\text{O,org}} = c_{\text{H}_2\text{O,org},0}$ konstant ist.

Tabelle D.9: Parameter zur Simulation der Methylformiathydrolyse bei Katalysatormodifikation

Partikel-Phasenverhalten		Hydrophil	Hydrophil	Hydrophob	Grenzflächenaktiv
Messwerte	w_{Kat} [Gew.-%]	4,75 (aq.)	9,50 (aq.)	4,69 (org.)	4,72 (org.)
	$c_{\text{MF,org,0}}$ [mol·L ⁻¹]	0,9107 (org.)	5,7001 (org.)	0,9338 (org.)	1,0203 (org.)
	T [K]	298,15	298,15	298,15	298,15
Kinetik-Parameter	$k_{\text{hom,0}}$ [L ² ·mol ⁻² ·s ⁻¹]	4,08·10 ⁻⁵	4,08·10 ⁻⁵	4,08·10 ⁻⁵	4,08·10 ⁻⁵
	b_{MF} [L·mol ⁻¹]	0,3215	0,3215	0,3215	0,3215
	E_{A} [kJ·mol ⁻¹]	51,2	51,2	51,2	51,2
	$K_{\text{eq,aq}}$ [-]	0,18223	0,49212	0,18223	0,18223
	$K_{\text{s,aq}}$ [mol·L ⁻¹]	1,698·10 ⁻⁴	1,698·10 ⁻⁴	1,698·10 ⁻⁴	1,698·10 ⁻⁴
	$K_{\text{s,org}}$ [mol·L ⁻¹]	0	0	0	0
Verteilungs-koeffizienten	K_{MF} [-]	1,395	1,951	1,395	1,395
	K_{MeOH} [-]	0,00839	0,00839	0,00839	0,00839
	K_{AS} [-]	0,0267	0,0267	0,0267	0,0267
	$K_{\text{H}_2\text{O}}$ [-]	0,0016	0,0016	0,0016	0,0016
Partikel Modell-geometrie	x_{p} [m]	1,6·10 ⁻⁶	1,6·10 ⁻⁶	1,6·10 ⁻⁶	1,6·10 ⁻⁶
	V_1 [m ³]	0,75	0,75	0,75	0,75
	$\epsilon_{\text{org,1}}$ [-]	0,6666	0,6666	0,6666	0,6666
	V_2 [m ³]	0,25	0,25	0,25	0,25
	\dot{V} [m ³ ·s ⁻¹]	100	100	100	100
	$\epsilon_{\text{org,2}}$ [-]	1·10 ⁻⁸	1·10 ⁻⁸	1·10 ⁻⁸	1·10 ⁻⁸
	k_{LS} [m·s ⁻¹]	155,15·10 ⁻⁵	155,15·10 ⁻⁵	155,15·10 ⁻⁵	155,15·10 ⁻⁵
	k_{La} [s ⁻¹]	0,152	0,152	0,152	0,152
Startwerte	$c_{\text{H}_2\text{O,aq,0}}$ [mol·L ⁻¹]	55,4	55,4	55,4	55,4
	$c_{\text{MF,aq,0}}$ [mol·L ⁻¹]	1,0·10 ⁻⁸	1,0·10 ⁻⁸	1,0·10 ⁻⁸	1,0·10 ⁻⁸
	$c_{\text{MeOH,aq,0}}$ [mol·L ⁻¹]	0,0	0,0	0,0	0,0
	$c_{\text{AS,aq,0}}$ [mol·L ⁻¹]	0,0	0,0	0,0	0,0
	$c_{\text{H}_2\text{O,org,0}}$ [mol·L ⁻¹]	0,0888	0,1015	0,0888	0,0888
	$c_{\text{MF,org,0}}$ [mol·L ⁻¹]	0,9107	5,7001	0,9338	1,0203
	$c_{\text{MeOH,org,0}}$ [mol·L ⁻¹]	1,0·10 ⁻⁸	1,0·10 ⁻⁸	1,0·10 ⁻⁸	1,0·10 ⁻⁸
	$c_{\text{AS,org,0}}$ [mol·L ⁻¹]	1,0·10 ⁻⁸	1,0·10 ⁻⁸	1,0·10 ⁻⁸	1,0·10 ⁻⁸
Fit-Werte	$k'_{\text{het,0}}$ [L·mol⁻¹·s⁻¹]	2,813·10⁻⁴	3,578·10⁻⁴	0,1436	0,1231

Tabelle D.10: Parameter zur Bestimmung von $K_{eq,aq}$ und $k_{het,0}$ der Butylacetat-Hydrolyse

Partikel-Phasenverhalten		GG (hydrophil)	Hydrophil	Hydrophob	Grenzflächenaktiv
Messwerte	W_{Kat} [Gew.-%]	5,00 (aq.)	4,99 (aq.)	5,07 (org.)	4,82 (org.)
	$C_{MF,org,0}$ [mol·L ⁻¹]	0,8598 (org.)	0,8621 (org.)	0,8548 (org.)	0,8634 (org.)
	T [K]	298,15	298,15	298,15	298,15
Kinetik-Parameter	$k_{hom,0}$ [L ² ·mol ⁻² ·s ⁻¹]	0	0	0	0
	$k_{het,0}$ [L·mol ⁻¹ ·s ⁻¹]	3,473·10 ⁻²	Fit (s.u.)	Fit (s.u.)	Fit (s.u.)
	b_{MF} [L·mol ⁻¹]	0	0	0	0
	E_A [kJ·mol ⁻¹]	51,2	51,2	51,2	51,2
	$K_{eq,aq}$ [-]	Fit (s.u.)	0,60899	0,60899	0,60899
	$K_{s,aq}$ [mol·L ⁻¹]	1,698·10 ⁻⁴	1,698·10 ⁻⁴	1,698·10 ⁻⁴	1,698·10 ⁻⁴
	$K_{s,org}$ [mol·L ⁻¹]	1,698·10 ⁻⁴	1,698·10 ⁻⁴	1,698·10 ⁻⁴	1,698·10 ⁻⁴
Verteilungskoeffizienten	K_{BuAc} [-]	313,49	313,49	313,49	313,49
	K_{BuOH} [-]	2,37	2,37	2,37	2,37
	K_{HAc} [-]	0,0116	0,0116	0,0116	0,0116
	K_{H_2O} [-]	0,0019	0,0019	0,0019	0,0019
Partikel Modell-geometrie	x_p [m]	1,6·10 ⁻⁶	1,6·10 ⁻⁶	1,6·10 ⁻⁶	1,6·10 ⁻⁶
	V_1 [m ³]	0,75	0,75	0,75	0,75
	$\epsilon_{org,1}$ [-]	0,6666	0,6666	0,6666	0,6666
	V_2 [m ³]	0,25	0,25	0,25	0,25
	\dot{V} [m ³ ·s ⁻¹]	100	100	100	100
	$\epsilon_{org,2}$ [-]	1·10 ⁻⁸	1·10 ⁻⁸	1·10 ⁻⁸	1·10 ⁻⁸
	k_{LS} [m·s ⁻¹]	10·10 ⁻⁵	10·10 ⁻⁵	10·10 ⁻⁵	10·10 ⁻⁵
	$k_{L,a}$ [s ⁻¹]	0,107	0,107	0,107	0,107
Startwerte	$C_{H_2O, aq, 0}$ [mol·L ⁻¹]	55,4	55,4	55,4	55,4
	$C_{BuAc, aq, 0}$ [mol·L ⁻¹]	1,0·10 ⁻⁸	1,0·10 ⁻⁸	1,0·10 ⁻⁸	1,0·10 ⁻⁸
	$C_{BuOH, aq, 0}$ [mol·L ⁻¹]	0,0	0,0	0,0	0,0
	$C_{HAc, aq, 0}$ [mol·L ⁻¹]	0,0	0,0	0,0	0,0
	$C_{H_2O, org, 0}$ [mol·L ⁻¹]	0,0888	0,0888	0,0888	0,0888
	$C_{BuAc, org, 0}$ [mol·L ⁻¹]	0,8598	0,8621	0,8548	0,8634
	$C_{BuOH, org, 0}$ [mol·L ⁻¹]	1,0·10 ⁻⁸	1,0·10 ⁻⁸	1,0·10 ⁻⁸	1,0·10 ⁻⁸
	$C_{HAc, org, 0}$ [mol·L ⁻¹]	1,0·10 ⁻⁸	1,0·10 ⁻⁸	1,0·10 ⁻⁸	1,0·10 ⁻⁸
Fit-Wert	$K_{eq, aq}$ [-]	0,60899	(s.o.)	(s.o.)	(s.o.)
	$k_{het, 0}$ [L·mol ⁻¹ ·s ⁻¹]	(s.o.)	2,01·10⁻⁴	2,23·10⁻⁴	2,78·10⁻⁴

Tabelle D.11: Parameter zur Bestimmung von $K_{\text{eq,aq}}$ und $k_{\text{het},0}$ der Hexylacetat-Hydrolyse

Partikel-Phasenverhalten		GG (hydrophil)	Hydrophil	Hydrophob	Grenzflächenaktiv
Messwerte	W_{Kat} [Gew.-%]	5,01 (aq.)	4,96 (aq.)	4,90 (org.)	4,95 (org.)
	$C_{\text{MF,org},0}$ [mol·L ⁻¹]	0,5598	0,5561 (org.)	0,5334 (org.)	0,5561 (org.)
	T [K]	298,15	298,15	298,15	298,15
Kinetik-Parameter	$k_{\text{hom},0}$ [L ² ·mol ⁻² ·s ⁻¹]	0	0	0	0
	$k_{\text{het},0}$ [L·mol ⁻¹ ·s ⁻¹]	$3,473 \cdot 10^{-2}$	Fit (s.u.)	Fit (s.u.)	Fit (s.u.)
	b_{MF} [L·mol ⁻¹]	0	0	0	0
	E_A [kJ·mol ⁻¹]	51,2	51,2	51,2	51,2
	$K_{\text{eq,aq}}$ [-]	Fit (s.u.)	0,03301	0,03301	0,03301
	$K_{\text{s,aq}}$ [mol·L ⁻¹]	$1,698 \cdot 10^{-4}$	$1,698 \cdot 10^{-4}$	$1,698 \cdot 10^{-4}$	$1,698 \cdot 10^{-4}$
	$K_{\text{s,org}}$ [mol·L ⁻¹]	$1,698 \cdot 10^{-4}$	$1,698 \cdot 10^{-4}$	$1,698 \cdot 10^{-4}$	$1,698 \cdot 10^{-4}$
Verteilungs-koeffizienten	K_{HexAc} [-]	494,81	494,81	494,81	494,81
	K_{HeOH} [-]	60,20	60,20	60,20	60,20
	K_{HAc} [-]	0,0116	0,0116	0,0116	0,0116
	$K_{\text{H}_2\text{O}}$ [-]	0,0023	0,0023	0,0023	0,0023
Partikel Modell-geometrie	x_p [m]	$1,6 \cdot 10^{-6}$	$1,6 \cdot 10^{-6}$	$1,6 \cdot 10^{-6}$	$1,6 \cdot 10^{-6}$
	V_1 [m ³]	0,75	0,75	0,75	0,75
	$\epsilon_{\text{org},1}$ [-]	0,6666	0,6666	0,6666	0,6666
	V_2 [m ³]	0,25	0,25	0,25	0,25
	\dot{V} [m ³ ·s ⁻¹]	100	100	100	100
	$\epsilon_{\text{org},2}$ [-]	$1 \cdot 10^{-8}$	$1 \cdot 10^{-8}$	$1 \cdot 10^{-8}$	$1 \cdot 10^{-8}$
	k_{LS} [m·s ⁻¹]	$10 \cdot 10^{-5}$	$10 \cdot 10^{-5}$	$10 \cdot 10^{-5}$	$10 \cdot 10^{-5}$
	k_{La} [s ⁻¹]	0,107	0,107	0,107	0,107
Startwerte	$C_{\text{H}_2\text{O, aq},0}$ [mol·L ⁻¹]	55,4	55,4	55,4	55,4
	$C_{\text{HexAc, aq},0}$ [mol·L ⁻¹]	$1,0 \cdot 10^{-8}$	$1,0 \cdot 10^{-8}$	$1,0 \cdot 10^{-8}$	$1,0 \cdot 10^{-8}$
	$C_{\text{HeOH, aq},0}$ [mol·L ⁻¹]	0,0	0,0	0,0	0,0
	$C_{\text{HAc, aq},0}$ [mol·L ⁻¹]	0,0	0,0	0,0	0,0
	$C_{\text{H}_2\text{O, org},0}$ [mol·L ⁻¹]	0,1284	0,1284	0,1284	0,1284
	$C_{\text{HexAc, org},0}$ [mol·L ⁻¹]	0,5598	0,5561	0,5334	0,5561
	$C_{\text{HeOH, org},0}$ [mol·L ⁻¹]	$1,0 \cdot 10^{-8}$	$1,0 \cdot 10^{-8}$	$1,0 \cdot 10^{-8}$	$1,0 \cdot 10^{-8}$
	$C_{\text{HAc, org},0}$ [mol·L ⁻¹]	$1,0 \cdot 10^{-8}$	$1,0 \cdot 10^{-8}$	$1,0 \cdot 10^{-8}$	$1,0 \cdot 10^{-8}$
Fit-Wert	$K_{\text{eq, aq}}$ [-]	0,03301	(s.o.)	(s.o.)	(s.o.)
	$k_{\text{het},0}$ [L·mol ⁻¹ ·s ⁻¹]	(s.o.)	$2,06 \cdot 10^{-4}$	$1,74 \cdot 10^{-4}$	$1,68 \cdot 10^{-4}$

Curriculum Vitae – Frederik Scheiff

Persönliche Daten

Geburtsdatum 24.07.1985
Geburtsort Düren/Deutschland
Nationalität Deutsch

Schulischer Werdegang

08/1996 - 06/2005 Städtisches Rurtal-Gymnasium, Düren
25. Juni 2005 Abschluss: Abitur

Studium

10/2005 - 11/2010 Diplom-Studium Chemieingenieurwesen, TU Dortmund
10/2009 - 01/2010 „*Fluiddynamische Untersuchung eines Methanisierungsreaktors zur CO-Feinreinigung*“ (Studienarbeit), Lehrstuhl Thermodynamik, Fakultät Bio- und Chemieingenieurwesen, TU Dortmund
01/2010 - 04/2010 „*Experimental investigation on the characteristics of two-phase flow in microcapillary films*“ (Studienarbeit), Polymer Fluids Group, Department of Chemical Engineering & Biotechnology, University Cambridge (UK)
05/2010 - 11/2010 „*Thermodynamische Optimierung des Dampfkraftprozesses in einem Erdgas-Kombi-Kraftwerk am Beispiel des Kraftwerks Emsland*“ (Diplomarbeit), RWE Power AG, Kraftwerk Emsland
18. November 2010 Erlangung des Grades Dipl.-Ing., Fakultät Bio- und Chemieingenieurwesen, TU Dortmund

Praktika

08/2005 - 09/2005 Ausbildungsstätte Gustorf, RWE Power AG
08/2006 - 09/2006 Fortuna Nord, RWE Power AG,
06/2007 - 12/2009 Wissenschaftliche Hilfskraft, Lehrstuhl Umwelttechnik, Fakultät Bio- und Chemieingenieurwesen, TU Dortmund
08/2009 - 10/2009 MDI-Anlage, Werk Stade, DOW Chemical

Promotion

01/2011 - 03/2014 Wissenschaftlicher Mitarbeiter, Lehrstuhl für Chemische Verfahrenstechnik, Fakultät Bio- und Chemieingenieurwesen, TU Dortmund

Beruf

seit 04/2014 Entwicklungsingenieur, Hochtemperatur-Reaktionstechnik
BASF SE, Ludwigshafen

Engagement und Auszeichnungen

10. Oktober 2008 DOW Chemical-Preis
10/2008 - 11/2010 Stipendium der Power-Engineers-Studienförderung, RWE Power AG
03/2009 - 11/2010 Stipendium der Studienstiftung des deutschen Volkes
07. Oktober 2011 Bayer Technology Services-Preis
04/2011 - 03/2014 Vertreter der Promovierenden in der Kommission „*Qualitätsverbesserungsmittel*“ der Fakultät Bio- und Chemieingenieurwesen, TU Dortmund
07/2012 - 07/2014 Promotionsstipendium der Studienstiftung des deutschen Volkes

Mannheim, 08.08.2015

